



Doctoral Thesis

## Rational electrode materials synthesis & design towards better Li-/Na- ion batteries

**Author(s):**

Zeng, Guobo

**Publication Date:**

2016

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010717626> →

**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. 23560

**RATIONAL ELECTRODE MATERIALS SYNTHESIS & DESIGN  
TOWARDS BETTER LI-/NA- ION BATTERIES**

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

Presented by

**GUOBO ZENG**

M.Sc. Materials Science, ETH Zurich  
Born on Dec. 3<sup>rd</sup>, 1985, Guilin, P. R. China

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Markus Niederberger, examiner  
Prof. Dr. Reinhard Nesper, co-examiner  
Prof. Dr. Petr Novák, co-examiner

May 2016 Zurich

---

## Abstract

---

Lithium ion batteries (LIBs) revolutionized the market for mobile devices after SONY® successfully commercialized the first  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2/\text{C}$  cell in 1991. Today, with an ever-increasing demand for portable electronic devices and the next generation electric and hybrid-electric vehicles (EVs/HEVs), the batteries are hitting a bottleneck. Energy/power density, lifespan, safety and cost are critical issues that continue to plague the development of LIBs for the potential market of EVs. Among all components in a LIB, the electrode materials hold the key factors towards better performance for the batteries.

The development of “electrode materials on nanoscale” has been attracting great attention, in virtue of their exceptional characteristics that distinguish them from those of bulk crystals. In addition to down-sizing strategy, “design of nanostructured electrode architectures” is another key towards superior battery performance.

In the scope of my PhD study, I mainly focus on the synthesis of electrode materials and the design of electrode architectures on nanoscale level, aiming at better batteries. Followed by a very general introduction to the state of art of LIBs, I am going to report three individual stories including the cathode and anode materials.

Olivine- $\text{LiFePO}_4$ , one of the most successful cathode candidates for LIBs, was discovered by Goodenough *et al.* in 1997. When high pressure (65 kbar) and elevated temperature (900 °C) is applied, olivine- $\text{LiFePO}_4$  ( $\alpha$ -phase) transforms into the high-pressure phase ( $\beta$ -phase). In Chapter 2, we report a facile approach to directly tailor the two polymorphs of  $\text{LiFePO}_4$  in a controlled way under mild conditions. Employing a microwave-assisted non-aqueous route, highly crystalline  $\text{LiFePO}_4$  with either  $\alpha$ - or  $\beta$ -phase can be efficiently synthesized, and their electrochemical behavior was systematically studied.

In Chapter 3, we will switch to the anode materials. Spinel-type metal oxides ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) are able to deliver high capacities *via* conversion reaction mechanism. However, they

suffer from poor  $\text{Li}^+$  and  $e^-$  conductivities and the drastic volume changes upon Li-ion uptake severely impede the high-rate and cyclability performance towards their practical application. We present a general and facile approach to fabricate flexible spinel-type oxide/reduced graphene oxide (rGO) composite aerogels as binder-free anodes. Benefitting from the hierarchical porosity, conductive network and mechanical stability constructed by inter-penetrated rGO layers, and from the pillar effect of NPs in between rGO sheets, the hybrid system synergistically enhances the intrinsic properties of each component. Consequently, the spinel/rGO composite aerogels demonstrated much enhanced rate capability and long-term stability without obvious capacity fading for 1000 cycles at high current rates.

Inspired by the concept above, we further generalized the strategy of the composite aerogels used in LIBs. In Chapter 4, we will focus more on the fabrication of hierarchical graphene-composite aerogels. Since 2004 graphene and its derivatives have attracted immense attention owing to its highly appealing properties. When it is used in batteries as anode, despite of huge research efforts, the capacity, rate performance and long-term stability of graphene-based batteries is still far from being satisfactory. We fabricate a graphene-based composite aerogel in which three categories of spacers on different length scales between the graphene sheets build up a complex hierarchical structure. As a result of the multi-scale spacers strategy, the composite aerogel anodes offered ultra-long stability over 10'000 cycles, still with high energy/power density.

At the end, I will give a very brief description about what we are still working on, *e.g.* rational tailoring the polymorphs of  $\text{LiFePO}_4$  or sodium-ion batteries.

Through this dissertation, I hope we have pushed the front line of energy storage and conversion research a little forward.

---

## Zusammenfassung

---

Lithium Ionen Batterien (LIBs) revolutionierten den Markt für mobile Geräte, nachdem SONY® die erste  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2/\text{C}$  Batterie/Zelle im Jahre 1991 kommerzialisierte. Durch die stetig steigenden Anforderungen in tragbaren elektronischen Geräten als auch durch die Anwendungen in Elektroautos gerät die Leistungsfähigkeit gegenwärtiger Batterien an ihre Grenzen. Energie/Leistungsdichte, Lebenszeit, Sicherheit und Kosten sind kritische Grössen, welche die potentielle Vermarktung von Elektro- und/oder Hybridautos (EA/HA) basierend auf LIBs begrenzen. Verglichen mit anderen Komponenten in einer LIB stellen Elektrodenmaterialien die Schlüsselfaktoren dar bezüglich deren Leistungsfähigkeit.

Die Entwicklung von Elektrodenmaterialien im Nanobereich hat grosse Aufmerksamkeit auf sich gezogen aufgrund ihrer aussergewöhnlichen Eigenschaften, welche sich markant von Elektrodenmaterialien im Makrobereich unterscheiden. Zusätzlich zur „Nano-Miniaturisierung“ ist das Design einer nanostrukturierten Elektrodenarchitektur ein weiteres wichtiges Element, um die Batterieleistung zu verbessern.

Im Zentrum meiner Doktorarbeit stehen die Synthese von Elektrodenmaterialien und das Design von Elektrodenarchitekturen im Nanobereich mit dem Ziel, leistungsfähigere Batterien zu erhalten. Gefolgt von einer allgemeinen Einführung bezüglich des aktuellen Standes der Batterieforschung der LIB(s) werde ich drei verschiedene Methoden betreffend Kathoden- und Anodenmaterialien darlegen.

Olivin- $\text{LiFePO}_4$ , einer der besten Kathodenmaterialien in Bezug auf LIBs wurde im Jahr 1997 von Goodenough *et al.* entdeckt. Unter hohem Druck (65 kbar) und hohen Temperaturen (900°C) wandelt sich Olivin- $\text{LiFePO}_4$  ( $\alpha$ -Phase) in die Hochtemperaturphase ( $\beta$ -phase) um. Im 2. Kapitel dokumentieren wir ein einfaches Vorgehen, um die beiden Polymorphe des  $\text{LiFePO}_4$  unter milden Bedingungen kontrolliert zu erhalten. Eine mikrowellengestützte, nichtwässrige Syntheseroute wurde gewählt, um die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase zu synthetisieren. Des Weiteren wurden deren elektrochemische Eigenschaften systematisch untersucht.

Im Kapitel drei wechseln wir zu den Anodenmaterialien. Metall Oxide des Spinel-Typs ( $AB_2O_4$ ) verfügen über hohe Kapazitäten *via* Umwandlungsreaktionsmechanismus. Dem gegenüber steht die schlechte  $Li^+$ - und  $e^-$ - Leitfähigkeit und die drastische Volumenänderung bei  $Li$ -Ionen Aufnahme. Dies hat negative Auswirkungen auf die Zyklierfähigkeit als auch auf die Schnelladefähigkeit, womit die Anwendbarkeit in der Praxis eingeschränkt ist. In diesem Kapitel legen wir eine allgemeine und einfache Methode dar, flexible Membranen des Spinel-Typs/reduziertes Graphenoxid (rGO) als binderfreie Aerogele herzustellen. Die hierarchische Porosität des leitfähigen Netzwerks ermöglicht eine hohe mechanische Stabilität durch die Verkeilung von rGO Schichten mit den Nanopartikeln. Die dadurch entstehenden Synergismen verbessern die intrinsischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten. Deshalb weist das Spinel/rGO Komposit Aerogel eine viel höhere Schnellladerate als auch eine höhere Langzeitstabilität auf, ohne nennenswerte Kapazitätsverluste während 1000 Ladungszyklen bei hohen Ladungsdichten zu verzeichnen.

Inspiziert durch das oben erwähnte Konzept haben wir uns die selbige Strategie zunutze gemacht. Im Kapitel vier wird die Herstellung von hierarchischen Graphenoxid Kompositaerogelen genauer erläutert. Seit dem Jahr 2004 haben Graphen und dessen Abkömmlinge grosse Aufmerksamkeit auf sich gezogen aufgrund deren vorteilhaften Eigenschaften. Trotz grosser Forschungsarbeit auf diesem Gebiet sind Kapazität, Ratenleistung und Langzeitstabilität von Graphen basierten Kompositaerogel-Batterien verbesserungswürdig. Wir dokumentieren Graphen basierte Kompositaerogele mit drei verschiedenen Kategorien von Abstandshaltern in verschiedenen Längenbereichen zwischen Graphenschichten, welche eine Komplexe hierarchische Struktur bilden. Diese „multiskalen-Zwischenstück“ Strategie erlaubt es, Kompositaerogel-Anoden mit einer grossen Langzeitstabilität von über 10'000 Zyklen zu erhalten, und die ausserdem eine hohe Energie/Leistungsdichte aufweisen.

Am Schluss werde ich kurz beschreiben, an welchem Forschungsthema ich aktuell arbeite, wie z.B. die Rationalisierung der polymorphen Formen von  $LiFePO_4$  oder Natriumionen Batterien.

Durch diese Dissertation hoffe ich, die Grenzen der Energiespeicherung und Umwandlung etwas vorangetrieben zu haben.