

DISS. ETH NO. 21900

***Silicon-Based Anode Materials and Conducting
Nano Frameworks for Rechargeable Lithium
Batteries***

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Frédéric Martin Hilty

M. Sc. Chemistry, ETH Zurich

born on 12.01.1984

citizen of Grabs SG

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Reinhard Nesper, examiner

Prof. Dr. Maksym Kovalenko, co examiner

2014

Abstract

Increasing energy demand due to raising world-wide consumption per capita as well as to growing population leads to depletion of fossil fuels and of wood. Alternative energy sources in form of solar-, hydro- and windpower are already widely coming up, but the incorporation of more renewable sources is necessary for a sufficient energy supply. Due to their sporadic nature, electrochemical energy storage through batteries is a promising candidate for intermediate energy storage, to power portable electronic devices and vehicles as well as to support electric power grids on the large scale. This may lead to hierarchical grids with large local power distribution, in future. In this respect, rechargeable lithium batteries are the most promising candidates due to their high energy density, long cycle life as well as variable and relatively fast charge and discharge rates. Graphite is the current anode material used in commercialized Li-ion batteries with a theoretical capacity of 372 mAh g^{-1} and a working potential of $0.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$. A lot of research was performed in recent years in order to find new solutions which can substitute graphite as an anode material. The most promising one of them seems to be silicon because it combines a lot of advantages: It has the highest known theoretical capacity so far of 4008 mAh g^{-1} ($\text{Li}_{21}\text{Si}_5$) and a low working potential versus Li metal. Additionally, silicon is highly abundant as the second most frequent element in the Earth's crust. There is a major disadvantage though: The large volume expansion during lithiation and consequently large volume decrease during delithiation leads to fracture of the anode accompanied by loss of electronic contact and thus loss of percolation. Moreover, due to cracking, new surfaces of Si become exposed to electrolyte solvents leading to ongoing deposition of

SEI layers. The electronically insulating SEI does degrade capacity when becoming too thick. These effects lead to a very poor cycling performance for practically all kinds of silicon employment as battery anode, up to now. In this work, various novel approaches are presented trying to circumvent these problems for silicon based anode materials.

In the first chapter, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ and $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ are examined as starting materials instead of pure Si, reducing the overall relative volume change during cycling by starting from the more voluminous compound stages. This behavior is expected to reduce the fracture and pulverizing of bulk Si-based anodes. Additionally, these compounds are lithiated starting anode materials (as opposed to commercial anode materials which are generally non-lithiated) which may allow to incorporate a higher total amount of Li into the Li ion battery. Synthesis of $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ and $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ as well as their electrochemical performances in the Li ion battery are presented. In addition, carbon based composite of these phases were tested and optimized in order to increase cycling stability of these materials. Furthermore, the deposition of metals through the reaction of lithiumsilicides with transition metal chlorides such as CuCl_2 and NiCl_2 and their influence on the cycling behavior was examined. The best performance was achieved with a mixture containing $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, graphite (with a Li to C ratio of 1:6) and 12.5 wt. % CuCl_2 , whereas 600 mAh g^{-1} was retained after 20 cycles. The deposition of Cu metal upon reaction of CuCl_2 with $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ was shown to have a stabilizing effect in terms of cycling behavior. However, severe capacity fading was still observed for all samples, mainly caused by a growing SEI layer on the surface of particles as shown by post mortem analysis. Insufficient maximum capacity and insufficient cycle life will make further

modifications necessary for a successful implementation of these materials in a Li ion battery.

Furthermore, ternary alkali- and alkaline earth metal lithium silicide compounds were examined which all contain oligo- or polymeric silicon units and as such can be thought of as precursors for nano-silicon materials: Li_3NaSi_6 , CaAl_2Si_2 and Ca_2LiSi_3 . Their structures can be described by arrangements of layered silicon, e.g. polyanionic tubes connected into layers of silicon in Li_3NaSi_6 , puckered double layers of $\text{Al}_2\text{Si}_2^{2-}$ in CaAl_2Si_2 and planar anionic chains of silicon in Ca_2LiSi_3 . For long, specific Zintl phases were known to undergo topochemical reactions which lead to new forms of low dimensional silicon. Recently, a few papers claimed that rod-like nano silicon shows enhanced cycle life in such batteries. Consequently, it was tested whether the topochemically prepared nanoscopic forms of Si would exhibit better electrochemical behaviour upon cycling in Li ion batteries. As a rule of thumb, topochemical decomposition of the chosen compounds is achieved through reaction with selected oxidation agents. A low-dimensional structure is believed to better accommodate the volume changes between the electrochemically active species by the free interparticle spaces and provide for fast Li-diffusion path. A synthesis procedure is described and electrochemical behavior in a Li ion battery analyzed for all three compounds. Furthermore, composite materials upon treatment with various reagents (e.g. CuCl_2 , graphite and graphene oxide) were synthesized and electrochemically tested.

It is well known that eutectic systems of metals and silicon can be used to fabricate nano particular two-phase products, i.e metal silicide plus nano silicon. This strategy was employed in another section for the four binary systems Ti/Si, Mn/Si, Co/Si and Cu/Si. It is believed that this transition metal silicide arrangement could act as a stable domain to accommodate volume

changes of Si upon cycling in Li ion battery as well as facilitate the diffusion of Li ions to the silicon crystals. Furthermore, transition metal silicides are electronic conductors therefore facilitating electron percolation. On the other hand, these silicides are electrochemically inactive in the Li ion battery, thus preventing lithiation and volume conversion of the matrix material. Indeed, the syntheses yield the expected products which were then tested electrochemically. In all cases anodic behavior was found which can be traced back to the elemental silicon contributions of the samples. The best capacity retentions have been found for the Mn and Cu systems at comparatively low total capacities, though. This may be taken as an indication for surface stabilization due to larger silicon-to-silicide interphase contacts (due to the low Si fraction). However, there may still be a long way to go for making such matrix formulations successful.

In chapter 5, LiCu_2Si was tested as a precursor for a $\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$ ($\text{Cu}_{3.17}\text{Si}$) based conductive matrix to incorporate the active electrode material. The irreversible in-situ matrix formation upon electrochemical or chemical delithiation of LiCu_2Si is composed of connected amorphous $\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$ particles surrounding the electrochemical active species. The as-formed coppersilicide matrix is a good electronic conductor, electrochemically inert and has a low volume occupancy. Although electrochemical extraction of Li from LiCu_2Si was hindered through surface coating of the binary $\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$, chemical reaction of LiCu_2Si and FePO_4 leads to the formation of LiFePO_4 and $\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$. Cycling of LiFePO_4 was successfully demonstrated in a sample using 10 Vol. % LiCu_2Si . Cu precipitation upon reaction of LiCu_2Si and graphite was observed and the as-formed amorphous silicon was identified as the electrochemically active material. The following addition of Si did not improve the cycling behavior of this composite material. The maximum capacity was increased with higher amount of Si, but at

the same time, the rate of capacity decay was enhanced leading to an overall worse cycling behavior.

In the last chapter, methods for carbon coating of micron-sized silicon particles via pyrolysis of organic polymers are examined. The aim of the pyrolysis of a polymer is to form a carbon based matrix which is a good electronic as well as lithium ion conductor and envelops the silicon particles in a proper way. Thus, the volume expansion during lithiation of silicon was expected to be buffered and the formation of SEI controlled. Three different types of polymers were examined: polyacrylonitrile (PAN), polyvinylpyrrolidone (PVP) and polystyrene (PS). They are all elastomers which melt during the heating process and coat the silicon particles evenly. Additionally, lactose monohydrate was examined as a carbon source in analogous manner. PAN shows the best coating behavior in terms of carbon amount formed as well as electrochemical performance. PVP has lower C residue, whereas in the case of PS, carbon coating is almost non-existent. Pyrolysis of lactose shows good carbon coating, while no accompanying oxidation of Si particles was observed. In addition, by systematic film thickness investigations it was found that mechanical film stability and diffusion behavior are only granted for very thin films – by extrapolation at around 20 μm thickness, only. The best electrochemical performance was achieved by a 150 μm thin film of a Si / PAN mixture with a weight ratio of 4:1 treated at 750 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h in argon. A stable charge capacity $> 1100 \text{ mAh g}^{-1}$ was observed over 80 cycles when discharge capacity was limited to 1200 mAh g^{-1} .

All results of this work imply that even more flexible matrices have to be developed for a successful employment of large capacity silicon anodes in Li-ion batteries. If so in future, many of the here explored ways of producing low dimensional silicon materials and their composites by electrochemical in-situ methods may render valuable due to easiness of process and of low production costs.

Kurzfassung

Der erhöhte Energieverbrauch pro Kopf sowie die stetig wachsende Weltbevölkerung führen zum Abbau von Erdgas und Brennholz. Alternative Energiequellen wie Solar-, Wind und Hydroenergie werden bereits rege genutzt. Wegen deren sporadischen Charakters sind in Zukunft speicherfähige Netzwerke von grosser Bedeutung, die - wenn möglich - lokale Speicherformen anbieten. Die elektrochemische Energiespeicherung ist eine dafür geeignete Form, welche immer stärker für tragbare elektronische Geräte eingesetzt wird. Wiederaufladbare Lithium Ionen Batterien eignen sich besonders für diesen Zweck durch ihre hohe Energiedichte, lange Lebensdauer sowie vergleichsweise schnelle und variable Ladungs- und Entladungsraten. Graphit ist das gegenwärtige Anodenmaterial in herkömmlichen Lithium Ionen Batterien mit einer theoretischen Kapazität von 372 mAh g^{-1} und einem Potential von 0.5 V gegen Li/Li^+ . In den letzten Jahren wurden immense Nachforschungen betrieben auf der Suche nach neuen Materialien um Graphit als Anodenmaterial zu ersetzen. Am meisten Erfolg verspricht hierbei Silizium durch die Kombination mehrerer Vorteile: die höchste bekannte theoretische Kapazität von 4008 mAh g^{-1} ($\text{Li}_{21}\text{Si}_5$) sowie einer tiefer Spannung gegenüber Lithium Metall betreffend der Aufnahme und Abgabe von Lithium. Zusätzlich ist Silizium nach Sauerstoff das am Häufigsten anzutreffende Element in der Erdkruste; ein reichhaltiger Bestand ist gewährleistet. Allerdings existiert hierbei ein bedeutendes Problem: Die enorme Volumenänderung durch Aufnahme und Abgabe von Lithium führt zur Pulverisierung der Elektrode und dem Verlust des elektrischen Kontakts. Des Weiteren führt dies zu einer zusätzlichen Abscheidung der SEI Schicht auf der nunmehr freigelegten Oberfläche von Silizium Partikeln durch Kontakt mit der Elektrolytlösung. Das

Wachsen dieser isolierenden Schicht wirkt sich negativ auf die Erhaltung der Kapazität aus. Die Kombination dieser Effekte führt zu einer mangelhaften Zyklierung. In dieser Arbeit werden mehrere mögliche Lösungsvorschläge vorgestellt um die Probleme von Silizium-basierten Anodenmaterialien zu beheben.

Im ersten Kapitel wurden $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ als Elektrodenmaterialien an Stelle von Silizium untersucht. Die Verwendung dieser ausgedehnten Phasen als Startmaterial reduziert die gesamthafte relative Volumenänderung.

Dadurch wird die Fraktur und Pulverisierung von Silizium-basierten Anoden vermindert. Zusätzlich ermöglicht die Verwendung dieser lithiierten

Verbindungen einen höheren Lithiumgehalt in der Lithium Ionen Batterie, da herkömmliche Anodenmaterialien nicht lithiiert sind. Die Synthese von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ sowie deren elektrochemische Leistung in der Lithium Ionen Batterie werden vorgestellt. Kohlenstoff-basierte Verbundstrukturen wurden getestet und optimiert um die Zyklierung dieser Materialien zu verbessern.

Zusätzlich wurde die Abscheidung von Metall durch Reaktion von

Lithiumsiliziden mit Übergangsmetall Chloriden wie CuCl_2 und NiCl_2 untersucht sowie deren Einfluss auf die Erhaltung der Kapazität getestet. Die beste

Leistung wurde von einer Mischung erzielt, die $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Graphit (mit einem Li zu C Verhältnis von 1:6) und 12.5 Massenprozent CuCl_2 enthält. Hierbei konnte eine Kapazität von 600 mAh g^{-1} nach 20 Zyklen bewahrt werden. Es wurde

gezeigt, dass die Abscheidung von elementarem Kupfer durch Reaktion von CuCl_2 mit $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ das Zyklierungsverhalten stabilisiert. Dennoch wurde für alle Proben ein schwerwiegender Zerfall der Kapazität mit zunehmender Anzahl

Zyklen beobachtet. Dies ist hauptsächlich durch das ständige Anwachsen der SEI Schicht auf der Oberfläche der aktiven Teilchen bedingt, was durch post mortem Analyse gezeigt wurde. Eine ungenügende maximale Kapazität sowie

eine nicht zufrieden stellende Zyklierung bedingen weitere Modifikationen dieser Materialien um eine erfolgreiche Verwendung innerhalb der Lithium Ionen Batterie zu ermöglichen.

Des Weiteren wurden ternäre Alkali- und Erdalkalimetall Lithiumsilizid Verbindungen untersucht, welche oligo- oder polymere Silizium Einheiten aufweisen und daher als Ausgangsstoffe für nano-Silizium in Frage kommen: Li_3NaSi_6 , CaAl_2Si_2 und Ca_2LiSi_3 . Deren Aufbau lässt sich durch Silizium Schichtstrukturen beschreiben: Polyanionische Tunnel aus Si in Li_3NaSi_6 , $\text{Al}_2\text{Si}_2^{2-}$ Doppelschichten in CaAl_2Si_2 und planare anionische Ketten aus Silizium in Ca_2LiSi_3 . Seit Langem ist bekannt dass durch topochemische Reaktionen von bestimmten Zintl Phasen neue Formen von Silizium entstehen. Kürzlich wurde eine verbesserte Zyklierung von stabförmigen nano-Silizium in mehreren Publikationen berichtet. Es wurde daher untersucht, ob solche topochemisch gebildeten, nanoskopischen Formen von Si ein besseres Zyklierungsverhalten in der Lithium Ionen Batterie aufweisen. Topochemische Zersetzung der vorgestellten Verbindungen erfolgt hierbei durch eine Reaktion mit ausgewählten Oxidationsmitteln. Es wird vermutet dass eine Struktur niedriger Dimension die Volumenänderung der elektrochemisch aktiven Spezies durch freie Räume zwischen den Partikel ausgleichen kann sowie einen schnellen Lithium Ionen Diffusionspfad bereitstellt. Für alle drei Verbindungen wurden Synthesevorschriften gezeigt sowie das elektrochemische Verhalten in der Lithium Ionen Batterie analysiert. Des Weiteren wurden Verbundstruktur Materialien durch Reaktion mit verschiedenen Reagenzien (CuCl_2 , Graphit und Graphen Oxid) hergestellt und elektrochemisch getestet.

Es ist weitläufig bekannt, dass eutektische Systeme von Metallen und Silizium zur Herstellung spezieller nano Produkte zweier Phasen verwendet werden: Metallsilizide und nano Silizium. Dieses Verfahren wurde für die folgenden vier

binären Systeme angewandt: Ti/Si, Mn/Si, Co/Si und Cu/Si. Es wird vermutet, dass die Anordnung der Übergangsmetallsilizid-partikel um Silizium eine stabile Domäne bildet, was die Volumenänderung von Letzterem während des Zyklierens in der Lithium Ionen Batterie ausgleicht sowie die Diffusion der Lithium Ionen zu den Silizium Kristallen erleichtert. Des Weiteren wird der Elektronenfluss durch die elektrische Leitfähigkeit der Übergangsmetallsilizide unterstützt. Zudem sind diese Verbindungen elektrochemisch inaktiv in der Lithium Ionen Batterie für ausgewählte Spannungsbereiche. Daher wird Lithiation und Volumenänderung des Matrixmaterials verhindert. Die Synthesen führten zu den erwarteten Produkten, welche dann elektrochemisch getestet wurden. In allen Fällen wurde anodisches Verhalten beobachtet was auf die Anwesenheit von elementarem Silizium zurückzuführen ist. Das beste Zyklierungsverhalten wurde für Systeme mit Mangan und Kupfer erhalten, jedoch mit vergleichsweise tiefen Werten der Kapazität. Dies könnte auf eine Oberflächenstabilisierung hinweisen aufgrund ausgedehnter Kontaktstellen der Phasen Silizium und Metallsilizid bedingt durch einen kleineren Si Anteil. Dennoch wird es noch ein langer Weg sein bis zur Herstellung einer solchen viel versprechenden Matrixstruktur.

In Kapitel 5 wurde LiCu_2Si als Ausgangsstoff für eine $\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$ ($\text{Cu}_{3.17}\text{Si}$) basierte leitfähige Matrix untersucht, welche das aktive Elektrodenmaterial einschliessen soll. Die irreversible in-situ Bildung dieses Grundgerüsts erfolgt durch die elektrochemische oder chemische Entfernung von Lithium aus LiCu_2Si und führt zu einer Struktur bestehend aus verbunden amorphen $\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$ Partikeln, welche die elektrochemisch aktiven Teilchen umschliessen. Die so geformte Kupfersilizid Matrix ist ein guter elektrischer Leiter, elektrochemisch inert und kompakt. Elektrochemische Extraktion von Lithium aus LiCu_2Si war nicht erfolgreich; jedoch führte die chemische Reaktion von LiCu_2Si und FePO_4

zur Bildung von $\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$ und LiFePO_4 . Die Zyklierung von Letzterem in der Lithium Ionen Batterie wurde in einer Mischung bestehend aus FePO_4 und 10 Gewichtsprozent LiCu_2Si erfolgreich nachgewiesen. Die Abscheidung von elementarem Kupfer durch Reaktion von LiCu_2Si mit Graphit wurde beobachtet und dadurch entstandenes amorphes Silizium als elektrochemisch aktives Material identifiziert. Die darauf folgende Zugabe von Si führte zu keiner Verbesserung des Zyklierungsverhalten. Zwar wurde die maximale Kapazität wurde durch steigenden Gehalt an Silizium erhöht, jedoch führte dies auch zu einem schnelleren Zerfall der Kapazität und somit zu einem schlechteren Zyklierungsverhalten.

Im letzten Kapitel wurden Methoden zur Kohlenstoffbeschichtung von Mikrometer Siliziumpartikel durch Pyrolyse von organischen Polymeren untersucht. Durch diesen Prozess soll eine Kohlenstoff-basierte Matrix geformt werden, welche ein guter Leiter für Lithium Ionen sowie elektrische Ladungen darstellt und die Siliziumteilchen vollständig umschliesst. Hierbei wird die Volumenausdehnung von Silizium durch Aufnahme von Lithium ausgeglichen und die Bildung der SEI Schicht kontrolliert. Drei verschiedene Polymere wurden untersucht: Polyacrylnitril (PAN), Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Polystyrol (PS). Diese Elastomere schmelzen während des Heizprozesses und umschliessen die Si Partikel gleichmässig. Zusätzlicher wurde Laktose Monohydrat als Kohlenstoffquelle in analoger Weise untersucht. PAN weist das beste Beschichtungsverhalten auf bezüglich geformter Kohlenstoffmenge sowie elektrochemischer Leistung. Pyrolyse von PVP führt zu einem geringeren Rückstand an Kohlenstoff, wo hingegen die Kohlenstoffbeschichtung durch Pyrolyse von PS beinahe nicht vorhanden ist. Die Pyrolyse von Laktose führt zu einer gleichmässigen Kohlenstoffbeschichtung; eine zeitgliche Oxidation der Silizium Partikel wurde nicht beobachtet. Zusätzlich wurde durch eine

systematische Studie der Dicke von Elektrodenfilmen gezeigt, dass die mechanische Stabilität und ein optimales Diffusionsverhalten nur für sehr dünne Filme garantiert ist. Die Dicke solcher Filme wurde durch Extrapolation auf 20 μm bestimmt. Ein 150 μm dünner Elektrodenfilm einer Mischung bestehend aus Si und PAN in einem Massenverhältnis von 4:1, welche bei 750 $^{\circ}\text{C}$ für 6 h unter Argon behandelt wurde, zeigte die die beste elektrochemische Leistung in der Lithium Ionen Batterie: Für eine Begrenzung der Entladekapazität auf 1200 mAh g^{-1} wurde eine stabile Ladekapazität $> 1100 \text{mAh g}^{-1}$ für 80 Zyklen gewährleistet.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen auf, dass für die erfolgreiche Verwendung von Silizium-basierten Anoden mit hoher Kapazität in der Lithium Ionen Batterie die Entwicklung noch flexiblerer Matrizen nötig ist. Die hier vorgestellten Wege zur Produktion von Silizium Materialien tiefer Dimension sowie deren Verbundstrukturen durch elektrochemische in-situ Methoden können für künftige Experimente in dieser Richtung von grossem Nutzen sein aufgrund der einfachen Herstellung sowie geringen Kosten.