

DISS ETH NO. 21946

**Low-Dimensional Compounds and Composites
for Lithium Exchange as well as for Electronic
and for Ionic Conductivity Enhancements**

A dissertation submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

PHILIPP REIBISCH

Master of Science ETH in Materials Science

born on 28th July 1984

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Reinhard Nesper
Prof. Dr. Markus Niederberger

2014

Abstract

With the numerous problems arising from the combustion of fossil fuels, including the threat of drastic climate changes, there is an urgent need to move towards renewable energies. The fluctuating nature of these energy sources requires possibilities for energy storage. In addition, modern technologies - like portable electronic devices and electrical vehicles - are limited by the current storage capabilities for electrical energy. Therefore, the development of more powerful storage devices is a key task in today's research. During this doctoral thesis materials for the use in lithium ion batteries as well as in electrochemical double layer capacitors were investigated. The experimental chapters concentrate on four different groups of materials for their use in electrodes and electrolytes of electrochemical energy storage devices.

In the first part, partially reduced graphite oxide (GOpr) with modified interlayer distances is presented. By applying oxidative potentials GOpr can be electrochemically activated, resulting in an increase of the layer separation. This effect was generally known from previous experiments and is now studied in different electrolyte systems, where layer distances of 5.4 Å up to ≥ 12 Å are found. Employing detailed electrochemical analysis methods as well as nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques, new insight in the mechanisms leading to the activation process is gained. These results may become an initialization for topochemical electro-catalysis with GOpr.

The layered lithium borocarbide LiBC is a promising electrode material for lithium ion batteries due to its large theoretical capacity of 1'176 Ah/kg. Up to now, no reversible cycling was achieved with the pristine material, therefore this second chapter focuses on modifications improving the electrochemical cycling behaviour of LiBC. Mechanical delamination is found to increase the extractable capacity but does not improve the cycling stability, whereas a composite of LiBC and graphite oxide exhibits an enhancement of the reversible capacity.

The third part deals with electrochemically active polymers that can be applied as active materials or as electronically conducting matrices in electrode composites. Triphenothiazine is investigated as a well-defined model compound for polyphenothiazine, which is otherwise difficult to analyse. A promising electrochemical behaviour with fully reversible cycling of two or four electrons in the range of 3.5-4.5 V vs Li^+ / Li is presented. In addition, metal complexes containing iron ions were prepared, which exhibit comparable electrochemical properties compared to the pure phenothiazine.

In the last part an ongoing research project is presented, focussing on solid polymer electrolytes for lithium ion batteries. High Li^+ conductivities in the temperature range of 25-70 °C were found, reaching 10^{-4} S/cm at 60 °C for this single ion conducting copolymer. Composite cathode films based on this polymer could be employed in first battery tests, a maximum capacity of 167 Ah/kg at 70 °C was found. An analysis of the capacity fading hints at growing interfacial resistance due to SEI formation, resulting in Coulombic efficiencies of 95 %.

Zusammenfassung

Die zahlreichen gravierenden Probleme durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, wie die Gefahr weitreichender Klimaveränderungen, machen eine Umstellung auf erneuerbare Energien dringend erforderlich. Die natürlichen Fluktuationen dieser Energiequellen verlangen nach Speichermöglichkeiten zum Ausgleich der resultierenden Schwankungen. Ausserdem limitieren die derzeitigen Stromspeichermöglichkeiten die weitere Entwicklung von tragbaren elektronischen Geräten und die flächendeckende Einführung von Elektroautos. Deshalb sind leistungsfähigere Speichertechnologien ein zentrales Thema in der heutigen Forschung. In der vorliegenden Doktorarbeit werden vier verschiedene Materialgruppen vorgestellt und untersucht, die in Lithium-Ionen Batterien sowie in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren eingesetzt werden können.

Im ersten Kapitel werden partiell reduzierte Graphitoxide mit modifizierten Schichtabständen vorgestellt. Durch Anlegen eines oxidativen Potentials können diese Materialien aktiviert werden, was zu einer Vergrößerung des Schichtabstands führt. Dieser Effekt ist grundsätzlich aus früheren Experimenten bekannt, in dieser Arbeit wird nun der Einfluss verschiedener Elektrolytsysteme untersucht, wobei Schichtabstände von 5.4 \AA bis zu $\geq 12 \text{ \AA}$ erreicht werden. Durch detaillierte elektrochemische Analysen sowie der Anwendung von Kernspinresonanzspektroskopie und Röntgenbeugungsexperimenten konnten neue Erkenntnisse zu den zugrunde liegenden Mechanismen der Schichtaufweitung gewonnen werden. Diese Resultate könnten einen Grundstein für topochemische Elektrokatalyse mit GOpr legen.

Das Schichtmaterial Lithiumborcarbid LiBC stellt ein vielversprechendes Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen Batterien dar, da es eine sehr hohe theoretische Kapazität von 1'176 Ah/kg aufweist. Da bisher kein reversibles Zyklieren erreicht werden konnte, konzentriert sich das zweite Kapitel auf Modifikationen von LiBC, die das elektrochemische Verhalten verbessern sollen. Es konnte gezeigt werden, dass durch mechanische Delaminierung die Kapazität der Lithiumentnahme deutlich erhöht werden kann, allerdings ohne Verbesserung des Zyklierverhaltens. Hingegen wurde in einem Verbundmaterial aus LiBC und Graphitoxid eine erhöhte reversible Kapazität gefunden.

Im dritten Teil werden elektrochemisch aktive Polymere untersucht, die als Speicher- oder leitfähige Matrixmaterialien in Batterieelektroden eingesetzt werden können. Triphenothiazin wurde als klar definiertes Modellsystem für die ansonsten sehr schwierig zu charakterisierenden Polyphenothiazine ausgewählt. Das vollständig reversible Redoxverhalten mit zwei oder vier übertragenen Elektronen im Bereich von 3.5-4.5V gegen Li^+ / Li unterstreicht die Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse für elektrochemische Speichertechnologien. Metallkomplexe aus Triphenothiazin und Eisenionen konnten hergestellt werden, sie zeigen allerdings keine verbesserten elektrochemischen Eigenschaften.

Das vierte und letzte Kapitel befasst sich mit auf Polymeren basierten Feststoffelektrolyten für Lithium-Ionen Batterien. Hohe Leitfähigkeiten für Li^+ Ionen wurden im Bereich von 25-70 °C gemessen, bei 60 °C im Maximum um 10^{-4} S/cm. Elektroden aus Verbundstoffgemischen und dem Elektrolytpolymer als Matrixmaterial wurden in ersten Batterietests verwendet, hierbei konnten Kapazitäten von 167 Ah/kg bei 70 °C erreicht werden. Die Analyse der nachlassenden Kapazität ergab Hinweise auf zunehmende Grenzflächenwiderstände durch die Bildung einer sogenannten Solid Electrolyte Interface Schicht.