

# SEOSTETTUJEN LITIUMIONIAKKUMATERIAALIEN KARAKTERISOINTI

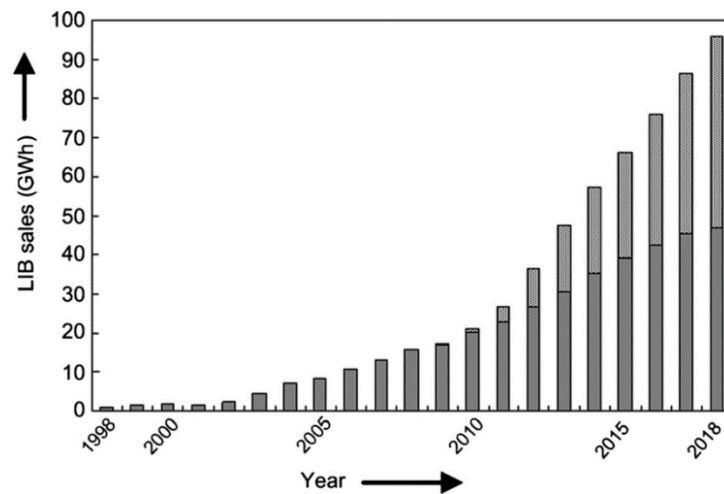
Teemu Tuovinen  
Kandidaatin tutkielma  
Kemian tutkinto-ohjelma  
Oulun yliopisto  
2018

# Sisällysluettelo

1 JOHDANTO .....	2
2 LITIUMIONIAKKUMATERIAALIT JA MATERIAALIEN VANHENEMINEN.....	4
2.1. Yleistä.....	4
2.2. Anodimateriaalit .....	6
2.3. Katodimateriaalit ja seostus .....	7
2.4. Elektrolyyttiliuos .....	14
3 SEOSTETTUIEN KATODIMATERIAALIEN VALMISTUS .....	16
4 LITIUMIONIAKKUIEN KATODIMATERIAALIEN <i>EX SITU</i> -KARAKTERISOINTI .....	19
4.1. Yleistä.....	19
4.2. Röntgenpohjaiset karakterisointimenetelmät .....	19
4.3. Spektrofotometriset menetelmät .....	21
4.4. Mikroskooppiset menetelmät .....	21
4.5. Muut menetelmät .....	23
5 LITIUMIONIAKKUMATERIAALIEN <i>IN SITU</i> -KARAKTERISOINTI.....	25
6 YHTEENVETO.....	28
7 LÄHTEET .....	31

## 1 JOHDANTO

Litiumioniakkujen ominaisuudet ovat vastanneet hyvin voimakkaasti kasvavan elektroniikkateollisuuden tarpeita. Suuri kapasitanssi, energiatiheys ja vähäiset muistiefektit ovat litiumioniakkujen suurimpia etuja kilpaileviin akkutyyppeihin verrattuna. Yhä suurempi merkitys on myös vähäisellä varaushävikillä<sup>1</sup> varastoinnin yhteydessä. Kuten kuvasta 1 nähdään, litiumioniakkujen myynti on kasvanut viime vuosina eksponentiaalisesti ja kysynnän ennustetaan jatkavan kasvuaan.



Kuva 1. Litiumioniakkujen myynnin kasvu. Vaalealla sähköautojen kysyntä, tummalla muut kuluttajaelektroniikka.<sup>2</sup>

Sähköautojen, mukaan lukien hybridiautot, käyttöönotto on kuluneen vuosikymmenen aikana kasvanut merkittävästi kuluttajien ympäristötietoisuuden kasvaessa<sup>2,3</sup>. Käyttöönottoa lisännee usean maan päätös kieltää fossiilisia polttoaineita käyttävät autot tulevilla vuosikymmenillä. Samalla on muodostunut kasvava tarve kehittää energiavarastoja ja ”puskurointikeinoja” puhtaan energiantuotannon, kuten tuuli- tai aurinkovoiman, jakelun joustavoittamiseksi. Sähköenergian varastointi kemiallisena energiana akkuihin ylituotannon aikana on yksi mahdollisista vaihtoehdoista.<sup>4</sup> Sekä autojen että sähköntuotannon energian varastoinnissa käytettävien puskuriakkujen elinkaaren on kuitenkin oltava huomattavasti pidempi kuin esimerkiksi mobiililaitteiden akkujen. Sähköautojen valmistajat pyrkivät maksimoimaan autojen toimintasäteen ilman huomattavan raskaita akkuja.<sup>5</sup> Näiden alojen kasvavat tarpeet asettavatkin uusia

vaatimuksia akuille ja niissä käytettäville materiaaleille.<sup>1</sup> Akkujen eliniän pidentyessä paranee myös tuotteen ympäristöystävällisyys, sillä uusiutuvaa sähköä käyttävän sähköauton hiilijalanjäljestä yli kolmannes voi muodostua akun valmistuksesta.<sup>6</sup>

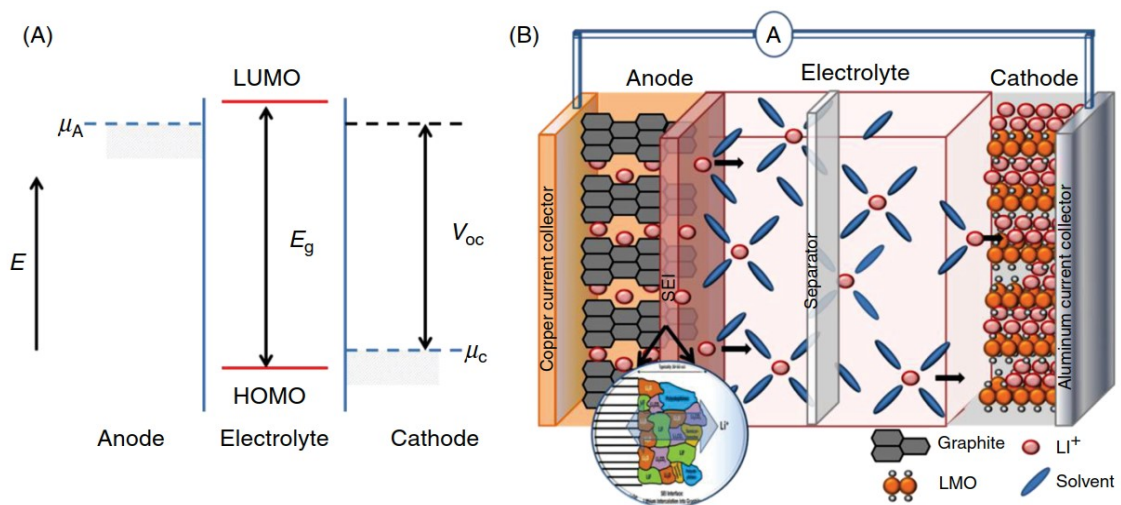
Turvallisten akkujen kehittämiseksi täytyy karakterisoida akkujen toiminnan vaikutukset eri vaiheissa. Litiumioniakkujen karakterisointi voidaan jakaa kahteen osaan. Itse akkujen ja akkujen valmistukseen käytettävien raaka-aineiden karakterisointiin. Näiden välissä on *in situ* -tutkimus, missä akun materiaaleja tutkitaan akun toiminnan aikana. Tämä luonnollisesti vaatii tavanomaisesta karakterisoinnista poiketen huomattavasti erilaisia rakenteita ja laitteistoja, jotka esimerkiksi päästävät röntgensäteet akun sisään. Näin akkumateriaalien dynaamiset muutokset saadaan mitattua reaaliajassa, eikä hetkittäisinä tasapainotiloina. Pääsääntöisesti *in situ* -tutkimukset ovat jalostetumpien vaiheiden tutkimusta, jota tehdään, kun materiaalien ominaisuudet tunnetaan jo hyvin. Mitä haastavammats mittausolosuhteet, kuten ultravakuumi, sitä vaikeampaa ja kalliimpaa *in situ* -mittaaminen on. Siksi raaka-aineiden karakterisointi on tärkeässä osassa akkujen kehitystyössä.<sup>7</sup>

Lopullisia akkuja karakterisoidaan yleisesti niiden sähköisten ominaisuuksien kautta. Akkujen kestoja voidaan mitata tekemällä sarjoja latauksia ja varauksen purkuja, syklejä. Kehitystyön tuloksena syntyvien akkujen turvallisuuden kannalta on tärkeää tutkia niitä myös olosuhteissa, joihin akkuja ei ole tarkoitettu. Esimerkiksi tärkeää tutkimusta tehdään akun toimiessa ylivarautuneena, korkeissa tai matalissa lämpötiloissa.<sup>1,7</sup>

## 2 LITIUMIONIAKKUMATERIAALIT JA MATERIAALIEN VANHENEMINEN

### 2.1. Yleistä

Litiumioniakun toimintaperiaate on esitetty kuvassa 2. Kuvasta 2A nähdään molekyyliorbitaalien kautta tarkasteltuna litiumioniakkujen toimintaa rajoittavat ominaisuudet. Anodin ja katodin sähkökemialliset ominaisuudet, yhdessä elektrolyytin stabiilisuusalueen kanssa, muodostavat litiumioniakun käyttöjännitteen rajat<sup>8</sup>. Kuvasta 2B nähdään litiumioniakkujen rakenne ja toiminta. Kuten kaikki akut, litiumioniakut koostuvat katodista (engl. cathode) ja anodista (engl. anode), joiden välillä oleva potentiaaliero pyrkii tasoittumaan varauksen purkautuessa. Litiumioniakkujen tapauksessa varauksen purkautuminen perustuu litiumionien kulkuun elektrolyytissä (engl. electrolyte). Siirtyneitä ioneja tasapainottaa sähköisesti elektronien virtaus, muodostuva sähkövirta, johtimessa. Katodin ja anodin välillä oleva ohut huokoinen kalvo (separaattori, engl. separator) päästää litiumionit kulkeutumaan kalvon läpi vapaasti, mutta estää katodin ja anodin kosketuksen oikosulun välttämiseksi.



Kuva 2. A) Litiumioniakulle tyypillinen, elektrodien välisen energian suhteellinen energiakaavio, jossa  $\mu_A$  ja  $\mu_C$  ovat anodin sekä katodin sähkökemialliset potentiaalit,  $E_g$  energiarako,  $V_{oc}$  akun käyttöjännite, HOMO elektrolyytin korkein miehitetty molekyyliorbitaali ja LUMO elektrolyytin alin miehittämätön molekyyliorbitaali. B) Litiumioniakun rakenne ja litiumionin kulkeutuminen grafiittikerroksesta litiummetallioksidi (LMO) kerrokseen.<sup>8</sup>

Litiumioniakkujen anodimateriaalina käytetään hiiltä ja yleisesti grafiittia (engl. graphite)<sup>1</sup>. Grafiitin soveltuu hyvin anodimateriaaliksi sen ominaisuuksien, mukaan lukien halvan markkinahinnan, ansiosta. Sen kehityksessä on päästy lähelle teoreettista kapasiteettia, 372 mAh/g, kun taas katodimateriaaleissa jäädyään teoreettisesta arvosta noin puoleen<sup>5</sup>. Tämä johtuu siitä, että katodimateriaalin virrantiheys riippuu turvallisesti irrotettavien litiumionien määrästä. Mikäli litiumioneja irtoaa liikaa, alkavat katodin kerrosrakenteet luhistua (engl. collapse) ja akkuun tulee pysyviä vaurioita. Toisaalta katodimateriaalien haasteet rohkaisevat etsimään myös uusia anodipuolen materiaalityypit ratkaisuja ominaisuuksien (kuten energiatiheyden, kennon stabiilisuuden) parantamiseksi.<sup>1</sup>

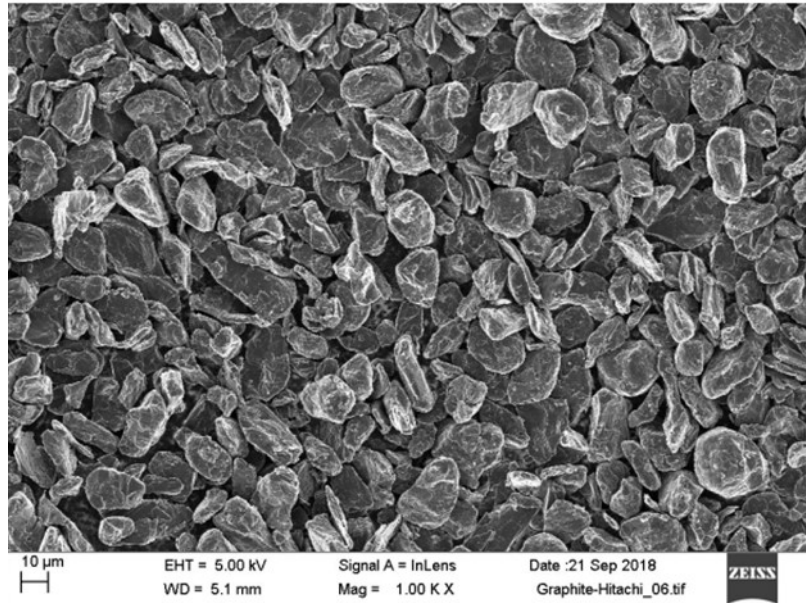
Elektrolyyttiliuos on kriittisessä roolissa, kun anodin pinnalle muodostuu kiinteä elektrolyyttikerros, SEI-kerros (solid electrolyte interphase), joka koostuu useista erilaisista elektrolyytin pelkistymistuotteista ja litiumyhdisteistä, kuten LiF, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sekä orgaanisista litiumyhdisteistä<sup>9</sup>. Ohuena kerroksena SEI-kerros ei estä litiumionien kulkeutumista grafiittikerrokseen. Muodostumisen jälkeen SEI-kerros suojaa anodia akun sähkökemiallisilta olosuhteilta. Elektrolyyttiliuoksen on myös oltava stabiili ja kyettävä kuljettamaan litiumionit tehokkaasti katodin ja anodin väliltä. Hyvä elektrolyyttiliuos toimii myös eristeenä elektronien kululle: elektrolyytissä kulkeutuvat elektronit aiheuttavat sähkövarauksen purkautumista varastoinnin aikana. Elektrolyyttiliuokseksi on litiumioniakuissa vakiintunut etyleenikarbonaattiin (EC) tai karbonaattiseokseen liuotettu elektrolyyttisuola, litiumheksafluorofosfaatti (LiPF<sub>6</sub>). Vaikka elektrolyyttiliuoksia tutkitaan paljon ja sekä EC:tä että LiPF<sub>6</sub>:ia parempia vaihtoehtoja löytyy useilta osa-alueelta, ovat em. EC:n ja litiumsuolan ominaisuudet (kuten terminen stabiilisuus) kokonaisuutena muita vaihtoehtoja paremmat. Elektrolyyttivalinta on merkittävässä osassa esimerkiksi litiumioniakkujen toimintalämpötilan muodostumista.<sup>10</sup>

Katodimateriaalit ovat perinteisesti olleet  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-rakenteen omaavia, eli kerroksittaisen rakenteen muodostavia, litium-metalli-oksiedeja (LiMO<sub>2</sub>). 1990-luvulta asti vakiintuneena katodimateriaalina on ladattavassa elektroniikassa ollut litiumkobolttioksidi LiCoO<sub>2</sub>. Nykyiset vaatimukset ja koboltin maailmanmarkkinahinta kuitenkin ohjaavat kehittelemään uusia vähän kobolttia sisältäviä oksidimateriaaleja, seosoksiedeja. Metalleja seostamalla on mahdollista saada ominaisuuksia, mihin puhtailla materiaaleilla ei yksistään

päästäisi. Erialaisten metallien ja pitoisuussuhteiden määrä on valtava, joten tutkittavaa riittää. Näistä materiaaleista tämä tutkielma keskittyy kobolttin, mangaanin ja nikkelin seoksien (kunkin metallin pitoisuus yli 5%) tehtyihin seostuksiin (lisätyn metallin pitoisuus alle 5%).<sup>5</sup>

## 2.2. Anodimateriaalit

Anodimateriaalina käytetään useimmiten hiilen eri allotrooppeja, kuten yleisesti käytettyä ja parhaiten tutkittua muotoa grafiittia (Kuva 3) tai hiilinanopalloja. Kuten katodimateriaali, myös grafiitti muodostuu kerrosrakenteesta. Litiumionit siirtyvät grafiittiin muodostaen interkalaatioyhdisteen hiilen kanssa. Interkalaatiota merkitään tässä tapauksessa  $\text{Li}_x\text{C}_6$ .<sup>1,11</sup> Elektrodeja yhdistävä elektrolyytti ei kuitenkaan ole sähkökemiallisesti stabiili litiumioniakkujen toimintaympäristössä, vaan pelkistyspotentiaali riittää aiheuttamaan reaktioita anodin pinnassa. Reaktio kuitenkin muodostaa ensimmäisen syklin yhteydessä suojaavan, kiinteän, kerroksen anodin pintaan (SEI-kerros). SEI-kerros päästää litiumionit kulkeutumaan anodille, mutta estää hapetus-pelkistysreaktioiden syntymistä elektrodien pinnoilla. Lisäksi kerros estää elektronien siirtymistä elektrodien välillä. Näin ollen ensimmäisen kerroksen muodostuttua SEI-kerroksen muodostuminen on hyvin hidasta ja kerros suojaa akkua varauksen purkautumiselta ja elektrolyyttiliuosta ylimääräisiltä reaktioilta. Kerros ei kuitenkaan ole täydellinen ja elektrolyytin pelkistyminen jatkuu hitaasti. SEI-kerroksen muodostuminen voi pitkällä aikavälillä aiheuttaa ongelmia. Se tukkii anodirakenteen huokoisuutta ja siten vähentää anodin pinta-alaa. Samalla reaktiossa kuluu litiumioneja ja siten akun kapasiteetti putoaa. Lämpimät säilytysolosuhteet kasvattavat elektrolyytin reaktioita litiumionien kanssa, ja siten edistävät SEI-kerroksen muodostumista.<sup>1</sup>



Kuva 3. Kaupallista litiumioniakuissa käytettävää grafiittia.

Grafiittianodit ovat myös herkkiä litiumionien pelkistymiselle pinnalle niiden toiminta jännitteen ollessa lähellä  $\text{Li}/\text{Li}^+$  pelkistymisen kanssa<sup>11</sup>. Pelkistynyt litium muodostaa metallilonkeroita, jotka haittaavat anodin toimintaa. Litiummetalli hapettuu 100 mV jännitteessä, mikä on vähemmän kuin tarvitaan litiumionien vapauttamiseen grafiittikerroksista. Syntyneen metallisen litiumin ionisoituminen aiheuttaa virtapiikin akun varauksen purkautumisen alkuun. Kylmyys edesauttaa litiumin muodostumista anodin pintaan.<sup>1,11</sup>

Mikäli grafiittikerrosten välisiin hiili-hiili-sidoksiin kohdistuu liikaa rasitusta, aiheutuu grafiitin kuoriutumista tai halkeilua ja anodimateriaali rappeutuu hyvin nopeasti. Suurimman rasituksen aiheuttaa yleisesti elektrolyyttiliuos. Liuotinta voi päästä grafiittikerrokseen tai elektrolyytti voi reagoida ja muodostaa kaasuja.<sup>1</sup>

### 2.3. Katodimateriaalit ja seostus

Katodimateriaali koostuu litiumista, metallista ja hapestä, jolle voidaan kirjoittaa yleiskaava  $\text{LiMO}_2$ , jossa M on siirtymämetalli, tai metalleja, kuten koboltti, mangaani tai nikkeli. Koboltti on litiumioniakkumateriaalina tehokkain, mutta kallein ja ympäristölle haitallisin. Ensimmäiset kaupalliset litiumioniakut valmistettiin litiumkobolttioksidista,  $\text{LiCoO}_2$ .



Materiaali on vieläkin yleisesti käytössä sen hyvien ominaisuuksien ansiosta. Suuri ominaiskapasitanssi, laaja toiminta-alue toimintalämpötilan suhteen ja vähäiset muistiefektit ovat kobolttioksidille ominaisia ja olleet osa litiumioniakkujen läpimurtoa. Kuitenkin koboltin korkea maailmanmarkkinahinta estää materiaalin käyttämisen suurissa akkuissa tarvitsemissa sovelluksissa, kuten sähköautoissa.<sup>7</sup>

Metallioksidit muodostavat säännöllisiä kerrosrakenteita, niin sanottuja  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -rakenteita. Litiumionit asettuvat kerrosten väleille, mistä ne pääsevät kulkeutumaan elektrolyyttiliuokseen. Samalla kerrosten metallioksidien metalleista irtoaa elektroneja, jotta ulkoinen varaus pysyy neutraalina. Metallien varauksen muuttuessa positiivisemmaksi niiden välinen sähköinen hylkimisvoima kasvaa. Hylkiminen aiheuttaa metallioksidikerrosten väliseen etäisyyteen muutoksia, joita pyritään minimoimaan. Liian suuret muutokset aiheuttavat mikrohalkeamia rakenteisiin, jotka ajan kuluessa rapauttavat (engl. degradation) akun materiaaleja. Riippuen käytetystä metallista, reaktion aikana voi esiintyä ylimääräistä metallien siirtymistä. Metallit voivat korvata lähtevän litiumionin ja aiheuttaa katodimateriaalin deaktivoitumista. Metallionit voivat myös siirtyä elektrolyyttiin ja anodille. Metallioksidien kiderakenne, ja siten toiminta, voi myös muuttua täysin. Esimerkiksi yleinen muutos on kerrosrakenteesta natriumkloridille tyyppilliseen  $\text{Fm}3\text{m}$  -rakenteeseen. Rakenteelliset muutokset aiheuttavat kapasitanssin pienenemistä, sillä aktiivisen materiaalin osuus pienenee.<sup>1</sup>

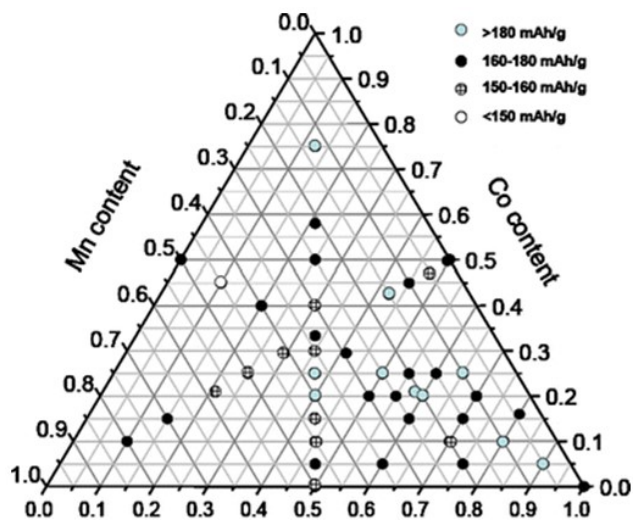
Mikäli litiumionien poistoa jatketaan liian pitkälle, hapettumisreaktio voi kohdistua metallioksidien happeen. Tällöin akun sisään muodostuu happikaasua, joka aiheuttaa palo- ja räjähdysvaaran laitteisiin. Näin ollen kaikkia litiumioneja ei voida poistaa rakenteesta. Rakenteita voidaan kuitenkin tukea sekoittamalla eri metalleja. Metallioksidiseoksia on tutkittu pitkään ja koboltin, mangaanin ja nikkelin seoksista muodostuvia akkumateriaaleja on useita. Metallit muodostavat samoja kanavarakenteita katodin sisälle, mitä puhtaatkin materiaalit.

Eri metalleille on erilaiset ominaisuudet. Nikkelioksidin kapasitanssi on kobolttia parempi, johtuen nikkelin pienemmästä hapetuspotentiaalista. Nikkelioksidirakenteista voidaan irrottaa suurempi osuus litiumioneja ilman kemiallista epästabiiliutta.  $\text{Ni}^{2+}$ -ionin ja  $\text{Li}^+$ -ionin

koot ovat kuitenkin hyvin lähellä toisiaan, jolloin nikkeli-ioni korvaa helposti lähteneen litiumionin. Korvautumista tapahtuu useita kertoja akun varaus-purkaussyklin aikana, mikä johtaa katodimateriaalin nopeaan hajoamiseen. Korvautumista helpottaa nikkelin ja hapen heikko sidos.<sup>5,12</sup>

Mangaanioksidi käyttö, vaikkakin olisi kobolttiin verrattuna halpaa, vähentää ominaiskapasitanssia<sup>12</sup>, sillä mangaani ei osallistu varauksen muodostumiseen hapettumalla. Lisäksi suurilla mangaanipitoisuuksilla muodostuu ensimmäisen syklin aikana  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , joka esiintyy erilaisella kiderakenteella.<sup>5</sup>

Sekoittamalla em. kolmea metallioksidia (nikkeliä, kobolttia ja mangaania) keskenään saadaan valmistettua ns. NCM-materiaalia. NCM-materiaalien ominaisuudet ovat yksittäisiä metallioksidgeja paremmat. Erilaisia NCM-materiaaleja on useita ja ne nimetään käytettyjen metallien suhteiden mukaisesti. Esimerkiksi NCM111:lle voidaan kirjoittaa rakennekaava  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ , eli jokaista metallioksidia on samassa suhteessa. Kuvasta 4 nähdään eri seospitoisuuksien vaikutus litiumioniakun kapasiteettiin.



Kuva 4. Eri Ni-Co-Mn-seossuhteiden vaikutus litiumioniakun kapasiteettiin.<sup>13</sup>

Seostetuissa materiaaleissa koboltti inhiboi nikkelin siirtymistä korvaamaan litumia kerrosten välille ja siten vähentää materiaalin rappeutumista. Mangaanin lisäys puolestaan pienentää katodimateriaalien kustannuksia ja tukee kiderakenteita.<sup>5</sup> Kehitettyjen seosten ominaisuudet eivät kuitenkaan nykyään täytä yhä kasvavia vaatimuksia. Hybridi- ja

sähköautojen akuilta vaaditaan jopa 15 vuoden käyttöaika<sup>1</sup>, akkujen tulee olla kevyitä, eikä varaus saa purkautua itsenäisesti.

Käyttöiän ja energiatihedysten kasvattamiseen onkin kehitelty uusia, seostettuja, materiaaleja. Termien seostus (engl. doping) ja sekoitus (engl. mixing) ero ei ole täysin selkeä, mutta ero voidaan määrittää pitoisuuksien mukaan. Seostuksesta lisättävän aineen pitoisuuden jäädessä alle 5% kokonaismetallioksidipitoisuudesta ja metallioksidiseoksista pitoisuuksien ylittäessä 10%.

Kuten sekoitetut, myös seostetut metallioksidit kuitenkin vahvistavat rakenteita. Usein seostukseen käytetyt materiaalit ovat sähkökemiallisesti inerttejä akun olosuhteissa ja ylläpitävät rakenteita aktiivisten ionien hapettua ja pelkistyessä. Toisaalta litiumioneja pitää vapautua riittävästi, jotta sähkövirtaa syntyy haluttu määrä. Näin ollen seostettua metallioksidia halutaan mahdollisimman pieni määrä suuren ominaiskapasitanssin säilyttämiseksi.

Eri metalleja on tutkittu paljon. Kobolttin<sup>14,15</sup>, nikkelin ja mangaanin lisäksi, ainakin seuraavia metalleja ja puolimetalleja on tutkittu<sup>5,16</sup>: Al<sup>15,17–21</sup>, B<sup>22</sup>, Bi, Ca, Ce<sup>23</sup>, Cr<sup>14,15,21</sup>, Fe<sup>14,15</sup>, Ga<sup>15</sup>, K, La<sup>24</sup>, Mg<sup>15,21,25</sup>, Na<sup>26</sup>, Si<sup>27</sup>, Sn<sup>27</sup>, Ti<sup>15,28</sup>, Zn<sup>29</sup>, Zr<sup>30,31</sup> ja Y<sup>32</sup>. Seostamalla pyritään kasvattamaan litiumioniakkujen kapasiteettia ja stabiiliutta korotetuissa jännitteissä. Puhtaissa NCM-materiaaleissa toimintajännite on materiaalista riippuen 4,2–4,3 V. Jos materiaalia käytetään suuremmalla jännitteellä, kapasiteetti putoaa nopeasti. Kapasiteettiin kuitenkin vaikuttavat monet tekijät, kuten esimerkiksi akun lämpötila, mikä vaikeuttaa seostuksista tehtyjen tutkimusten vertaamista toisiinsa.<sup>5</sup>

Seostukseen käytetyt materiaalit voidaan jakaa kationisiin ja anionisiin materiaaleihin sen mukaisesti, korvataanko metallioksidiseoksen metalli (kationi) vai happi (anioni). Yllä mainituista metalleista ja puolimetalleista kationeiksi luokitellaan pii (Si) ja boori (B). Lisäksi seostettava metalli voi korvata litiumionin rakenteesta. Tähän luokkaan kuuluu natrium (Na), magnesium (Mg) ja kalsium (Ca).<sup>5</sup>

Alumiinia (Al) käytetään sekä katodimateriaalin pinnoitukseen että tasa-aineeseen tehtävään seostukseen<sup>5</sup>. Alumiini esiintyy Al<sup>3+</sup> -ionina, ja muodostaa kerroksia tukevia

rakenteita metallioksidissa. Se ei kuitenkaan voi hapettua edelleen, joten alumiini ei suoraan osallistu akun sähkökemialliseen toimintaan<sup>5,15,16</sup>, vaikka Lin ja Lu<sup>17</sup> raportoivat alumiinin lisäävän kobolttin sähkökemiallista toimintaa ja siten helpottavan litiumionien lähtöä. Alumiini siirtyy litiumionin poistuessa tetraedriseen asemaan kerrosten välillä ja estää siten muilta metalleilta, erityisesti nikkeliltä, siirtymisen. Yhdistettynä alumiinin ja hapen väliseen vahvaan sidokseen se vähentää akkumateriaalin rapautumista ja pidentää litiumioniakun elinikää.<sup>5,15</sup> Dogan et al.<sup>20</sup> NMR-tutkimuksissa havaittiin merkittävä alumiinin puute hilarakenteissa, kun yhdiste on mangaanirikasta. Tulokset viittaavat siihen, etteivät alumiini ja mangaani sovellu käytettäväksi samassa seoksessa. Heidän tulosten mukaan akun toimiessa alumiini rikastuu kobolttin ympärille.

Pan et al.<sup>22</sup> valmistivat boorilla (B) seostettua litiumrikasta  $\text{Li}(\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54})\text{BxO}_2$  katodimateriaalia. He valmistivat seostetun ja seostamattoman verrokkimateriaalin sekoittamalla metallit karboksyylihapon suoloina, minkä jälkeen seos kuivattiin ja lämpökäsiteltiin. Boori seostettiin yhdessä suolojen kanssa boorioksidina. Seostuksen tarkoitus oli ensisijaisesti estää siirtymämetalleja siirtymästä litiumkerrokseen. Tutkituista pitoisuuksista 2% booria paransi materiaalin stabiiliutta, mutta 5% heikensi kapasiteettia huomattavasti. Analyysitulosten perusteella Pan et al.<sup>22</sup> osoittivat parantuneen stabiilisuuden johtuvan siirtymämetallien liikkumisen estosta.

Xia et al.<sup>23</sup> seostivat ceriumia (Ce) NCM-523:een. He raportoivat ceriumin kasvattavan stabiiliutta verrattuna seostamattomaan materiaalin, kun käyttöjännite oli 4,25 tai 4,5V ja virrantiheys oli yli 2C. He osoittivat XRD-diffraktometrian avulla ceriumin jakautuvan kiderakenteeseen tasaisesti. Kasvaneen stabiiliuden mahdolliseksi syyksi esitettiin, että cerium tukee rakennetta ja estää nikkeliä siirtymästä litiumin paikalle. Cerium-ioni myös kasvattaa alkeiskopin tilavuutta sen ollessa suurempi ioni kuin mangaani- ja koboltti-ioni.

Liu et al.<sup>21</sup> seostivat 5% kromia (Cr) NCM111-seokseen. Metallioonia sisältäviä liuoksia sekoitettiin halutussa suhteessa ja seostettiin yhdessä metallihydroksideina. Litiumhydroksidi sekoitettiin mukaan ja lopullinen seos kalsinoitiin. Kromin havaittiin kasvattavan partikkelien kokoa ja parantavan katodimateriaalin stabiiliutta käyttöjännitteellä 4,6–2,8V. Myös Ramesha et al.<sup>14</sup> valmisti 5, 10 ja 15% kromipitoisuudella

seostettua N13C13M54-seosta sol-gel -menetelmällä. He vahvistivat kromin vaikutuksen alkeiskopin kasvussa ja stabiiliuden kasvun kapasiteetin suhteen, kun kromipitoisuus on 10% tai alle. Ramesha et al.<sup>14</sup> tutkimuksissa havaittiin kromilla seostetusta materiaalista vähemmän hapen muodostumista ensimmäisen syklin aikana, mikä osaltaan selittää parantunutta stabiilisuutta. Lisäksi kromi vähensi mangaanille ominaista kiderakenteen muutosta.

Ramhesha at al.<sup>14</sup> tutkivat myös raudan vaikutusta yllä kuvatuissa olosuhteissa. Kuten kromi, myös raudan havaittiin vähentävän hapen muodostumista. Raudan pitoisuuden ollessa 5%, havaittiin myös parantunut stabiilisuus kapasiteetin suhteen.

Ghosh et al.<sup>24</sup> saostivat lantania (La) kobolttioksidiin useissa pitoisuuksissa 0,1–10%. Seostukset tehtiin sol-gel menetelmällä. Ghosh et al.<sup>24</sup> havaitsivat viitteitä useammasta faasista sekä XRD-analyyseissä että termogravimetrisissä analyyseissä, kun lantaanin pitoisuus oli 1% tai enemmän. Materiaalin kuitenkin havaittiin olevan stabiilimpi käyttöjännitteellä 4,2–3,0V, kun virrantiheys oli suuri (5C). Kasvaneen stabiiliuden esitettiin johtuvan syntyneestä  $\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ -kerroksesta katodimateriaalin pinnassa. Faasin esitettiin toimivan SEI-kerroksena, joka estää koboltin liukenemisen elektrolyttiin.

He et al.<sup>26</sup> seostivat natriumia ja raportoivat materiaalin rakennekaavaksi  $\text{Li}_{1,17}\text{Na}_{0,03}[\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}]\text{O}_2$ . He valmistivat materiaalin polymeeri-pyrolyysillä (enlg. polymer-pyrolysis). He et al.<sup>26</sup> raportoivat natriumin kasvattavan eroa alkali- ja siirtymämetallikerrosten välillä, mikä parantaa kerrosten erillään pysymistä. TEM-kuvien perusteella He et al.<sup>26</sup> totesivat natriumilla seostetun ja seostamattoman kappaleen muotojen eroavan. He esittivät syyksi kasvaneen stabiiliuden kerrosten suuntaan. Natriumin todettiin myös kasvattavan syklistä stabiilisuutta käyttöjännitteellä 4,8–2,0V, kun virrantiheys on 1/3 C. Natriumilla seostettu katodimateriaali säilytti 10% paremmin kapasiteettinsa, kuin seostamaton.

Chen et al.<sup>29</sup> seostuvat sinkkiä (Zn) NCM433-seokseen eri pitoisuuksissa. Heidän tutkimuksensa mukaan maksimiseostuspitoisuus on 5%, jonka jälkeen havaitaan ylimääräisten faasien muodostumista. Paras tulos saatiin kuitenkin 2% seostuksella. Seostus tehtiin saostamalla nikkeliä, kobolttia ja mangaania yhtäaikaaisesti

metallihydroksideina. Saatu lähtöaine sekoitettiin litiumhydroksidin ja sinkkioksidin kanssa, minkä jälkeen seos kalsinoitiin oksideiksi. Seostetun sinkin todettiin parantavan materiaalin stabiiliutta sekä varaus–purkaus -sykleissä, että materiaalin lämmönsietokyvyssä. Chen et al.<sup>29</sup> perustelivat muuttuneita ominaisuuksia sinkillä korvautuneilla litiumeilla.

Huang et al.<sup>30</sup> sekä Sivaprakash ja Majumder<sup>31</sup> seostivat zirkoniumia (Zr) metallioksideihin. Huang et al.<sup>30</sup> saostuvat 1% zirkoniumia NCM111 seokseen ja Sivaprakash ja Majumder<sup>31</sup> saostivat nikkelikasta seosta  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$ . Huang et al.<sup>30</sup> pinnoittivat ja seostivat zirkoniumoksidia NCM111:seen. He havaitsivat pinnoitteesta zirkoniumin muodostavan  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ -yhdisteen, jonka havaittiin suojaavan katodimateriaalia käyttöjännitteellä 4,5–3,0V. Seostettua zirkoniumoksidin todettiin kasvattavan alkeiskopin tilavuutta ja siten helpottaa litiumionien kulkeutumista kerroksien välillä. Myös Sivaprakash ja Majumder<sup>31</sup> totesivat parantuneen kestävyuden johtuvan zirkoniumin muodostamasta pinnoitteesta. He valmistivat seostuksen sekoittamalla liuotettuja litium-, koboltti ja nikkeliäsetaattia sekä zirkoniumoksidikloridia. Liuoksia sekoitettiin, ne kuivattiin ja kalsinoitiin. Zirkoniumin todettiin myös suojaavan nikkeliä pelkistymiseltä. Pelkistyessään nikkelin tilavuus muuttuu, mikä aiheuttaa rasituksen katodimateriaaliin. Akun lataus–purkaus -syklissä zirkoniumionin todettiin siirtyvän litiumkerrokseen ja tukevan siten rakennetta.

Wang ja Manthiram<sup>15</sup> tutkivat usean metallin ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ja  $\text{Ti}^{4+}$ ) vaikutusta mangaanirikkaan,  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ , toimintaan. Alkeiskopin koko oli systemaattisesti verrannollinen seostetun ionin kokoon suhteessa sen korvaaman ionin kokoon. He esittivät järjestyksen  $\text{Fe} > \text{Cr} > \text{Ga} > \text{seostamaton} > \text{Co} > \text{Al}$ . Wangin ja Manthiramin<sup>15</sup> tutkimuksen mukaan gallium käyttäytyy kuten alumiini. Gallium vähentää hapen muodostumista alumiinia ja kobolttia tehokkaammin, vaikka sekä Al-O että Co-O sidosenergia on vahvempi kuin Ga-O. Elektroposiitivinen magnesium vähensi tutkimuksissa eniten hapen muodostumista. Alkeiskopin tilavuuden ei kuitenkaan havaittu olevan verrannollinen partikkelien kokoon, joten seostetut alkuaineet vaikuttivat partikkelin muodostumiseen. Wangin ja Manthiramin<sup>15</sup> tutkimuksen mukaan jännitteen tasannealue on suoraan verrannollinen metallin ja hapen orbitaali kovalenttisuuteen, joten katodimateriaalin kapasiteetti on järjestyksessä  $\text{Co} > \text{seostamaton} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Cr} > \text{Ga} \gg \text{Ti}$  ja Mg.

Wang et al.<sup>27</sup> tutkivat tinan (Sn) ja piin (Si) vaikutusta litiumrikkaaseen nikkeli-mangaani katodimateriaaliin, jonka rakennekaavaksi ilmoitettiin  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,568}\text{Ni}_{0,2}\text{X}_{0,032}]\text{O}_2$  (X=Mn, Sn, Si). Piin lisäyksen todettiin XRD-mittausten perusteella muuttavan katodimateriaalin rakennetta. Rakenteen muutoksen todettiin galvanostaattisen syklin perusteella vaikuttavan myös sähkökemiallisiin ominaisuuksiin. Syklissä havaitun ylimääräisen tasanteen esitettiin johtuvan rakenteen muutoksesta spinnelirakenteeseen. Samalla litiumia raskaampia alkuaineita siirtyy litiumkerrokseen. Tinan lisäyksen todettiin säilyttävän kerrosrakenne ja helpottavan litiumionien irtoamista rakenteesta akun toiminnan aikana. Helpottunut irtoaminen havaittiin korkeampana kapasitanssina. Katodimateriaalin stabiiliudessa ei havaittu merkittävää laskua seostamattomaan materiaaliin verrattuna.

#### 2.4. Elektrolyyttiliuos

Kuten kappaleessa 2.1 todettiin, elektrolyyttiliuoksen on todettu olevan tärkeässä roolissa akun toiminnassa. Se muodostaa elektrodeja suojaavan kiinteän SEI-kerroksen sekä mahdollistaa litiumionien kulun anodilta katodille ja takaisin. Näin ollen elektrolyyttille voidaan esittää viisi vaatimusta<sup>10</sup>:

- 1) Elektrolyytin tulee johtaa ioneja hyvin, mutta sen täytyy eristää elektronien kulkua. Mikäli elektronit pääsevät kulkemaan vapaasti elektrolyytissä, akun varaus purkautuu itsestään ajan kuluessa. Ionien johtokyky selittyy tarpeesta siirtää litiumionit akun sisällä.
- 2) Sen täytyy olla stabiili suurella sähkökemiallisella alueella. Anodin ja katodin potentiaalierot ovat hyvin suuret, joten elektrolyytillä ei voi olla sähkökemiallisia reaktioita toimintajännitteiden välissä.
- 3) Elektrolyytin tulee olla inertti akun osien suhteen. Vaatimus liittyy jälleen stabiiliuteen ja hallitsemattomien reaktioiden esiintymiseen. Akun käyttöikä laskee huomattavasti, mikäli elektrolyyttiä kuluu ylimääräisiin reaktioihin. Myös ylimäärin muodostuva suojakerros elektrodeilla aiheuttaa ongelmia, sillä liian paksut kerrokset eivät johda ioneja ja tukkivat elektrodien rakenteita.

4) Elektrolyytin täytyy sietää hyvin monipuolisia olosuhteita, jopa väärinkäyttöä. Esimerkiksi akkujen turvallisuuteen liittyviä tekijöitä ovat lämmön ja kylmän kesto, mekaaninen rasitus ja liian täyteen lataaminen.

5) Elektrolyytin tulee olla ympäristöystävällistä ja myrkytöntä.

Elektrolyyttiliuos muodostuu orgaanisesta liuottimesta ja litiumsuolasta. Akkuja valmistavat yritykset eivät kerro akkumateriaalien tarkkaa koostumusta, mutta etyleenikarbonaatti (EC, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) on tutkimuksissa vakiintunut liuotin elektrolyyteissä<sup>10</sup>. Se täyttää tyydyttävästi elektrolyyttille esitetyt vaatimukset sekoitettuna hiilivety-yhdisteisiin. Yleisesti EC sekoitetaan seossuhteessa 1:1 dimetyylikarbonaattiin (DMC). DMC:n lisäys alentaa EC:n sulamispistettä, vähentää viskositeettia ja kasvattaa sähkökemiallista stabiiliutta.<sup>10,33</sup> Elektrolyytti tarvitsee myös litiumsuolan, minkä osalta käyttöön on vakiintunut litiumheksafluorofosfidi (LiPF<sub>6</sub>).<sup>10</sup> LiPF<sub>6</sub> on yhtälön 1 mukaisessa tasapainotilassa hajoamistuotteidensa kanssa.



Termodynamiikka ohjaa tasapainoa siten, että korkeilla lämpötiloilla hajoamistuotteita muodostuu enemmän. Kuitenkin kaikkien kolmen yhdisteen tasapainotila esiintyy myös huoneenlämpötilassa.<sup>10</sup> Kaasuna esiintyvä heptafluorofosfaatti kykenee aukaisemaan etyleenikarbonaatin renkaan. Syntynyt yhdiste reagoi edelleen polymeeriksi. Reaktiossa muodostuu lisäksi hiilidioksidia, joka aiheuttaa mekaanista rasitusta akussa. Reaktio on endoterminen 170 °C:een asti, minkä jälkeen reaktio muuttuu eksotermiseksi. Tästä seuraa ketjureaktio akkukennossa, akun syttyminen tuleen ja mahdollisesti jopa räjähtäminen.<sup>33</sup>

Reaktioita elektrolyytin kanssa voidaan estää pinnoittamalla elektrodimateriaaleja stabiilimmilla materiaaleilla, kuten esimerkiksi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> tai SnO<sub>2</sub>. Tällöin estetään elektrolyyttiä ja litiumioneja kulumasta. Samalla kasvaa akun turvallisuus ja käyttöikä. Erityisen tärkeäksi suojaus muodostuu käyttöjännitteiden kasvaessa elektrolyytin stabiilisuuden yli. Aina ei kuitenkaan ole varmuutta, johtuuko stabiilisuuden kasvu pinnoitteesta vai katodimateriaalin sähkökemiallisten ominaisuuksien muutoksesta. Tulevaisuudessa tutkimus keskittyy yhä enemmän korkeamman käyttöjännitteen elektrolyyttien valmistukseen.<sup>5</sup>



### 3 SEOSTETTUIJEN KATODIMATERIAALIEN VALMISTUS

Katodimateriaalien valmistamiseen on kehitetty useita menetelmiä.<sup>34</sup> Menetelmät voidaan luokitella sen mukaan, onko materiaalit saostettu samanaikaisesti, vai sekoitettu yhteen myöhemmässä vaiheessa, esimerkiksi metallien hapetuksen yhteydessä.<sup>5</sup> Usein litiumia lisätään reaktioihin ylimäärin kompensoimaan lämmityksessä poistuvaa osuutta.

Saostamalla metallit yhtäaikaaisesti saadaan homogeeninen seos. Yhtäaikainen saostus kuitenkin vaatii, että metallien saostusolosuhteet ovat samankaltaiset ja että seostettavaa metallia on saatavilla liukenevana suolana. Useat metallit kuitenkin muodostavat niukkaliukoisia karbonaatteja tai hydroksideja vesiliuoksesta. Karbonaatteja ja hydroksideja<sup>18-21</sup> voidaan käyttää lähtöaineena (engl. precursor) metallioksidien valmistamiseen esimerkiksi kalsinoinnissa, jossa lähtöaine hapetetaan kuumentamalla.<sup>35</sup> Litium lisätään yleensä sekoittamalla hydroksidina ennen kuumennusta, kuten kalsinointia tai sintrausta. Kuten litium, myös muita metalleja<sup>23,28,29</sup> voidaan seostaa ennen kuumennusta.

Metallioksidiseos voidaan myös valmistaa sol-gel -menetelmällä.<sup>15,17,36</sup> Menetelmä perustuu metallinitraattien tai -karbonaattien liuottamiseen orgaanisessa hapossa (sitruunahappo) ja etyleeniglykolissa. Liuosta sekoittaessa muodostuu geelimäinen seos. Saostumaa edelleen hapettamalla saadaan haluttu seos metallioksidia.

Sulakyllästys (engl. melt impregnation) on pitkään käytössä ollut menetelmä metallioksidiseosten valmistamiseen.<sup>37</sup> Lisättävää metallisuolaa kuumennetaan sulamispisteeseen, jonka jälkeen suolasula siirretään metallioksidin. Tapahtuu kyllästyminen, jossa lisättävä suola levittyy tasaisesti seokseen.

Burukhin et al.<sup>38</sup> valmistivat LiCoO<sub>2</sub> -katodimateriaalia hapettamalla vetyperoksidin avulla kobolttinitraatin ja litiumhydroksidin seosta. Vetyperoksidilla käsitelty seos viimeisteltiin hydrotermisesti lämmittämällä seosta 150–250°C:een 0,5–24h verran riippuen lähtöaineen partikkelin koosta. Burukhin et al.<sup>38</sup> raportoivat parhaat sähkökemialliset ominaisuudet 230°C käsitellylle materiaalille.

Huang et al.<sup>30</sup> pinnoittivat ja seostivat zirkoniumoksidia NCM111:seen. NCM111 lähtöaine valmistettiin saostamalla 1:1:1 kobolttia, nikkeliä ja mangaania hydroksidina vesiliuoksesta. Kuivattu hydroksidipulveri lisättiin etanoliin liuotettuun zirkonium(IV)oksynitraattiin ( $ZrO(NO_3)_2$ ) ja sekoitusta jatkettiin tunnin verran. Seokseen lisättiin 2% ammonium-vesi -liuosta ja sekoitusta jatkettiin 30 min, minkä jälkeen seosta kuumennettiin 80°C:ssa 5h ajan liuottimen haihduttamiseksi. Syntyneeseen lähtöaineeseen lisättiin litiumhydroksidia ja seos kalsinoitiin 900°C:ssa.

He et al.<sup>26</sup> valmistivat natriumilla seostettua NCM-materiaalia, jonka rakennekaavaksi ilmoitettiin  $Li_{1,17}Na_{0,03}[Co_{0,13}Ni_{0,13}Mn_{0,54}]O_2$ . He et al.<sup>26</sup> käyttivät valmistukseen polymeeri-pyrolyysiä, jossa siirtymämetallinitraattia, litium- ja natriumhydroksidia sekoitettiin halutussa stoikiometrisessä suhteessa akryylihappoon. Liuokseen lisättiin ammoniumpersulfaattia ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ), joka katalysoi polymerisaatioreaktiota. Liuosta lämmitettiin 80°C:ssa 3–5h, jonka jälkeen saatu polymeeri pestiin ja kuivattiin. Kuivattu polymeeri hajotettiin 480°C:ssa 5h ajan ja kalsinoitiin 900°C:ssa 12h ajan.

Nayak et al.<sup>25</sup> seostivat magnesiumia magnaani rikkaaseen NCM-materiaaliin itsesytyännällä (SCR, engl. self-combustion reaction), jossa lopulliseksi stoikiometrisiksi suhteiksi ilmoitettiin  $Li_{1,2}Ni_{0,16}Mn_{0,54}Mg_{0,02}Co_{0,08}O_2$  ja  $Li_{1,2}Ni_{0,16}Mn_{0,51}Mg_{0,05}Co_{0,08}O_2$ . Metallit sekoitettiin nitraattiliuoksina halutuissa stoikiometrisissa suhteissa, jonka jälkeen liuokseen lisättiin sakkaroosia. Sakkaroosi toimii reaktiossa hapettajana sekä polttoaineena. Liuos haihdutettiin ja syntynyt viskoosi massa lämmitettiin 350°C:een itsesytyännän käynnistämiseksi. Nayak et al.<sup>25</sup> hehkuttivat syntynyttä amorfista pulveria 450, 700 ja 900°C:ssa halutun tuotteen saamiseksi.

Tang et al.<sup>28</sup> seostivat 0–10% titaania nikkeli-kobolttiseokseen sulan suolan synteessin (MSS, engl. molten salt synthesis) avulla. He saostivat nikkeliä ja kobolttia hydroksidina yhtäaikaaisesti lähtöaineeksi. Saatu hydroksidi, haluttu määrä titaanioksidia ( $TiO_2$ ) ja pieni ylimäärä  $0,68LiNO_3$ – $0,38LiOH$  -seosta sekoitettiin keskenään ja hehkutettiin 200, 600 ja 800°C:ssa halutun tuotteen valmistamiseksi. Litiumseoksen sulamispisteeksi ilmoitettiin 175,7°C, joten litiumseos kyllästää lähtöainemateriaalin ensimmäisen hehkutuksen aikana.

Kuten todettu, seostus voidaan tehdä sekoittamalla lähtöaineet keskenään halutussa suhteessa, minkä jälkeen seoksen annetaan reagoida tuotteeksi. Esimerkiksi Pan et al.<sup>22</sup> valmistivat boorilla seostettua NCM-materiaalia sekoittamalla karboksyylihapon litium-, nikkeli-, koboltti- ja mangaanisuoloja boorioksidin kanssa. Seos sintrattiin useita tunteja 500 ja 800°C:ssa lopputuotteen saamiseksi.

Lopullisen katodimateriaalin aikaansaamiseksi litiummetallioksidi sekoitetaan sähkönjohtavuutta parantavaan lisäaineeseen ja sideaineeseen ja syntynyt seos levitetään johtimelle. Myös näiden materiaalien on havaittu osallistuvan materiaalin vanhenemiseen<sup>1</sup>, mutta niiden tarkastelu rajataan tämän tutkimuksen ulkopuolelle.

## 4 LITIUMIONIAKKIJEN KATODIMATERIAALIEN *EX SITU* -KARAKTERISOINTI

### 4.1. Yleistä

Litiumioniakkumateriaalien karakterisointi voidaan jakaa itse materiaalien ja lopputuotteiden analyysiin. Toiminnassa olevien litiumioniakkujen analyysistä kerrotaan kappaleessa 5. Akun hyvyttä voidaan kuitenkin arvioida materiaalien ominaisuuksien perusteella. Ne, kuten materiaalin homogeenisuus, puhtaus<sup>39</sup> ja partikkelien koko<sup>40</sup> aiheuttavat muutoksia akun ominaisuuksiin.

Jotta litiumioniakkujen toimintaa voidaan ymmärtää, tärkeässä roolissa ovat muutokset materiaaleissa. Kapasiteetin kasvamiseen voi esimerkiksi olla useita syitä. Litiumionin irtoamista voi helpottaa vähentynyt sidoslujuus tai kerrosten välisten etäisyyksien kasvaminen. Suurten jännitteiden tai useiden syklien aiheuttamat muutokset voidaan nähdä materiaaleista esimerkiksi röntgenpohjaisten menetelmien avulla.

### 4.2. Röntgenpohjaiset karakterisointimenetelmät

Metallioksidien kiderakenne on tärkeässä roolissa litiumioniakun toiminnassa. Esimerkiksi kerrosrakenne on spinellirakennetta parempi litiumionien liikkuvuuden kannalta, mikä on suorassa suhteessa akusta saatavaan kapasiteettiin. Materiaalien rakennetta voidaan tarkastella röntgensädediffraktion (XRD) avulla. Röntgensäde hajautuu pinnan ensimmäisten kerrosten vaikutuksesta diffraktiokuviksi, jonka perusteella voidaan laskea atomikerrosten etäisyys toisistaan ja atomien muodostama kiderakenne. XRD:tä käytetään yleisesti valmistettujen katodimateriaalien laadun varmistamisessa. XRD:llä varmistetaan, että metallioksidiseokset säilyttävät kerrosrakenteen ja että seostetut metallit muodostavat homogeenisen faasin. XRD-diffraktogrammin avulla voidaan myös arvioida valmistetun näytteen puhtautta. XRD:tä voidaan myös käyttää maksimiseostuspitoisuuden arviointiin. Seostettavaa metallia voidaan lisätä, kunnes metallioksiedeissa esiintyy sekundääri faaseja. Materiaaleissa tapahtuvista muutoksista, esimerkiksi katodimateriaalien vanhetessa, saadaan tietoa, kun diffraktogrammeja verrataan toisiinsa.

XRD:n parhaimpia ominaisuuksia on vähäinen näytteenkäsittely, kun tutkittavat aineet ovat pulvereita. Tästä syystä XRD -mittauksia on yhdistetty *in situ* -mittauksiin. Mikäli XRD:n

mittausaika on riittävä signaalin erottamiseen kohinasta, XRD on kätevä työkalu reaaliaikaiseen kiderakeiden muutosten seurantaan.

Röntgensädeabsorptiospektroskopia (XAS, X-ray absorption spectroscopy) perustuu energian kvantittumiseen. Materiaaliin kohdistuvan röntgensäteilyn energiaa, eli aallonpituutta, muutetaan asteittain. Elektronien energian kvantittumisen takia on mahdollista havaita, kun säteilyn energia absorboituu tiettyyn elektroniin. Tuon energian perusteella voidaan päätellä elektroniin vaikuttavia tekijöitä, kuten alkuaineen hapetus- ja koordinaatioluku sekä sidospituudet. Näin ollen, XAS-spektrin avulla voidaan määrittää sekä alkuaineet että niiden kemiallinen ympäristö. XAS-menetelmät voidaan jakaa säteilyn energian mukaisesti koviin ja pehmeisiin tekniikoihin. Kovat XAS-tekniikat, XANES ja EXAFS, toimivat suurenergisemmällä säteilyllä. XANES-spektrin avulla saadaan tietoa aineen hapettumisluvusta vertaamalla saatua tulosta tunnettuun vertailuspektriin. EXAFS perustuu viritettyjen elektronien diffraktiokuvioon, josta saadaan selvitettyä alkuaineiden sidospituudet ja koordinaatioluku. Pehmeä XAS tarvitsee ultravakuumin, mutta sen irrottamat elektronit antavat suurempaa tietoa alkuaineiden kemiallisesta tilasta.<sup>7,41</sup> Lin ja Lu<sup>17</sup> hyödynsivät XANES-mittausta alumiinilla seostetussa NCM111-katodimateriaalissa. He vertailivat nikkelin ja koboltin energia tiloja hapetusluvun lisäksi ja totesivat nikkelin energiatilan kasvaneen. Lin ja Lu<sup>17</sup> tulkitsivat muutoksen johtavan koboltin osallistumiseen akun toimintaan pelkistymällä nikkelin ohella.

Myös fotoelektronispektroskopian (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) avulla voidaan määrittää metallioksidien kemiallinen ympäristö. Erona XAS:aan XPS:n avulla voidaan analysoida vain materiaalien pintakerrosta, tutkimussyvyyden ollessa muutamia nanometrejä. Kuten XAS, myös XPS antaa tietoa yhdisteiden kemiallisesta ympäristöstä. XPS on yleisesti käytössä oleva menetelmä litiumioniakkujen karakterisoinnissa. Tämä helpottaa saadun mittausdatan käsittelyä.<sup>7</sup> Esimerkiksi Dupin et al.<sup>42</sup> tutkivat XPS:n avulla litiumin interkalaatiota ohutkalvoakussa. Katodimateriaalina käytettiin litiumkobolttioksidia. He vertailivat kolmea yhdistettä, käyttämätöntä litiumkobolttioksidia (LiCoO<sub>2</sub>), varattua litiumkobolttioksidia (Li<sub>0,66</sub>CoO<sub>2</sub>) ja natriumkobolttioksidia (Na<sub>4</sub>CoO<sub>4</sub>), jossa koboltti esiintyy yleisesti hapetusluvulla +IV. Mittaustulosten perusteella voitiin todentaa koboltin hapetusluvun muutos +III→+IV. Pan

et al.<sup>22</sup> todistivat XPS:n avulla, ettei boorin seostus muuttanut siirtymämetallien valenssin elektronirakennetta. Boorin lisäyksen todettiin kuitenkin lisäävän hapen ioniluonnetta.

Mikäli käytössä on synkrotronilaitteisto, röntgensäteisiin perustuvista menetelmistä, kuten XRD, saadaan monipuolisempaa tietoa. Synkrotronilaitteistolla saadaan aikaiseksi sähkömagneettista säteilyä hyvin laajalta alueelta, sillä se perustuu elektronin kiihdyksestä emittoituvaan säteilyyn. Synkrotronilaitteistossa elektronit kiihdytetään hyvin suuriin nopeuksiin: 1,5–8 GeV. Kun suurenergisiin elektroneihin kohdistetaan kiihtyvyyttä (eli suunnan muutos) sähkökentän avulla, ne emittoivat sähkömagneettista säteilyä. Suunnan muutoksen avulla voidaan kontrolloida syntyvän säteilyn energiaa ja siten soveltuvuus alue on laaja IR-säteilystä suurenergiseen röntgensäteilyyn. Koska röntgensäteiden läpäisykyky perustuu säteilyn energiaa, sen laaja säätely mahdollistaa akkumateriaalien laaja-alaisemman tutkimuksen.<sup>7</sup> Useat yllä esitellyistä röntgensäteilyn menetelmistä soveltuvat myös *in situ* -mittauksiin, mitä käsitellään kappaleessa 5.

#### 4.3. Spektrofotometriset menetelmät

Raman spektrometrian avulla voidaan selvittää katodimateriaalissa tapahtuvia muutoksia. Sekä Nayak<sup>25</sup> että Pan<sup>22</sup> kollegoineen tutkivat litiummangaanioksidin rakenteen muutosta seostetuissa materiaaleissa. Vertaamalla kirjallisuudessa esitettyjä arvoja, käyttämättä ja käytettyä katodimateriaalia, Raman spektristä voidaan havaita muutoksia mangaanin muodostaessa kerrosrakenteesta poikkeavia rakenteita.

Fourier-muunnettua infrapunaspektrometriä (FT-IR, engl. Fourier transformed infrared spectrum) voidaan käyttää SEI-kerroksen analysointiin.<sup>12</sup> EC-elektrolyytistä muodostunut SEI-kerros koostuu mm. orgaanisista yhdisteistä<sup>9</sup>, joiden tutkimisessa FT-IR:llä on pitkä historia. Wang et al.<sup>43</sup> seostivat zirkoniumia NCM523-katodimateriaaliin ja päällystivät partikkelit polypyrrolilla (PPy). He käyttivät FT-IR -spektriä osoittamaan päällystykseen onnistuneen.

#### 4.4. Mikroskooppiset menetelmät

Mikroskooppiset menetelmät kertovat paljon materiaaleista. Pyyhkäisyelektronimikroskooppia käytetään yleisesti elektrodimateriaalien morfologian

karakterisointiin. Esimerkiksi seostettuja materiaaleja vertaillaan yleisesti seostamattomiin, jotta tuloksia voidaan pitää vertailukykyisinä. SEM-kuvien avulla voidaan havaita sekundaaripartikkelien syntyminen, kuten Liu et al.<sup>21</sup> tekivät, ja vertailla partikkelien kokoa. SEM:in avulla saadaan myös tietoa pinnassa tapahtuvista muutoksista. Esimerkiksi litiumin pelkistyminen anodin pinnalle havaitaan SEM-kuvien avulla.<sup>10</sup>

Läpäisyelektronimikroskoopilla päästään huomattavasti suurempiin suurennoksiin. TEM-kuvissa suurennokset ovat luokkaa, mikä mahdollistaa kerrosten suoran tarkastelun. Esimerkiksi Young et al.<sup>44</sup> tekemässä tutkimuksessa pystyttiin TEM-kuvien avulla määrittämään syklatusta katodimateriaalista kolme erilaista kiderakennetta. Havainto vahvistettiin valitun alueen elektronidiffraktion (SAED, Selected area electron diffraction) perusteella. Suurenergiset elektronit, joita käytetään TEM:issä, käyttäytyvät aaltoluonteisesti. Kuten röntgensäteet, myös elektronit voivat muodostaa diffraktiokuvion, minkä perusteella voidaan määrittää kiderakenne hyvin pieneltä alueelta. SAEDin avulla pystyttiin määrittämään kunkin eri kiderakenteen tyyppi ja siten vahvistamaan kerroksisen rakenteen luhistuvan spinellirakenteeksi pääasiallisesti NCM523-partikkelien pintakerroksissa. Suurilla käyttöjännitteillä luhistuminen eteni uloimmassa kerroksessa Fm3m-rakenteeksi (engl. rock salt).

Yhdistelmämenetelmät ovatkin tärkeässä osassa mikroskooppisten menetelmien rinnalla. Mikroskoopilla voidaan valita rakenteita ja alueita, joissa havaitaan muutoksia tai joista ollaan kiinnostuneita ja analysoida muutokset yhdistetyllä menetelmällä. SEM tai TEM yhdistetään usein energian hajautumista röntgensäteinä mittaavaan spektrometriin, eli ns. XEDS (engl. Energy-dispersive x-ray spectroscopy) menetelmään. Koska SEM- ja TEM-menetelmissä materiaalia tutkitaan jo valmiiksi elektronisuihkulla, voidaan menetelmään yhdistää elektroneista vapautuvaa energiaa mittaava systeemi. XEDS:n avulla voidaan määrittää alkuainekoostumus halutusta kappaleesta saadun spektrin avulla. Näin ollen, XEDS:n avulla voidaan seurata alkuaineiden levinneisyys partikkelin pinnalta, kuten Shukla et al.<sup>45</sup> tekivät.

Kaikissa mikroskooppisissa menetelmissä otos on kuitenkin suhteellisen pieni, eikä voida olla varmoja yksittäisten näytteiden edustavuudesta koko aineen suhteen. Siksi havainnot on hyvä liittää muista menetelmistä saataviin havaintoihin.

#### 4.5. Muut menetelmät

Alkuainepitoisuuksien analyysillä, esimerkiksi käyttäen induktiokytettyä plasmaa (ICP, inductively coupled plasma) tai atomiabsorptiospektrometria (AAS), voidaan varmistaa tuotetun materiaalin kemiallinen koostumus ja alkuaineiden pitoisuuksien suhteet. Kuten aikaisemmin on todettu, alkuainesuhteet näyttelevät merkittävää roolia akkumateriaalien toiminnassa. Tällöin voidaan varmistaa seostuksen onnistuminen halutun kaltaiseksi.

Akussa tapahtuvia reaktioita voidaan myös yrittää mallintaa. Sloop et al.<sup>33</sup> julkaisema tutkimus pyrki selittämään elektrolyytin reaktioiden vaikutusta akun toimintaan syöttämällä  $\text{LiPF}_6$  hajoamisesta syntyvää  $\text{PF}_5$  -kaasua elektrolyyttiliuokseen. Kyllästetty elektrolyyttiliuos jäähdytettiin nestemäisellä tyypellä ja annettiin hitaasti lämmitä huoneenlämpöön. Saadut reaktiotuotteen analysoitiin kaasukromatografisesti, jotta elektrolyyttiliuottimen ja suolan väliset reaktiotuotteet saatiin analysoitua ja esitettyä mahdollinen reaktiotie niiden muodostumiselle. Lämmityksen yhteydessä kaasuuntuu odotetusti elektrolyytin liuottimia EC:tä ja DMC:tä, mutta myös suuria määriä dimetyyli-2,5-dioksoheksaanikarboksylaattia (DMOHC, engl. dimethyl-2,5-dioxohexane carboxylate). Kirjoittajat huomauttavat, että ylimääräisten reaktioiden välttämiseksi näytteet syötettiin kylmäinjektiolla. Injektiolämpötilasta johtuen näytteestä jäi analysoimatta heikommin höyrystyviä yhdisteitä.

BET-menetelmä, joka on nimetty toimintaan perustuvan teorian esittäjien mukaan, perustuu kaasun sitoutumiseen partikkelin pinnalle. Brunauer, Emmet ja Teller<sup>46</sup> osoittivat, ettei partikkelin pintaan muodostu poolittomista kaasuista kuin yhden molekyylin paksuinen kerros. BET-menetelmässä partikkelin pinta ja pintahuokokset täytetään tunnetulla kaasulla (yleensä tyypellä), jonka jälkeen kaasu vapautetaan. Irronneen kaasun määrän perusteella on siten mahdollista selvittää materiaalin ominaispinta-ala tarkemmin kuin esimerkiksi mikroskooppikuvien perusteella arvioimalla. Partikkelin ominaispinta-ala on kriittisessä roolissa monissa reaktionopeuteen liittyvissä tekijöissä. Suuri pinta-ala



nopeuttaa litiumionien irtautumista<sup>40</sup>, mutta kuten Liu et al.<sup>21</sup> huomauttavat, kasvattaa katodin ja elektrolyytin kosketuspintaa ja siten nopeuttaa niiden välisiä reaktioita. Tehtyjen havaintojen perusteella<sup>15</sup> alkuainekoostumus vaikuttaa partikkelikokoa merkittävämmiin litiumionien irtoamiseen.

Dogan et al.<sup>20</sup> tutkivat alumiinilla seostettua metallioksidia NMR:n avulla käyttäen <sup>27</sup>Al- ja <sup>6</sup>Li- NMR-spektrejä selvittämään muutoksia rakenteessa ja alumiinin ympäristöstä, kun alumiinin pitoisuus vaihtelee seostetussa NCM-materiaalissa ja Li(NiCoAl)O<sub>2</sub>-seoksessa. Lisäksi Dogan et al.<sup>20</sup> tutkivat muutoksia edellä mainituissa materiaaleissa, kun niitä käytettiin akkumateriaaleina.

Alcántara et al.<sup>39</sup> tutkivat litiumkobolttioksidin valmistuksessa käytetyn kobolttisuolan sisältämien rauta- ja nikkeli epäpuhtauksien vaikutusta katodimateriaalin toimintaan. Pitoisuudet olivat pienemmät, kuin mitä ICP kykenee havaitsemaan, joten Alcántara et al.<sup>39</sup> käyttivät korkean taajuuden paramagneettista elektroniresonanssia (EPR, engl. electron paramagnetic resonance). EPR:n avulla Alcántara et al.<sup>39</sup> määrittivät raudan jakautumista ja kemiallista ympäristöä kobolttioksidikerroksissa, kun raudan pitoisuus oli 0,5%. Heidän tutkimuksissaan havaittiin raudan jakauman olevan herkkä mekaaniselle ja termiselle käsittelylle. Lisäksi Alcántara et al.<sup>39</sup> tutkimuksissa havaittiin raudan vaikutus pienissäkin pitoisuuksissa. Tutkimus osoittaa EPR:n potentiaalin osana hyvin pienten seostuspitoisuuksien analysoinnissa. Menetelmä soveltuu kuitenkin ainoastaan magneettisille materiaaleille, mikä rajoittaa soveltuvuusaluetta.

Kalorimetrisillä laitteistoilla voidaan selvittää paitsi toimintakykyä, myös materiaalin lämmönkestävyyttä korkeissa lämpötiloissa. Zhou et al.<sup>19</sup> mittasivat adiabaattisessa hauteessa alumiinilla seostettujen, ja seostamattomien, sekä varattujen katodimateriaalien lämmöntuottoa, kun materiaalia lämmitettiin 70 ja 180°C:sta ylöspäin. Alumiinilla seostetut materiaalit tuottivat vähemmän lämpöä. Kirjoittajat totesivat tämän johtuvan paremmasta lämmönkestävyydestä, kun huomioidaan samaa luokkaa olevat BET-määritetyt pinta-alat.

## 5 LITIUMIONIAKKUMATERIAALIEN *IN SITU* -KARAKTERISOINTI

Sähköisiä ominaisuuksia mittaavat menetelmät ovat suuressa osassa litiumioniakkujen karakterisointia, sillä mitattavat ilmiöt ovat keskeisessä osassa akun toimintaa. Kapasitanssi ja käyttöjännite ovat esimerkkejä, joiden avulla mitataan sekä akun, että katodimateriaalin hyvyttä. Sähköiset ominaisuudet voidaan linkittää moniin materiaalien vanhenemismekanismeihin, vaikka yksittäisen mekanismin eristäminen on haastavaa.<sup>1</sup> Sähkökemiallisia *in situ* -mittauksia tehdään valmistamalla toimiva akku. Työssä tehdyssä kirjallisuuskatsauksessa nappipariston ja swagelogin kaltaiset akut olivat yleisimpiä. Akut kasataan inertissä ja kuivassa kaasussa, jotta vältetään ylimääräiset reaktiot.

Vetter et al.<sup>1</sup> kokoamassa tutkielmassa arvioitiin litiumioniakkujen vanhenemista ja impedanssimittausten, eli varauksen siirron resistanssin, soveltuvuutta sen arviointiin. Heidän tekemänsä koonnin mukaan monet vanhenemisessä havaitut mekanismit aiheuttavat muutoksia litiumioniakun impedanssissa. Erityisesti katodin vanhenemiseen liittyvät tekijät kasvattavat impedanssia. Näin ollen impedanssimittaus on halpa ja nopea menetelmä seurata akun ikääntymistä. Tämän tutkielman aikana tehdyn kirjallisuuskatsauksen perusteella impedanssimittaukset ovat vakiintuneet katodimateriaalien stabiilisuuden vertailun työkaluksi. Impedanssikuvaaja piirretään Nyquistin kuvaajaksi, joka koostuu kahdesta kaaresta ja lineaarialueesta. Ensimmäinen kaari muodostuu pinnalle muodostuneen passiivisen kerroksen resistanssista, toinen varauksen siirron resistanssista ja lineaarialue liittyy elektrolyytin diffuusion<sup>21</sup>. Esimerkiksi Liu et al.<sup>21</sup> käyttivät sähkökemiallista impedanssi spektroskopiaa (EIS, electrochemical impedance spectroscopy) vertailemaan seostettujen katodimateriaalien varauksen siirron resistanssia ensimmäisen varaussyklin ja kolmannenkymmenennen varaussyklin aikana. Tulosten perusteella Liu et al. huomasivat kromilla seostetun säilyttävän seostamatonta verrokkia paremmin sykliset ominaisuudet. Pan et al.<sup>22</sup> esittivät vähentyneen resistanssin johtuvan paremmasta SEI-kerroksesta.

Kapasiteettia voidaan mitata käyttöjännitteen suhteen sekä akun varautuessa että purkautuessa. Wang ja Manthiram<sup>15</sup> analysoivat eri metalliseostuksien galvanostaattisia syklejä. Sykleissä havaittavat tasanteet voidaan osoittaa muodostuvan, kun esimerkiksi

mangaani reagoi litiumin kanssa muodostaen spinelirakenteen omaavaa  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Samalla muodostuu hapeta. Galvanostaattinen tarkastelu on tehdyt kirjallisuustutkimuksen mukaan hyvin yleistä. Myös pelkkää kapasiteettia voidaan tarkastella tehtyjen syklien määrän suhteen. Lasketut kapasiteetti kertoo tapahtuneista sivureaktioista, joten kapasiteetin seuranta on helppo menetelmä seurata ja verrata akkumateriaalien stabiiliutta. Dong et al.<sup>5</sup> kuitenkin osoittivat ympäristön vaikuttavan huomattavasti akuista saatavaan kapasiteettiin. Esimerkiksi mittauslämpötilaa ei useissa tutkimuksissa ole ilmoitettu.

Syklisen voltametrian avulla voidaan tarkastella syklin aikana tapahtuvia hapetus-pelkistysreaktioita. Xia et al.<sup>23</sup> totesivat ceriumilla seostetulle materiaalille tehdyn syklin avulla, että seostetussa materiaalissa anodi ja katodi huippujen jännitteet olivat seostetulle materiaalille lähempänä toisiaan. Tämän todettiin viittaavan parantuneeseen litiumin siirtymiseen, eli akun toiminnan toistettavuuteen. He et al.<sup>26</sup> tutkivat natriumilla seostetun ja seostamattoman katodimateriaalin käyttäytymistä syklisellä voltametriallla. Voltagrammista he havaitsivat natriumilla seostetun materiaalin stabiloituvan nopeammin, kuin seostamattoman, minkä He et al. tulkitsivat johtuvan vähentyneestä hapenmuodostumisesta. Lisäksi He et al. huomasivat natriumilla seostetussa materiaalissa uuden hapetuspiikin noin 3,2V kohdalla, minkä he tulkitsivat voivan johtua aktivoituneesta mangaanista.

Yu et al.<sup>40</sup> tutkivat kaasukromatografisesti kaasujen muodostumista katodimateriaalista eri lämpötiloissa. He tutkivat kaasun muodostumista 25, 45 ja 60°C lämpötilassa akun varauksen ollessa 350 mAh/g. Lisäksi 25°C lämpötilassa akun varauksen vaikutusta tutkittiin mittaamalla muodostumista myös 150 ja 250 mAh/g kapasiteeteilla. Tutkimuksissa havaittiin muutos, jonka mukaan hapen määrä vähenee 60°C:ssa, kun elektrolyytin hajoaminen kasvaa dominoivaksi reaktioksi. Akun varauksen todettiin olevan suoraan verrannollinen syntyneen hapen määrään. Yhdistämällä kaasukromatografian sähköisiin menetelmiin, Yu et al. totesivat hapen muodostumisen ja elektrolyytin hajoamisen tapahtuvan 4,5–4.6V jännitteessä.

*In situ* -mittauksissa voidaan soveltaa myös perinteisesti *ex situ* -menetelmiä. Useat röntgensäteisiin perustuvat menetelmät onnistuvat verrattain helposti *in situ* -olosuhteissa. Esimerkiksi XRD-mittaukset onnistuvat akussa, jonka kuoreen on asennettu röntgensäteilyä läpäisevä ikkuna.<sup>7,41</sup> Muita saman periaatteen muunnelmia on useita, mutta niille voidaan asettaa useita vaatimuksia. Vaatimukset voidaan tiivistää mahdollisimman pienen vaikutuksen periaatteeksi. Esimerkiksi käytetyt materiaalit eivät saa reagoida akun sähkökemiallisissa tai mittauksen sähkömagneettisissa olosuhteissa. Kiinnostuneet lukijat voivat tutustua vaatimukseen Bak et al.<sup>41</sup> tutkimuksesta. Tehtyjen *in situ* ja *ex situ* XRD-mittausten perusteella jo kasauksen yhteydessä esiintyy muutoksia, jotka voivat olla luonteeltaan sähkökemiallisia.<sup>47</sup>

Mohanty et al.<sup>47</sup> raportoivat  $\text{Li}_{1,2}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,55}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$  materiaalille tehdyistä *in situ* XRD-mittauksista. Kiderakenteen muutokset voidaan yhdistää galvinostaattisiin muutoksiin, kun siirtymämetallien varaukset muuttuvat. Heidän mittauksensa myös osoittivat 4,4V alueella tapahtuvan  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  muodostumisen, minkä seurauksena 16 syklin jälkeen havaitaan spinnelille ominaiset piikit.

XRD:n lisäksi myös XAS ja XPS-menetelmät onnistuvat *in situ* -mittauksina. XAS:n avulla voidaan määrittää kunkin metallin osallistuminen litiumioniakun toimintaa. Wandt et al.<sup>48</sup> tutkivat *in situ* XANES-mittauksen avulla mangaanin käyttäytymistä anodilla. Mittauksissa käytettiin NCM111 -katodimateriaalia. He havaitsivat elektrolyytin mangaanipitoisuuden 50 kertaistuvan, kun käyttöjännite ylittää 4,6V. Akun ollessa käytössä, anodille kulkeutuneen mangaanin varaus säilyi +2:na, mutta siirrettynä XANES *ex situ* -mittauksiin mangaanin varaus oli 0. Tämän tulkittiin johtuvan mangaanin ja elektrolyytin välisestä vuorovaikutuksesta. Anodille kulkeutuneen koboltin ja nikkelin varaus säilyi +2:na sekä *in situ*- että *ex situ*- mittauksissa.

## 6 YHTEENVETO

Litiumioniakut ovat kasvavassa määrin osa nykyaikaista elämää mobiililaitteista sähköautoihin ja mahdollisesti osana uusiutuvasti tuotetun energian kemiallista varastointia. Litiumkoolttioksidia korvaamaan kehitetyt seostetut metallioksidimateriaalit ovat lupaavia, mutta kehitystyötä on vielä tehtävä uusien sovellusten myötä. Yhä kasvavat kapasiteetti- ja käyttöjännitevaatimukset ovat kytkeytyneenä akkumateriaalien stabiiliuden ylittäviin olosuhteisiin. Paitsi kustannustehokas ja kevyttakkuinen, sähköauton tulee kyetä toiminaan jopa 15 vuotta ilman akun vaihtoa. Akkujen kehityksen pullonkaula on vielä toistaiseksi katodimateriaalit, mutta lähitulevaisuudessa kiinnostus elektrolyytin kehitykseen kasvaa, kun katodimateriaalien käyttöjännite ylittää elektrolyytin stabiilisuusalueen.

Seostus on viime vuosina saanut osakseen kasvavaa kiinnostusta katodimateriaalien kehityksessä. Tutkimuskenttä on laaja, sillä jo pienet muutokset pitoisuuksissa vaikuttavat materiaalin toimintaan. Seostuksessa kokeiltujen metallien ja puolimetallien määrä on myös huomattava. Tutkimusten välistä vertailua kuitenkin vaikeuttaa annetun informaation vähyyys. Mittaustulosten hajonta, mahdollinen rinnakkaisten mittausten puute ja tarkat olosuhteet puuttuvat useista tutkielman aikana tarkastellusta tutkimuksista. Kuten Dong et al.<sup>5</sup> havainnoivat, kapasiteetin muutos on herkkä mittaolosuhteiden muuttumiselle.

Litiumioniakkujen toimintaperiaate on yksinkertainen, mutta toiminnan taustalla oleva kemia on monimutkainen. Tarkkojen mittausten ja materiaalien karakterisoinnin avulla voidaan ymmärtää seostuksessa tapahtuvien muutosten syyt. Akkumateriaalien karakterisointi on laaja-alaista. Sähköisesti mitattavat ominaisuudet kertovat valmiin akun hyvydestä, kuten kapasiteetista ja stabiiliudesta. Erityisesti impedanssin muutosten on havaittu olevan yhteydessä katodimateriaalin vanhenemiseen. Esimerkiksi SEI-kerros voi aiheuttaa muuttuneen vastuksen partikkelien pinnassa, mikä voidaan mitata impedanssispektroskopiolla. Työssä tehdyn kirjallisuuskatsauksen perusteella impedanssimittaukset ovat asettuneet merkittävään rooliin katodimateriaalien karakterisoinnissa.

Pelkkä sähköinen tarkastelu ei kuitenkaan kerro muutokseen vaikuttavista tekijöistä. *In situ* ja *ex situ* -mittausten avulla voidaan tarkastella akkumateriaaleissa tapahtuvia muutoksia akun toimiessa ja akun ulkopuolella. Kiderakennetta tarkastelevat mittausmenetelmät, kuten XRD ja TEM-SAED kertovat muutoksista ja epäpuhtauksista materiaaleissa. Litiumioniakkujen toimintaa rajoittaa katodimateriaalista irrotettavien litiumionien määrä. Seostamalla pyritään vahvistamaan kiteiden metallioksidikerrosten rakennetta, kun materiaali on litiumköyhää. *In situ* XRD-mittauksien perusteella voidaan myös arvioida litiumköyhyyden astetta.

Materiaalien partikkelikoko vaikuttaa paitsi litiumionien irtoamisnopeuteen, myös reaktiivisen pinnan määrään. Elektrolyytin ja elektrodien pinnoissa tapahtuu reaktioita, jotka kuluttavat litiumioneja ja estävät litiumionien kulkeutumista anodille. BET-menetelmän avulla voidaan määrittää materiaalin ominaispinta-ala. Pinta-alan lisäksi materiaalien morfologia vaikuttaa ja on keskeisessä asemassa. BET-menetelmä ei esimerkiksi tee eroa kahden partikkelikoon välillä, vaan tulos on, mittausmenetelmästä johtuen, painotettu keskiarvo. Sekundääripartikkelit voidaan havaita SEM-kuvien avulla. SEM-kuvien avulla voidaan tarkastella myös muita partikkelien morfologisia ominaisuuksia sekä siitä ovatko seostetut materiaalit seostuneet samanlaisiin kiderakenteisiin.

Seostuksen onnistumista voidaan tarkastella paitsi alkuainepitoisuuksien, myös alkuainejakauman kautta. ICP:llä voidaan tarkastella seostussuhteiden onnistumista, että tutkittava aine on juuri sitä, mitä halutaan tutkia. ICP ei kuitenkaan kerro alkuaineen jakaumasta. Esimerkiksi seostettu alumiini voi toimia sekä pinnoitteena että tasa-aineessa tukemassa rakenteita. Useat menetelmät, kuten XEDS, mahdollistavat alkuaineen jakauman tarkastelun. XRD on yleisesti käytössä oleva menetelmä ja sen vähäiset tarpeet pulverinäytteen käsittelylle sekä mittausympäristölle ovat tehneet siitä verrattain helpon menetelmän käyttää myös *in situ* -mittauksissa.

Alkuaineiden jakaumaa voidaan päätellä myös sen kemiallisesta ympäristöstä. Metallien kemiallinen ympäristö selittää myös osaltaan seostuksen vaikutuksia. XPS on hyvin yleisesti katodimateriaalien karakterisoinnissa käytetty menetelmä, joka kertoo alkuaineiden kemiallisesta ympäristöstä. Sen yleisyys helpottaa vertailuspektrien etsimistä ja siten

tulosten tulkintaa. XAS on vaihtoehtoinen, osittain tukeva menetelmä, joka on XPS:ää herkempi alkuaineiden suhteen.

Kun katodimateriaalien stabiilius kasvaa ja reversiibelit käyttöjännitealueet laajenevat, elektrolyytin stabiiliuden täytyy myös kasvaa. Yksi mahdollinen keino stabiiliuden kasvattamiseksi on eristää elektrolyytti elektrodien hapettavasta ja pelkistävästä vaikutuksesta. FT-IR:n avulla voidaan analysoida pinnoitettua SEI-kerrosta.

## 7 LÄHTEET

1. Vetter, J. *et al.* Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **147**, 269–281 (2005).
2. Yoshino, A. The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 5798–5800 (2012).
3. Marc, T. Research for TRAN Committee- Battery-powered electric vehicles: market development and lifecycle emissions. (4-20018).
4. Scrosati, B. & Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources* **195**, 2419–2430 (2010).
5. Dong, J.; Hietaniemi, M., Välikangas, J., Hu, T. & Lassi, U. 2018, julkaisematon data.
6. Ellingsen, A. A.-W. & Hung, C. R. Research for TRAN Committee- Battery-powered electric vehicles: market development and lifecycle emissions. (4-20018).
7. Lin, F. *et al.* Synchrotron X-ray Analytical Techniques for Studying Materials Electrochemistry in Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* **117**, 13123–13186 (2017).
8. Bekaert, E., Buannic, L., Lassi, U., Llordés, A. & Salminen, J. Electrolytes for Li- and Na-Ion Batteries: Concepts, Candidates, and the Role of Nanotechnology. in *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems* 346 (Springer, 2017).



9. An, S. J. *et al.* The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon* **105**, 52–76 (2016).
10. Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* **104**, 4303–4418 (2004).
11. Agubra, V. & Fergus, J. Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms. *Materials* **6**, 1310–1325 (2013).
12. Liu, W. *et al.* Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 4440–4457 (2015).
13. Wang, L. *et al.* Recent advances in layered  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* **13**, 1157–1164 (2009).
14. Ramesha, R. N., Laisa, C. P. & Ramesha, K. Improving Electrochemical Stability by Transition Metal Cation Doping for Manganese in Lithium-rich Layered Cathode,  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Co, Cr and Fe). *Electrochimica Acta* **249**, 377–386 (2017).
15. Wang, C.-C. & Manthiram, A. Influence of cationic substitutions on the first charge and reversible capacities of lithium-rich layered oxide cathodes. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 10209 (2013).
16. Fergus, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **195**, 939–954 (2010).

17. Lin, Y.-K. & Lu, C.-H. Preparation and electrochemical properties of layer-structured  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ . *Journal of Power Sources* **189**, 353–358 (2009).
18. Zhou, F., Zhao, X., Jiang, J. & Dahn, J. R. Advantages of Simultaneous Substitution of Co in  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  by Ni and Al. *Electrochemical and Solid-State Letters* **12**, A81 (2009).
19. Zhou, F., Zhao, X. & Dahn, J. R. Synthesis, Electrochemical Properties, and Thermal Stability of Al-Doped  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{(1/3-z)}\text{Al}_z\text{O}_2$  Positive Electrode Materials. *Journal of The Electrochemical Society* **156**, A343 (2009).
20. Dogan, F.; Vaughey, J. T.; Iddir, H.; Key, B. Direct Observation of Lattice Aluminum Environments in Li Ion Cathodes  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  and Al-Doped  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  via  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (26), 16708–16717.
21. Liu, L., Sun, K., Zhang, N. & Yang, T. Improvement of high-voltage cycling behavior of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  cathodes by Mg, Cr, and Al substitution. *Journal of Solid State Electrochemistry* **13**, 1381–1386 (2009).
22. Pan, L. *et al.* Structure and electrochemistry of B doped  $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$  as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **327**, 273–280 (2016).
23. Xia, L., Qiu, K., Gao, Y., He, X. & Zhou, F. High potential performance of Cerium-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material for Li-ion battery. *Journal of Materials Science* **50**, 2914–2920 (2015).

24. Ghosh, P., Mahanty, S. & Basu, R. N. Lanthanum-doped LiCoO<sub>2</sub> cathode with high rate capability. *Electrochimica Acta* **54**, 1654–1661 (2009).
25. Nayak, P. K. *et al.* Understanding the influence of Mg doping for the stabilization of capacity and higher discharge voltage of Li- and Mn-rich cathodes for Li-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 6142–6152 (2017).
26. He, W. *et al.* Enhanced high-rate capability and cycling stability of Na-stabilized layered Li<sub>1.2</sub>[Co<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>]O<sub>2</sub> cathode material. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 11397 (2013).
27. Wang, Y., Yang, Z., Qian, Y., Gu, L. & Zhou, H. New Insights into Improving Rate Performance of Lithium-Rich Cathode Material. *Advanced Materials* **27**, 3915–3920 (2015).
28. Tang, H., Zhao, F., Chang, Z., Yuan, X.-Z. & Wang, H. Synthesis and Electrochemical Properties of High Density LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **156**, A478 (2009).
29. Chen, Y., Chen, R., Tang, Z. & Wang, L. Synthesis and characterization of Zn-doped LiCo<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.4</sub>(xMn<sub>0.3</sub>Zn<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **476**, 539–542 (2009).
30. Huang, Y., Chen, J., Ni, J., Zhou, H. & Zhang, X. A modified ZrO<sub>2</sub>-coating process to improve electrochemical performance of Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>. *Journal of Power Sources* **188**, 538–545 (2009).

31. Sivaprakash, S. & Majumder, S. B. Understanding the role of Zr<sup>4+</sup> cation in improving the cycleability of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathodes for Li ion rechargeable batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **479**, 561–568 (2009).
32. Wu, F., Wang, M., Su, Y. & Chen, S. Surface modification of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* **189**, 743–747 (2009).
33. Sloop, S. E., Kerr, J. B. & Kinoshita, K. The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge. *Journal of Power Sources* **119–121**, 330–337 (2003).
34. Antolini, E. LiCoO<sub>2</sub>: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. *Solid State Ionics* **170**, 159–171 (2004).
35. Liu, Z., Yu, A. & Lee, J. Y. Synthesis and characterization of LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> as the cathode materials of secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources* **81–82**, 416–419 (1999).
36. Meza, E., Ortiz, J., Ruíz-León, D., Marco, J. F. & Gautier, J. L. Lithium-nickel cobalt oxides with spinel structure prepared at low temperature. XRD, XPS, and EIS measurements. *Materials Letters* **70**, 189–192 (2012).
37. Yoshio, M., Inoue, S., Hyakutake, M., Piao, G. & Nakamura, H. New lithium-manganese composite oxide for the cathode of rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **34**, 147–152 (1991).

38. Burukhin, A. Hydrothermal synthesis of LiCoO<sub>2</sub> for lithium rechargeable batteries. *Solid State Ionics* **151**, 259–263 (2002).
39. Alcántara, R. *et al.* Fe<sup>3+</sup> and Ni<sup>3+</sup> impurity distribution and electrochemical performance of LiCoO<sub>2</sub> electrode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **194**, 494–501 (2009).
40. Yu, D. Y. W., Yanagida, K., Kato, Y. & Nakamura, H. Electrochemical Activities in Li[<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>]. *Journal of The Electrochemical Society* **156**, A417 (2009).
41. Bak, S.-M., Shadik, Z., Lin, R., Yu, X. & Yang, X.-Q. In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research. *NPG Asia Materials* **10**, 563–580 (2018).
42. Dupin, J. ., Gonbeau, D., Benqlilou-Moudden, H., Vinatier, P. & Levasseur, A. XPS analysis of new lithium cobalt oxide thin-films before and after lithium deintercalation. *Thin Solid Films* **384**, 23–32 (2001).
43. Wang, D. *et al.* Co-modification of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cathode materials with zirconium substitution and surface polypyrrole coating: towards superior high voltage electrochemical performances for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **196**, 101–109 (2016).
44. Jung, S.-K. *et al.* Understanding the Degradation Mechanisms of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material in Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **4**, 1300787 (2014).

45. Shukla, A. K. *et al.* Unravelling structural ambiguities in lithium- and manganese-rich transition metal oxides. *Nature Communications* **6**, (2015).
46. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309–319 (1938).
47. Mohanty, D. *et al.* Structural transformation of a lithium-rich  $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$  cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction. *Journal of Power Sources* **229**, 239–248 (2013).
48. Wandt, J. *et al.* Transition metal dissolution and deposition in Li-ion batteries investigated by operando X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 18300–18305 (2016).