



Doctoral Thesis

Development of novel borate-based positive electrode materials for rechargeable lithium batteries

Author(s):

Afyon, Semih

Publication Date:

2013

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009917438> →

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. 21158

**Development of Novel Borate-Based Positive Electrode Materials for
Rechargeable Lithium Batteries**

A dissertation submitted to the

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Semih Afyon

M.Sc. Materials Science and Engineering, Koç University Istanbul

born on 11.11.1982

Turkish Citizen

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Reinhard Nesper, examiner

Prof. Dr. Maksym Kovalenko, co-examiner

2013

Abstract

The inevitable depletion of fossil fuels requires the generation of sustainable and clean energy from renewable sources. Due to the time-dependent occurrence of renewable energy sources, effective storage mechanisms have to be developed for large scale grid as well as for portable applications. As a way of energy storage, Li-ion batteries dominate the portable electronics market and full electric vehicles powered by Li-ion batteries have also become available in recent years. However, current cathode materials are still not capable enough to provide the high energy density demand required for the large scale implementation of rechargeable lithium batteries as energy storage mediums. The present work introduces novel positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. Redox-active compounds, in which borate linking groups are supposed to induce a flexible linking of the former, are mainly investigated. If a safe and stable cycling is established, a number of the presented materials are projected to be possible candidates for next-generation rechargeable lithium batteries.

Nano h-LiMnBO₃ with an average particle size of ~ 20 nm has been synthesized by a sol-gel method for the first time. The nanoscopic material is obtained at temperatures of 350 °C and below, whereas the higher temperature synthesis above 500 °C results in the microcrystalline phases that have poorer electrochemical performance. In situ carbon coating of LiMnBO₃ particles by carbonization of propionic acid right during the synthesis of nano h-LiMnBO₃ (4.2 wt-% carbon) provides a conducting surface. Carbon particles partially cover the surfaces of nanorods and disperse among nano-crystallites enhancing the electronic transport in the electrode material. The sol-gel synthesized nano h-LiMnBO₃ yields a first discharge capacity of 136 mAh/g within a window of 4.7 – 1.7 V at C/20 rate. This is considerably higher than previously reported. Further improvements of the system are realized by preparing a composite electrode of

nano h-LiMnBO₃ with reduced graphite oxide (RGO) that delivers a high first discharge capacity of 145 mAh/g at C/20 rate and retaining a discharge capacity of 111 mAh/g at the 10th cycle. Similarly, nano-crystallites of LiCoBO₃ have been produced by a sol-gel method. The sol-gel synthesized LiCoBO₃ is further treated with RGO to obtain a composite material. The composite electrode gives a first charge capacity of ~ 55 mAh/g in a galvanostatic-potentiostatic protocol (within 4.7 - 2.0 V, at C/20 rate) demonstrating the electrochemical delithiation of LiCoBO₃. The enhanced electrochemical properties can be attributed to the intimate embedding of the nano-particles into the conductive reduced graphite oxide network. For LiMnBO₃ modifications and for LiCoBO₃, an increase of capacity is expected to be reached by further reduction of the particle size and size spread as well as by optimizing the conductive coating of the nano particles.

In Chapter 4, novel lithium-rich manganese borate compounds, which are synthesized by conventional solid state methods, are presented as candidate cathode materials for Li-ion batteries. Particularly, Li₇Mn(BO₃)₃ is interesting with a high theoretical capacity of ~ 479 mAh/g at an exchange of 5 Li per formula unit. The new phase crystallizes in the triclinic space group type *P*-1 (no. 2) with exclusively tetrahedral Mn²⁺ coordination that is an exceptional case among other related manganese oxides. Li₇Mn(BO₃)₃ has a network of MnO₄ tetrahedra and BO₃³⁻ units as important structural features. Though plain crystals of Li₇Mn(BO₃)₃ yield a negligible first discharge capacity of ~ 11 mAh/g due to the low electronic conductivity, a high first charge capacity of ~ 280 mAh/g (extraction of ca. 3 Li) and a first discharge capacity of ~ 154 mAh/g are attainable after nano-sizing and nano-carbon composite formation.

In the last chapter of this study, vanadate – borate glasses and glass ceramics are demonstrated as promising high capacity cathode materials for next-generation rechargeable

lithium batteries. The synthesis method for glasses and glass ceramics is thought to be very simple and cost efficient. Vanadate – borate glass ceramics exhibit multi-phase lithium insertion reactions in the first discharge, whereas featureless charge/discharge curves without a multi-step behavior that indicates a homogeneous phase lithiation mechanism are obtained for vanadate – borate glasses from the first discharge to subsequent cycles. Especially, the electrochemical performances realized for new glassy composite electrodes of $V_2O_5 - LiBO_2$ with reduced graphite oxide are encouraging for the practical implementation of these composites as cathode materials. $V_2O_5 - LiBO_2$ glass composite electrodes retain discharge capacities in the range of ~ 300 mAh/g for 50 cycles. Comparable electrochemical performances for vanadate-based and other positive electrode materials are only available after lengthier and laborious approaches employing expensive techniques and educts.

A comprehensive result of this work is that materials, which are normally classified as insulators, can be utilized for electrochemical applications through proper modification and composite formation.

Kurzfassung

Nachhaltigkeit, Klimaveränderungen, umweltpolitische Randbedingungen und die unvermeidliche Abnahme fossiler Brennstoffe erfordern in Zukunft eine nachhaltige und saubere Energiegewinnung aus alternativen Quellen. Um die zeitlich schwankende Produktion aus diesen Quellen zu kompensieren, müssen effiziente Energiespeicher sowohl für Grossanlagen als auch für mobile Anwendungen entwickelt werden. Lithium-Ionen Batterien als Energiespeicher dominieren den Markt für mobile elektronische Geräte bereits heute und auch Fahrzeuge mit rein elektrischem Antrieb auf ihrer Basis sind bereits verfügbar. Zur Zeit sind jedoch die gängigen Kathodenmaterialien immer noch nicht leistungsfähig genug um die benötigten Energiedichten zu liefern, die für einen grossflächigen Einsatz von wiederaufladbaren Lithiumbatterien als Energiespeicher notwendig sind. Die vorliegende Arbeit untersucht neue Kathoden-Materialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien vor. Falls sichere und stabile Ladezyklen erreicht werden können, sind einige dieser Materialien mögliche Kandidaten für die nächste Generation von wiederaufladbaren Lithiumbatterien. In dieser Arbeit werden Borat-basiert redoxaktive Verbindungen vorgestellt, in denen den Boratgruppen die Funktion flexibler Linkergruppen zukommt.

Zum ersten Mal wurde Nano-h-LiMnBO₃ mit einer mittleren Partikelgrösse von 20 nm mit einer Sol-Gel-Methode synthetisiert. Das nanoskopische Material wurde bei Temperaturen bis maximal 350 °C erhalten, während Hochtemperatursynthesen ab 500 °C zu mikrokristallinen Phasen führen, die deutlich schlechtere elektrochemische Eigenschaften zeigen. In situ-Beschichtung von LiMnBO₃-Partikeln mit Kohlenstoff durch Karbonisierung von Propionsäure während der Synthese von nano-h-LiMnBO₃ (4.2 gew.-% Kohlenstoff) führt zu einer leitenden Oberfläche. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Kohlenstoffpartikel erhöht, die teilweise die

Oberfläche der Nanostäbchen bedecken und zudem zwischen den Nanoteilchen verteilt sind. Sol-Gel-synthetisiertes Nano-h-LiMnBO₃ zeigt bei der ersten Entladung, mit einer C/20-Rate in einem Bereich von 4.7-1.7 V, eine Kapazität von 136 mAh/g. Diese ist deutlich höher als der früher berichtete Wert. Weitere Verbesserungen des Systems erreicht man, in dem man eine Komposit-Elektrode aus Nano-h-LiMnBO₃ mit reduziertem Graphitoxid (RGO) herstellt, die bei der ersten Entladung mit einer C/20-Rate eine beachtliche Kapazität von 145 mAh/g zeigt und auch im zehnten Zyklus immer noch eine Entladekapazität von 111 mAh/g aufweist. Auf ähnliche Weise wurden Nanokristallite von LiCoBO₃ über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt, welche mit RGO behandelt wurden, um ein leitfähiges Komposit-Material zu erhalten. Diese Komposit-Elektrode zeigt im ersten Entladezyklus eine Kapazität von etwa 55 mAh/g unter galvanostatisch-potentiostatischen Bedingungen (4.7 - 2.0 V, C/20-Rate), womit überhaupt zum ersten Mal eine elektrochemische Delithierung von LiCoBO₃ gemessen werden konnte. Die verbesserten elektrochemischen Eigenschaften sind wahrscheinlich auf die Einbettung der Nanopartikel in das leitfähige reduzierte Graphitoxid-Netzwerk zurückzuführen. Bei weiterer Verkleinerung der Partikelgröße bzw. einer schmaleren Teilchengröße-Verteilung sowie einer Optimierung der leitfähigen Beschichtung kann für die Modifikationen von LiMnBO₃ und für LiCoBO₃ eine weitere Steigerung der Kapazität erwartet werden.

In Kapitel 4 werden neue lithium-reiche Manganborate als Kandidaten für Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen Batterien vorgestellt, die mit konventionellen Festkörpersynthese-Methoden hergestellt wurden. Insbesondere Li₇Mn(BO₃)₃ ist mit einer theoretischen Kapazität von 479 mAh/g bei einem maximalen Austausch von 5 Li pro Formeleinheit sehr vielversprechend! Diese neue Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Nr. 2) und enthält als Besonderheit gegenüber verwandten Oxiden, Mn²⁺ in

ausschliesslich tetraedrischer Koordination. In $\text{Li}_7\text{Mn}(\text{BO}_3)_3$ bilden MnO_4 -Tetraeder und BO_3^{3-} -Einheiten ein Netzwerk. Mikrokristalle von $\text{Li}_7\text{Mn}(\text{BO}_3)_3$ zeigen nur eine sehr geringe erste Entladekapazität von etwa 11 mAh/g, die auf die geringe elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen sein dürfte. Jedoch erreichen Komposit-Elektroden aus Nanokristallen dieses Materials mit Kohlenstoffe bei der ersten Ladung bereits etwa 280 mAh/g (Extraktion von etwa 3 Li) und eine erste Entlade-Kapazität von immerhin beachtlichen 154 mAh/g.

Im letzten Kapitel der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass Vanadat-Borat-Gläser und Glaskeramiken vielversprechende Kandidaten für Kathoden-Materialien mit hoher Kapazität in wiederaufladbaren Lithiumbatterien der nächsten Generation sind. Die Synthesemethoden für Gläser und Glaskeramiken sind sehr einfach und kosteneffizient. Bei der Entladung zeigen Vanadat-Borat-Glaskeramiken eine mehrstufige Lithiumeinlagerung, während die Vanadat-Borat-Gläser stufenlose, auf homogene Lithiierungsmechanismen hinweisende, Lade/Entlade-Zyklen zeigen. Besonders die für die neuen glasartigen V_2O_5 - LiBO_2 -Komposit-Elektroden mit RGO erreichten Werte sind sehr ermutigend im Hinblick auf die praktische Anwendbarkeit dieser Komposite als Kathodenmaterialien. Glas-Komposit-Elektroden von V_2O_5 - LiBO_2 erreichen Kapazitäten im Bereich von 300 mAh/g über 50 Zyklen. Vergleichbare elektrochemische Werte können für Vanadat-basierte und andere Kathodenmaterialien nur nach sehr teuren und aufwändigen Prozessen erreicht werden. Die glasartigen Kathoden-Komposite haben durchaus das Potential Kathodenmaterialien für zukünftige Hochleistungsbatterien zu werden. Als übergreifendes Ergebnis konnte gezeigt werden, dass auch Stoffe, die üblicherweise als Isolatoren klassifiziert werden, so präpariert werden können, dass sie elektrochemisch nutzbar werden.