

Materials Chemistry Dissertation

No.: 21 (2013)

Keke Chang

**Phase equilibria, thermodynamic and
electrochemical properties of cathodes in lithium
ion batteries based on the Li-(Co, Ni)-O system**

Shaker Verlag
Aachen 2013

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2013)

Copyright Shaker Verlag 2013

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2165-3

ISSN 1861-0595

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Abstract

Currently, LiCoO_2 is widely used as cathode in lithium ion batteries for “small” applications (e.g., laptops and cell phones). However, the relatively high cost and safety problems limit its applications in electric vehicles. Partial substitution of Co with other transition metals, such as Ni and Mn, can lower costs and improve battery performance and safety. The present dissertation aims at studying the Li-(Co,Ni)-O system using CALPHAD (calculation of phase diagrams) modeling and *ab initio* calculations. It is found that DFT (density functional theory) cannot be used to obtain accurate enthalpies of formation for transition metal-containing oxides. By probing a series of metal oxides using *ab initio* calculations, it is proposed that one needs to correct the GGA data with -0.8 and +0.8 eV shifts for oxides of transition metals with valence state of +2 and +4, respectively. This modifies strong correlations of localized and hybridized *d* transition metal states and provides an alternative to the Hubbard approach or the GW approximation, which enables the prediction of enthalpies of formation for transition metal-containing oxides.

In the first part of the dissertation, the proposed corrections have been verified by the available experimental enthalpy data of the lithium cobalt oxides and lithium nickel oxides. With the obtained enthalpies of formation and the empirical entropy data, Gibbs energy functions of the cathodes are determined and the cell voltages of lithium ion batteries are calculated. Compared to the previously calculated cell voltage data, which underestimate experimental data by up to 15%, the calculations reported here are in good agreement with previously published experimental data. Hence, it is evident that the proposed theoretical approaches enable the prediction of lithium ion battery cell voltages and provide reliable thermodynamic data for further CALPHAD modeling.

As important cathode materials, the O3- LiCoO_2 , O2- LiCoO_2 , O3- LiNiO_2 and O3-

$\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$ phases have been studied in detail. The corresponding systems are O3 and O2 structural $\text{LiCoO}_2\text{--CoO}_2$, O3 structural $\text{LiNiO}_2\text{--NiO}_2$ and $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2\text{--}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$. In the second and third parts of the dissertation, these systems are investigated using the CALPHAD approach. All the phases are described with appropriate sublattice models and parameters. The calculations on their phase diagrams and thermodynamic properties are in good agreement with literature data and the obtained *ab initio* results. Using the thermodynamic description derived in this dissertation, the cell voltages of Li/LiCoO_2 and $\text{Li}/\text{O3-Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$ are well reproduced.

Furthermore, the phase stability of the component oxides, which is of relevance for lithium ion battery safety issues, is of interest. In the fourth part, the binary Li--O system is assessed using the CALPHAD approach. The phase equilibria and thermodynamic data of this system are critically reviewed. The liquid phase and two stable lithium oxides, Li_2O and Li_2O_2 , are modeled. The Li--O phase diagram at 1 bar total pressure is established for the first time. The literature data and present *ab initio* results are satisfactorily accounted for by the thermodynamic description. A set of self-consistent thermodynamic parameters for the Li--O system was obtained for modeling of further multi-component Li-containing oxide systems.

Above all, the present work shows that CALPHAD modeling and *ab initio* calculations can successfully be used to predict the phase transitions in lithium ion batteries, as well as the cell voltages. This enables the design of future cathode materials with improved stability and efficiency.

Zusammenfassung

Heutzutage werden in vielen Geräten der Unterhaltungselektronik, wie beispielsweise Laptops oder Smartphones, Lithium-Ionen-Batterien als Energiespeicher eingesetzt, die mit LiCoO_2 als Kathodenmaterial arbeiten. In Elektrofahrzeugen jedoch kann LiCoO_2 nur begrenzt eingesetzt werden, da die Kosten vergleichsweise groß sind, und Sicherheitsbedenken existieren. Ein Ansatz, der die Materialkosten verringern und zugleich die Stabilität und Sicherheit der Batterie erhöhen kann, ist die teilweise Substitution von Co durch andere Übergangsmetalle wie beispielsweise Ni und Mn. Die vorliegende Dissertation befasst sich daher mit der Untersuchung des $\text{Li}-(\text{Co},\text{Ni})-\text{O}$ -Systems unter Zuhilfenahme der CALPHAD-Methode (zur Berechnung von Phasendiagrammen) und *ab initio*-Rechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Es konnte gezeigt werden, dass die DFT zur hochgenauen Bestimmung der Bildungsenthalpie gewisser metallhaltiger Oxide ungeeignet ist. Nach Untersuchung einer Reihe von Metalloxiden mittels *ab initio*-Rechnungen wird vorgeschlagen, die GGA-Daten der Oxide, in denen die Übergangsmetalle mit den Valenzzuständen +2 und +4 vorliegen, um -0,8 bzw. +0,8 eV zu korrigieren. Dies modifiziert die starken Korrelationen zwischen den lokalisierten und hybridisierten *d*-Orbital-Übergangsmetallzuständen und stellt eine Alternative zum Hubbard-Ansatz oder der GW-Näherung dar, wodurch die Vorhersage der Bildungsenthalpie von Oxiden, die Übergangsmetalle enthalten ermöglicht wird.

Im ersten Teil der Arbeit werden die vorhergesagten Korrekturen zuerst anhand experimenteller verfügbarer Enthalpiedaten unterschiedlicher Lithiumkobaltoxide und Lithiumnickeloxide auf ihre Richtigkeit überprüft. Anschließend werden mit den daraus erzielten Bildungsenthalpien und empirischen Entropiewerten die Gibbs-Energiefunktionen der Kathoden ermittelt und daraus die Zellspannung der Lithium-Ionen-Batterie berechnet. Im Vergleich zu den früher berechneten Zellspannungen, die die experimentellen Daten um teilweise bis zu 15% unterschätzten, zeigen die hier vorliegenden Rechnungen eine gute Übereinstimmung mit veröffentlichten experimentellen Daten. Daraus ist ersichtlich, dass die vorgeschlagene theoretische Methode nicht nur die Vorhersage der Zellspannung von Lithium-Ionen-Batterien ermöglicht, sondern auch thermodynamische Daten für weitere CALPHAD-Modellierungen zur

Verfügung stellen kann.

Als wichtige Kathodenmaterialien werden die O3-LiCoO₂-, O2-LiCoO₂-, O3-LiNiO₂- und die O3-Li(Co,Ni)O₂-Phase detaillierter untersucht. Die entsprechenden Systeme sind O3- und O2-LiCoO₂-CoO₂, O3-LiNiO₂-NiO₂ und Li(Co,Ni)O₂-(Co,Ni)O₂. Im zweiten und dritten Teil der Arbeit werden diese Systeme mittels der CALPHAD-Methode untersucht. Alle Phasen werden mittels geeigneter Untergittermodelle und Parameter beschrieben. Sowohl die Berechnungen der entsprechenden Phasendiagramme als auch die thermodynamischen Eigenschaften zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten und den *ab initio*-Ergebnissen. Legt man die hier erarbeitete thermodynamische Beschreibung zugrunde, so werden die Zellspannungen von Li/LiCoO₂ und Li/O3-Li(Co,Ni)O₂ sehr gut wiedergegeben.

Weiter ist die Phasenstabilität der in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzten Oxide zu betrachten, da diese sicherheitsrelevant ist. Im vierten Teil der Arbeit wird das binäre Li-O-System mittels CALPHAD-Ansatz behandelt. Dazu werden die Gleichgewichtsphasen und die thermodynamischen Daten zunächst kritisch untersucht. Nicht nur die Flüssigphase sondern auch die beiden stabilen Lithiumoxide, Li₂O und Li₂O₂, werden modelliert. Dabei wird erstmalig das Li-O-Phasendiagramm unter einem Umgebungsdruck von 1 bar erarbeitet. Die vorliegende thermodynamische Beschreibung gibt die experimentellen Befunde und *ab initio*-Ergebnisse zufriedenstellend wieder. Daraus wurde ein Satz selbstkonsistenter thermodynamischer Daten erzeugt, mit dessen Hilfe auch mehrkomponentige, lithiumhaltige Oxidsysteme modelliert werden können.

Diese Arbeit zeigt, dass es mit CALPHAD-Modellierungen und *ab initio*-Rechnungen nicht nur möglich ist, Phasenübergänge in einer Lithium-Ionen-Batterie zu berechnen, sondern auch deren Zellspannungen vorherzusagen. Damit können zukünftig Kathodenmaterialien mit verbesserter Stabilität und Effizienz entwickelt werden.

–