

Diss. ETH No. 19382

**H₂V₃O₈-ELECTROACTIVE MATERIAL
FOR LITHIUM BATTERIES AND
-TEMPLATE FOR THE SYNTHESIS OF
FUNCTIONAL NANOMATERIALS**

A dissertation submitted to the
ETH ZURICH
(SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY)

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
YOANN PATRICE METTAN
DIPL. CHEM. ETH

born March 17, 1982
citizen of Evionnaz (VS), Switzerland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Reinhard Nesper, examiner
Prof. Dr. Petr Novák, co-examiner

2011

Abstract

The energy mix of postmodern industrialized societies is shifting away from fossil fuels towards electricity. At present, environmental hazards and the scarcity of natural resources are forcing humankind to rethink the way it has been using the earth's chemical pool to produce energy. Harvesting and converting electricity can be performed sustainably by means of renewable processes. However, difficulties arising in storing energy electrochemically challenges science. As a matter of fact, the amount of energy stored chemically in oil still surpasses what is accumulated by modern electrochemical storage devices. Secondary batteries, otherwise known as accumulators, are the state of the art electrical storage devices for mobile electronics. They can be used as buffers in electric grids or for powering transportation. Among batteries, the lithium-ion accumulator implements technology of the highest energy density.

The primary aim of this work resides in contributing to the development of lithium-ion batteries by improving the performance of the positive electrode. The vanadate $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ (*Pnam*) is a well-known inorganic material that possesses remarkable lithium intercalation properties. The roughly two-dimensional structure of interconnected tetravanadate units allows for the reversible exchange of up to four lithium equivalents at a mean voltage of 2.4 V vs. Li^+/Li , corresponding to a specific energy of approximately 800 Wh/kg. Several issues regarding the attainment of the expectation values in terms of specific charge and sustainability of those values over time have prevented the material from finding broad acceptance within the battery research community.

The first part of the work involved the improvement and design of synthesis procedures for $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_x\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ($x=0-4.5$) as well as their physico-chemical characterization. Furthermore, a reliable solvothermal process was developed to increase the vanadium yield from 30% to almost 100%. Moreover, a convenient and stoichiometric anhydrous lithiation (up to $x=4.5$) as well as a partial lithiation in aqueous medium (up to $x=1$) was tested and eventually adopted. Thereafter, $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_{1.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_3\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ and

$\text{Li}_{4.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ were characterized; their electronic conductivity and magnetic susceptibility were measured as a function of temperature; the lithium content was determined by LA-ICP-MS; electrochemical tests were performed; and synchrotron XRD data collected. The electroactivity of $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ spans from 3.5 V to 1.5 V vs. Li^+/Li in three potential steps: a solid solution regime from 3.5 V to 3 V and two plateaus at 2.7 V and 1.7 V. Each individual step delivers approximately 100-120 Ah/kg (1.0-1.3 Li). The structures of the lithiated phases were refined (only the peak positions) and found to belong to the space group $Pnam$. The three phases $\text{Li}_{1.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_3\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_{4.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ were identified and seemed to coexist during lithiation within the ranges $x=1.5$ to 3 and $x=3$ to 4.5. $\text{Li}_3\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ was present in all three samples. In order to characterize local environments within the crystal structure, ^7Li and ^1H -NMR spectra were recorded. While $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ gives rise to a single proton signal and $\text{Li}_{1.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ displays only one lithium site, multiple proton- and lithium sites were identified for specimens with $x \geq 1.5$. The lithiation until $x=1.5$ induces a diminution of the unit cell volume following a shrinking of the a-axis and an increase in electronic conductivity. The conductivity drops drastically upon intercalation of more lithium as the VO_6 octahedra in the tetravanadate units become more regular. Localized environments become isolated from each other. Fourier maps, EPR-, conductivity- and GITT measurements corroborate the aforementioned description. Neutron diffraction experiments are planned in order to determine the exact lithium and proton crystallographic sites as well as to allow for a refinement of the atomic positions in $\text{Li}_{1.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_3\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_{4.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$.

In the second part of the work, a bottom-top approach for the fabrication of an optimized $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ /graphene composite electrode for lithium batteries was developed. Once the major degradation pathways related to pulverization of the electrode were identified, two approaches were tested to improve the electrochemical performance. Embedding the active material in a porous, conductive matrix did stabilize the cycling of the $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ electrode but turned out to be of little practical relevance since the mass of the matrix could not be kept within an acceptable range. Self-assembly of $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ with Super P nano carbon black seemed promising but was difficult to control. Lastly, graphene layers were implemented successfully as a conductive additive, yet they were unable to organize the active material fibers three-dimensionally. Additionally, a method was designed to partially lithiate and dehydrogenate $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ in order to increase the electroactivity above 3.5 V. The arrangement of the active material fibers was found to be crucial for stable cycling of the $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ electrode. The optimized electrode delivers 325 Ah/kg as the initial practical capacity at 0.7 C, corresponding to the practical specific energy of 845 Wh/kg, and loses approximately 1 Ah/kg per cycle. 150 Ah/kg could

be maintained at 6 C.

The final chapter of this work reports the $\text{Li}_x\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -templated synthesis of nanostructures and nanocomposites. Gold and silver nanoparticles could be grown on the reduced vanadate fibers. Various types of mesoporous carbon including carbon microtubules have been synthesized by taking advantage of both the morphological and redox properties of $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$. A modified sol-gel procedure was used to coat zirconia on pristine $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$. A 10 nm thin silicon film that oxidized in air to silica was uniformly deposited on lithiated $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$. Partially lithiated $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ was also embedded in 5 nm titania nanoparticles using the procedure for lithiation in aqueous media. Furthermore, the possibility of intercalating several cations using their organometallic derivatives as reducing agents was exemplified with the reduction $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ by triethylaluminum.

Résumé

Le mix énergétique des sociétés postmodernes industrialisées tend à se concentrer sur l'électricité et à réduire l'usage des combustibles fossiles. Pollution à l'échelle planétaire et dilapidation des ressources naturelles forcent aujourd'hui l'humanité à repenser la façon dont elle produit l'énergie nécessaire à maintenir son niveau d'activité. La production et la conversion d'électricité peuvent être effectuées de manière durable à travers des procédés renouvelables. Toutefois, réussir à stocker autant d'énergie en électricité qu'en pétrole reste un défi scientifique. Les piles rechargeables, également appelées accumulateurs, sont les outils modernes du stockage d'électricité. Leur usage se répend de l'électronique portable aux tampons dans les réseaux électriques en passant par l'alimentation des moyens de transport. Parmi les batteries, l'accumulateur au lithium représente la technologie à la plus haute densité énergétique.

Ce travail contribue au développement des accumulateurs au lithium par l'amélioration des performances de l'électrode positive. Le vanadate $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ (*Pnam*) est un matériel inorganique bien connu qui possède de remarquables propriétés en tant que composé d'intercalation du lithium. La structure bidimensionnelle des cristaux de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ se construit à partir d'unités tetra-vanadates interconnectées et permet d'échanger un maximum de quatre équivalents de lithium à une tension moyenne de 2.4 V vs Li^+/Li correspondant à une énergie spécifique d'environ 800 Wh/kg. Cependant, plusieurs problèmes liés à l'obtention de valeurs optimales en termes de charge spécifique et au maintien de ses valeurs dans le temps ont empêché l'implémentation de ce matériau à grande échelle.

La première partie des travaux est dédiée à l'amélioration des procédures synthétiques et à la conception de nouvelles synthèses pour $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ et $\text{Li}_x\text{-H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ($x=0$ à 4.5) ainsi qu'à la caractérisation physico-chimique des produits. Un processus solvothérmal fiable a été optimisé pour améliorer le rendement de 30% à pratiquement quantitatif. En outre, une lithiation stoechiométrique facile sous conditions inertes (jusqu'à $x=4.5$) ainsi qu'une lithiation partielle en milieu aqueux (jusqu'à $x=1$) ont été testées et finalement

adoptées. Par la suite, $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_{1.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_3\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ et $\text{Li}_{4.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ont été caractérisés, leur conductivité électronique et susceptibilité magnétique mesurées en fonction de la température et leur teneur en lithium déterminée par LA-ICP-MS; des tests électrochimiques ont été réalisés et la diffraction de rayons X (synchrotron) par les cristaux mesurée. L'électroactivité de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ s'étend de 3.5 à 1.5 V vs Li^+/Li en trois étapes: un régime de solution solide de 3.5 V à 3 V et deux plateaux à 2.7 V et 1.7 V respectivement. Chaque domaine est responsable pour environ 100-120 Ah/kg (1.0-1.3Li). Les structures des phases lithiées ont été identifiées comme appartenant au groupe d'espace $Pnam$. Trois phases correspondant à $\text{Li}_{1.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_3\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ et $\text{Li}_{4.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ont été décrites et semblent coexister au cours de la lithiation de $x=1.5$ à 3 et de $x=3$ à 4.5. $\text{Li}_3\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ en particulier était présente dans les trois échantillons. Pour caractériser les environnements locaux au sein de la structure cristalline, les spectres RMN de ^7Li et ^1H ont été enregistrés. Alors que $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ donne lieu à un seul signal dû aux protons et $\text{Li}_{1.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ne révèle qu'un seul site de lithium, multiples sites de protons de lithium ont été identifiés pour les spécimens avec $x \geq 1.5$. La lithiation jusqu'à $x=1.5$ induit une diminution du volume de la maille à la suite d'un rétrécissement de l'axe a et une augmentation de la conductivité électronique. La conductivité diminue drastiquement si davantage de lithium est intercalé et les octaèdres VO_6 des unités tatravanadates adoptent une forme plus régulière. Cartes de Fourier, RPE, conductivité et mesures GITT corroborent ces hypothèses. Des expériences de diffraction de neutrons sont en cours afin de déterminer les positions exactes des ions lithium et des protons ainsi que pour permettre un raffinement fiable des positions atomiques pour $\text{Li}_{1.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_3\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ et $\text{Li}_{4.5}\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$.

Dans la deuxième partie, une approche "de micro à macro" dans la fabrication d'une électrode composite $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ /graphène pour les piles au lithium a été développée. Une fois les symptômes de dégradation principaux liés à la pulvérisation de l'électrode identifiés, deux différentes approches destinées à améliorer les performances électrochimiques ont été testées. L'intégration de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ dans une matrice poreuse et conductrice a stabilisé l'électrode, mais s'est avérée être de peu d'intérêt pratique, puisque la masse de la matrice ne peut pas être maintenue suffisamment faible. L'auto-organisation de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ en présence de suie nanoscopique Super P semble promettre, mais s'avère difficile à contrôler. Des monocouches de graphène ont été utilisées avec succès comme additif conducteur, mais sans être en mesure d'organiser les fibres de vanadate en trois dimensions. En outre, une méthode a été conçue pour lithier partiellement et déshydrogéner $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ afin d'accroître son électroactivité au-delà de 3.5 V. L'arrangement des fibres a été jugé essentiel à la stabilisation des cycles de charges et décharge. L'électrode optimisée

produit 325 Ah/kg de capacité pratique à 0.7 C correspondant à une énergie spécifique pratique de 845 Wh/kg et perd environ 1 Ah/kg par cycle. 150 Ah/kg peuvent être maintenus à 6 C.

Le dernier chapitre de ce livre traite de la synthèse de nanostructures et nanocomposites à partir de $\text{Li}_x\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$. Des nanoparticules d'or et d'argent peuvent être déposés sur les fibres de vanadate réduit. Différents types de carbone mésoporeux et des microtubules de carbone ont été synthétisés en mettant à profit à la fois les caractéristiques morphologiques et les propriétés redox de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$. Une procédure sol-gel modifiée a été utilisée pour recouvrir $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ de ZrO_2 . Un film de silicium de 10 nm d'épaisseur qui s'oxyde en silice au contact de l'air a été uniformément déposé sur le vanadate lithié. Des particules de TiO_2 de 5 nm de diamètre ont également été déposées sur $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ préalablement lithié en utilisant la procédure de lithiation en solution aqueuse. En dernier lieu, la possibilité d'intercaler plusieurs cations à l'aide leurs dérivés organométalliques comme agents réducteurs a été illustrée avec la réduction de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ par le triéthyle d'aluminium.