



Doctoral Thesis

## **Kinetics and stage transitions of graphite for lithium-ion batteries**

**Author(s):**

Hess, Michael

**Publication Date:**

2013

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010000442> →

**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. 21240

# Kinetics and stage transitions of graphite for lithium-ion batteries

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Michael Heß

Dipl.-Ing., Otto-von-Guericke University Magdeburg

29. August 1983

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Petr Novák  
Prof. Reinhard Nesper

2013

## Abstract

Graphite is one of the most common used materials for the negative electrode of current lithium-ion batteries. However, it is one of the limiting factors for the recharge rate capability in a battery. Therefore, this work focused on the separation of the different limitations of the material itself. The influences of diffusion, surface reactions and ohmic potential drops could be separated with the help of a newly developed thin-layer electrode technique.

Furthermore, the difference between a standard electrode response of graphite similar to a real application and the actual rate capability of the material itself are evaluated. It shows clearly, that the electrolyte diffusion limits medium and high rate capability. The morphology of particles determines the shape of the pores and connections between them. Thus, spherical particles seem to perform better in standard electrodes than flake-like ones.

The evaluation of the rate-limiting influences of graphite leads to the chemical modification of graphite to enhance the recharging rate capability. Two different approaches are investigated. First, a titanate-coating on potassium-intercalated graphite has been synthesized to introduce a surface stress. Second, chemical pillaring of the graphite bulk has been performed using partially-disproportionated graphite-oxide GOPd. The expansion of the interlayer distance leads to enhanced charge rate capability compared to standard graphite while the specific charge could almost be doubled. This material would be a break-through for high-power batteries if the severe aging in the first 70 cycles can be overcome.

The investigation of the thermodynamic phase transitions in graphite revealed new insight initiated by mean-field modeling. The stage transitions at low state-of-charge could be refined in-situ for the first time since the first investigation on the Li-graphite system in 1975. Both in situ x-ray and neutron powder diffraction showed a continuous transition of stage 4L, 3L and 2L. The solid-solution regime could be determined and parameterized crystallographically. This can explain the long-known paradox about the continuous c-axis shift reported in literature although distinct stages are formed. Additionally, the sloppy potential profile in the low state-of-charge region can be explained.

Based on the findings, different mechanisms could be proposed. First, a model about the diffusion pathway is proposed forming annuli in the graphite particle which propagate with different diffusional velocity into the particle center. Second, a mechanism about the chemical pillaring in GOPd and the aging mechanism could be proposed. Last, the stage transitions could be described in more detail based on the new findings based on the diffraction techniques. These results might guide future research and might help to improve today's batteries based on graphite.

## Kurzfassung

Graphit gehört zu den meistverwendeten Materialien für die negative Elektrode in heutigen Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Aber Graphit ist gleichzeitig auch der limitierende Faktor für die Wiederaufladefähigkeit dieser Akkus. Deshalb hat sich diese Arbeit auf die Differenzierung von den verschiedenen Einflüssen im Material konzentriert. Die Einflüsse von Diffusion, Oberflächenreaktionen und Ohm'schen Spannungsabfällen konnten mit Hilfe der neu entwickelten Dünnschichttechnik voneinander separiert werden.

Desweiteren werden die Unterschiede zwischen einer Standardelektrode und die eigentliche Ladefähigkeit des Graphits selbst miteinander verglichen. Dadurch kann gezeigt werden, dass die Lithium-Diffusion im Elektrolyten für mittlere und hohe Raten limitierend ist. Die Morphologie der Graphitpartikel bestimmt die Porenform und Porverbindungen, so dass kugelförmige Partikel eine bessere Ladefähigkeit zeigen als plattenförmige Partikel in Standardelektroden.

Diese Untersuchungen führen zu den Modifikationen von Graphit um die Ladefähigkeit zu erhöhen. Zwei verschiedene Ansätze wurden untersucht. Als erstes wurde eine Titanatumhüllung an Kalium-interkalierten Graphit realisiert um eine Oberflächenspannung aufzuprägen. Als zweites wurden chemische Säulen im Graphit aufgebaut ausgehend von einem partiell-disproportioniertem Graphitoxid. Die Aufweitung des Schichtabstandes führt zu einer verbesserten Ladefähigkeit im Vergleich zu Graphit, wobei auch die spezifische Ladung fast verdoppelt werden konnte. Dieses Material könnte ein Durchbruch für Hochleistungsspeicher werden, wenn die starke Alterung in den ersten 70 Zyklen unterbunden werden kann.

Die Untersuchung der thermodynamischen Phasenübergänge in Graphit ergab neue Einblicke basierend auf einem Durchschnittsfeldmodell. Die Phasenübergänge bei kleinen Ladezustand konnten zum ersten Mal seit der Erforschung des Li-Graphit-System 1975 aufgelöst werden. Sowohl in situ Röntgen als auch Neutronenstreuung zeigten einen kontinuierlichen Übergang von Phasen 4L, 3L zu 2L, wobei das jeweilige Mischbarkeitsgebiet kristallographisch parametrisiert werden konnte. Das kann das bekannte Paradoxon von der kontinuierlichen c-Achsen-Verschiebung in der Literatur erklären, obwohl genau definierte Phasen entstehen mussten. Ausserdem, kann damit das abfallende Potentialprofil bei geringem Ladezustand erklärt werden.

Mit diesen Untersuchungen können verschiedene Mechanismen vorgeschlagen werden. Als erstes kann der Diffusionsverlauf im Graphit diskutiert werden, der Kreisringe ausbildet, die mit unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeit in den Partikel voranschreiten. Als zweites wird der Mechanismus der chemischen Säulen in Graphit und die beobachtete Alterung erklärt. Als letztes werden die Phasenübergänge mit den neuen Details der Streuexperimente ergänzt. Diese Ergebnisse könnten vielleicht weiterführende Forschung leiten.