

Pii litiumakun anodimateriaalina

LuK-tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikka
2025
Fil. yo. Roope Partanen
Tarkastaja:
Prof. Jarno Salonen

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Partanen, Roope Pii litiumakun anodimateriaalina

LuK-tutkielma, 20 s.

Fysiikka

Huhtikuu 2025

Litiumioniakut ovat keskeinen osa nykyaikaista energian varastointiteknologiaa, mutta niiden suorituskykyä rajoittaa yleisesti käytetyn grafiittianodin alhainen kapasiteetti (372 mAh/g). Pii on noussut lupaavaksi anodimateriaaliksi sen korkean teoreettisen kapasiteetin (4200 mAh/g), matalan purkautumispotentiaalin ja runsaan saatavuutensa ansiosta. Tutkielmassa tarkastellaan piin soveltuvuutta litiumakun anodimateriaaliksi sekä siihen liittyviä haasteita.

Suurimpana haasteena piin käytössä on sen suuri tilavuuden muutos lataus- ja purkausjaksojen aikana, mikä aiheuttaa elektrodin mekaanista hajoamista ja kapasiteetin heikkenemistä. Lisäksi litiumin ja piin välinen reaktio johtaa epävakaaan SEI-kerroksen (solid electrolyte interphase) muodostumiseen, mikä heikentää akun syklistä kestävyyttä.

Tutkielmassa käydään läpi useita ratkaisumalleja näiden haasteiden hallintaan. Nanorakenteet, kuten ohutkalvot, nanolangat ja nanopartikkelit, voivat lieventää tilavuuden muutosten aiheuttamia rasituksia ja parantaa elektrodin palautuvuutta. Lisäksi tarkastellaan erilaisia piin ja hiilen muodostamia komposiitteja, kuten yolk-shell-rakenteita ja hiilinanoputkikomposiitteja, jotka lisäävät johtavuutta ja mekaanista vakautta. Lopuksi käsitellään täyskennorakenteita, joissa piianodi yhdistetään kaupallisiin katodimateriaaleihin käytännön suorituskyvyn arvioimiseksi.

Asiasanat: litiumioniakku, pii, anodimateriaali, energiatiheys, nanorakenne, komposiitti, sähköajoneuvot, syklinkestävyys

Sisällys

Johdanto	1
1 Akkuteknologian kehitys	2
2 Litiumakun toimintaperiaate	3
3 Pii litiumakun anodimateriaalina: Edut ja haasteet	6
4 Kehitysratkaisut piianodien suorituskyvyn parantamiseksi	7
4.1 Nanorakenteet	7
4.1.1 Ohutkalvot	8
4.1.2 Nanolangat	9
4.1.3 Nanopartikkelit	10
4.2 Komposiittimateriaalit	12
4.2.1 Yolk-shell	12
4.2.2 Hiilinanoputket	13
5 Täyskennorakenteet	14
6 Yhteenveto	17

Johdanto

Sähköenergian varastointitarve on kasvanut merkittävästi viimeisten kahdenkymmenen vuoden aikana. Kasvua ovat vauhdittaneet erityisesti kannettavat laitteet, kuten älypuhelimet, sähköajoneuvot sekä suurten, yli 1 GWh:n sähköverkkosovellusten yleistyminen. Näiden käyttökohteiden lisääntyneet vaatimukset ovat johtaneet litiumioniakkujen kehitykseen, jossa akkujen kemialliset ominaisuudet on pyritty optimoimaan entistä parempaan suorituskykyyn. Energiasisältö on lähes kaksinkertaistunut, ja samalla yksikkökustannukset ovat laskeneet huomattavasti. Tästä kehityksestä huolimatta nykyiset elektrokemialliset järjestelmät ovat edelleen moniin käyttökohteisiin liian kalliita, ja suorituskyvyssä on edelleen parantamisen varaa. Lisäksi kasvava paine ympäristöystävällisten ja kestävien materiaalien käytölle ohjaa tutkimusta uusien ratkaisujen pariin. [1]

Litiumioniakkujen peruskemia ei ole muuttunut merkittävästi viimeisten kolmen vuosikymmenen aikana. Energiatehokkuus on kuitenkin kasvanut tasaisesti. Nykyiset kaupalliset kennot yltyvät noin 250 Wh/kg:n ja 700 Wh/l:n energiatiheyteen. Toinen merkittävä muutos on tapahtunut akkujen hinnassa, joka on laskenut suurissa erissä noin 5000 dollarista sataan dollariin kilowattituntia kohden. [1]

Jos energiatiheyttä halutaan nostaa nykyisestä, on erityisesti anodimateriaalien kehittäminen keskeistä. Nykyisissä akuissa käytettävä hiili vaatii 72 grammaa massaa varastoimaan seitsemän grammaa litiumia. Anodi vie jopa puolet akun tilavuudesta. Tämän vuoksi kehitystyötä suunnataan korvaaviin materiaaleihin, joiden avulla voidaan pienentää akun kokoa ja kasvattaa varastoitavan energian määrää. Pitkän aikavälin tavoitteena on käyttää puhdasta litiumia anodimateriaalina, mutta sen käyttöön liittyy useita haasteita. Tästä syystä siirtymävaiheessa tutkitaan erityisesti piihin perustuvia anodeja, jotka voivat sitoa useampia litiumioneja kuin hiili. Piin kyky muodostaa yhdisteitä useamman litiumatomin kanssa tekee siitä kiinnostavan vaihtoehdon seuraavan sukupolven litiumioniakuille. [1]

Tämän tutkielman tavoitteena on tarkastella piin käyttöä litiumakun anodimateriaalina. Aluksi esitellään akkuteknologian kehitystä ja litiumioniakun toimintaperiaate. Tämän jälkeen keskitytään piin ominaisuuksiin anodimateriaalina, sen etuihin ja haasteisiin. Tutkielman pääpaino on eri kehitysratkaisuissa, joilla pyritään parantamaan piianodien suorituskykyä. Näitä ovat muun muassa nanorakenteet ja komposiittimateriaalit. Lisäksi tarkastellaan piin käyttöä täyskennorakenteissa, joissa testaus vastaa paremmin todellisia sovellusympäristöjä. Tavoitteena on muodostaa kokonaiskuva piin mahdollisuuksista ja rajoituksista litiumakun anodimateriaalina sekä arvioida sen tulevaisuuden roolia akkuteknologiassa. Tutkielmassa on käytetty tekoälyä artikkelien tiivistämiseen ja kääntämiseen.

1 Akkuteknologian kehitys

Ensimmäisenä paristona pidetään Alessandro Voltan vuonna 1800 kehittämää kennoa, joka koostui suolaliuoselektrolyytillä erotetuista, vuorottelevista sinkki- ja kuparilevyistä. Myöhempiä varhaisia kennotyyppejä olivat Danielin kenno (1836), jossa käytettiin kahta erillistä elektrolyyttiä, ja Leclanchén kenno (1866) sinkkianodilla ja hiilikatodilla. Nykyaikainen, emäksistä elektrolyyttiä, sinkkianodia ja mangaanioksidikatodia hyödyntävä kuivakenno kehitettiin vuonna 1949. Nämä edellä mainitut kennot ovat esimerkkejä primäärikennoista, jotka eivät ole uudelleen ladattavissa. Englanninkielisessä terminologiassa ei-ladattavia kennoja kutsutaan primäärikennoiksi (primary cells) ja ladattavia sekundäärikennoiksi (secondary cells). Suomen kielessä vastaavat termit ovat paristo (ei-ladattava) ja akku (ladattava). [2]

Ensimmäinen ladattava kenno, lyijyakku, kehitettiin Gaston Plantén toimesta vuonna 1859. Myöhempi akkuteknologian kehitys johti nikkelikadmiumakun (NiCd, 1899) ja nikkelimetallihydridiakun (NiMH, 1980-luku) kautta litiumioniakkuun (Li-ion, 1990-luku). NiCd-akkuja hyödynnetään edelleen tietyissä suuritehoisissa sovelluksissa, kuten puutarhatyökaluissa ja lentokoneiden käynnistysakuissa. Lyijyakut

ovat puolestaan yleisiä esimerkiksi autojen käynnistysakkuina. [2]

Kiinnostus uusien akkutyyppien kehittämiseen lisääntyi merkittävästi 1970-luvulla. Tällöin aloitettiin litiumakkujen tutkimus, kun havaittiin litiumin interkalaation soveltuvan hyvin energian varastointiin. Interkalaatiolla tarkoitetaan ionien palautuvaa asettumista kiderakenteeseen ilman merkittäviä muutoksia kiteen rakenteessa. Nykyiset litiumakut perustuvat pääosin interkalaatioreaktioihin molemmissa elektrodissa, joten tämä toimintaperiaate on säilynyt keskeisenä. [2]

Litium on luonnon kevyin metallinen alkuaine (atomipaino 6,94 u, tiheys 0,534 g cm⁻³) ja sillä on metalleista alhaisin vakioelektrodipotentiaali (-3,045 V verrattuna standardivetyyn) [3]. Näiden ominaisuuksien vuoksi ensimmäisiä litiumpohjaisia akkuja kehitettiin jo 1970-luvulla käyttäen anodina metallista litiumia. Metallisen litiumanodin ongelmaksi muodostui kuitenkin dendriittien kasvu lataus- ja purkausyhtäen aikana. Dendriitit kuluttavat aktiivista litiumia ja voivat aiheuttaa akun sisäisiä oikosulkuja, mikä heikentää turvallisuutta ja käyttöikää. Ratkaisu tähän ongelmaan löydettiin 1980-luvulla, kun osoitettiin litiumionien pystyvän interkaloitumaan reversiibelisti grafiittirakenteisiin. Tämä mahdollisti grafiitin käyttämisen anodimateriaalina ja loi perustan turvallisemmalle litiumioniakulle. [3]

Ensimmäisen kaupallisen litiumioniakun esitteli Sony vuonna 1990. Tässä akussa anodina oli grafiitti ja katodina litiumkoolttioksidi (LiCoO₂). Tämä merkitsi nykyaikaisten litiumioniakkujen laajamittaisen käyttöönoton alkua. Litiumioniakuista tuli nopeasti vallitseva energiaratkaisu kannettavassa elektroniikassa, kuten matkapuhelimissa ja kannettavissa tietokoneissa, mikä mahdollisti näiden laitteiden suorituskyvyn ja käytettävyyden merkittävän parantumisen. [2]

2 Litiumakun toimintaperiaate

Litiumakku koostuu neljästä pääkomponentista: katodista, anodista, elektrolyytistä ja erottimesta [3]. Seuraavissa kappaleissa käydään läpi näiden komponenttien

tehtävät. Kuvassa 1 havainnollistetaan akun rakennetta ja toimintaa visuaalisesti.

Katodi on litiumakun positiivinen elektrodi, ja sen tärkein tehtävä on toimia litiumionien lähteenä. Yleisin kaupallinen katodimateriaali on LiCoO_2 , joka kuuluu kerrosrakenteisiin materiaaleihin. Muita käytettyjä materiaaleja ovat LiMn_2O_4 ja LiFePO_4 . Katodimateriaali on akun kallein komponentti, ja esimerkiksi LiCoO_2 kattaa jopa puolet akun valmistuskustannuksista. Sen teoreettinen kapasiteetti on 274 mAh/g, ja purkausjännite noin 3,6 V. [3]

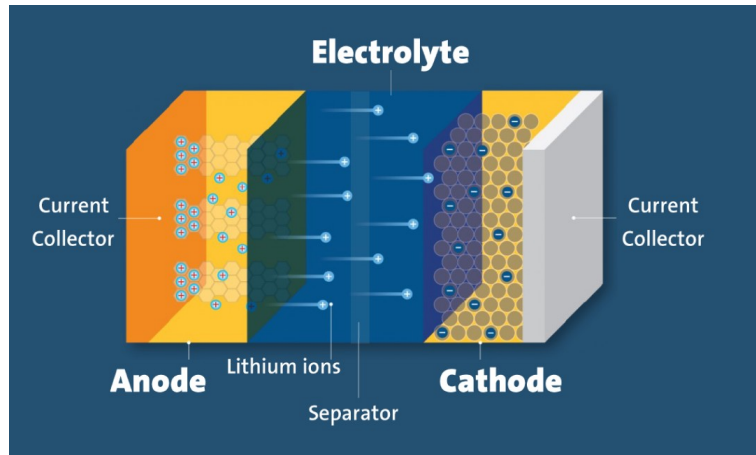
Anodi toimii negatiivisena elektrodina, johon litiumionit sitoutuvat latauksen aikana. Tyypillinen anodimateriaali on huokoinen grafiitti, joka muodostaa yhdisteen LiC_6 . Anodilla käytetään kuparifoliota virrankerääjänä, jonka paksuus on yleensä 7–15 μm . [3]

Elektrolyytti toimii väylänä litiumionien kuljetuksessa katodin ja anodin välillä. Se koostuu yleensä litiumsuoloista, kuten LiPF_6 , ja orgaanisista liuottimista, kuten etyleenikarbonaattista tai dimetyylikarbonaattista. [3]

Erotin estää anodin ja katodin suoran kosketuksen, mikä johtaisi oikosulkuun. Se päästää lävitseen litiumionit, mutta ei elektroneja. Tämä on tärkeää, koska muuten akku purkautuisi itsestään. Erotin valmistetaan polymeereistä, kuten polypropeenista tai polyeteenistä. [3]

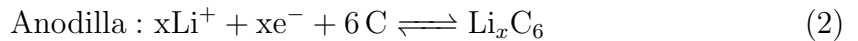
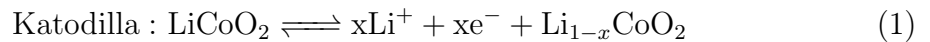
Litiumakun toiminta perustuu kemialliseen reaktioon, jossa litiumionit virtaavat katodilta anodille latauksen aikana ja päinvastoin purkautumisen aikana. Akkua ladattaessa katodilla tapahtuu hapettumisreaktio, jossa litiumionit vapautuvat katodilta. Vapautuneet ionit ajautuvat elektrolyytin kautta anodille. Anodilla ionit sitoutuvat grafiittirakenteeseen muodostaen LiC_6 -yhdisteen. Samalla vapautuneet elektronit kulkevat ulkoisen piirin kautta katodilta anodille. [3]

Purkausprosessin aikana (kuva 1) litiumionit irtoavat anodista ja siirtyvät takaisin katodille, missä ne interkaloituvat katodimateriaaliin. Elektronit kulkevat ulkoisen piirin kautta anodilta katodille tuottaen sähkövirtaa. Reaktiot ovat reversiibe-



Kuva 1. Kaaviokuva litiumakun rakenteesta. Litiumionit virtaavat anodilta katodille, joten akku purkautuu. [4]

lejä, mikä tekee akusta ladattavan. Käydään läpi reaktioyhtälöt, kun katodimateriaalina on litiumkobolttioksidi (LiCoO_2) ja anodina grafiitti (C_6): [3]



Akun jännite syntyy katodi- ja anodimateriaalien kemiallisten potentiaalien (μ) välisestä erotuksesta. Avoimen piirin jännite (V_{OC}) kuvaa napojen välistä jännitettä, kun kuormaa ei ole kytketty. Tämä määritellään seuraavasti:

$$V_{\text{OC}} = \frac{\mu_{\text{katodi}} - \mu_{\text{anodi}}}{F}, \quad (4)$$

jossa F on Faradayn vakio. Tyypillisesti litiumioniakuissa V_{OC} on noin 3–4 voltia . [5]

3 Pii litiumakun anodimateriaalina: Edut ja haasteet

Pii on saanut paljon huomiota mahdollisena anodimateriaalina litiumioniakuissa (Li-ion battery, LIB) monien etujensa ansiosta. Piin teoreettinen kapasiteetti litioituessaan (lithiation) on noin 4200 mAh g^{-1} , joka on huomattavasti korkeampi kuin kaupallisesti käytettävän grafiitin kapasiteetti (372 mAh g^{-1}). [6] Tämä johtuu piin kyvystä muodostaa litiumsilidejä, kuten $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, litioitumisen aikana. Tämä ominaisuus tekee siitä lupaavan materiaalin, kun tavoitteena on kasvattaa akkujen energiatiheyttä. Litioutuminen tarkoittaa prosessia, jossa litiumionit sitoutuvat materiaalin atomirakenteeseen kemiallisella reaktiolla. Tämä eroaa interkalaatiosta, jossa litiumionit asettuvat materiaalin kerrosrakenteiden välisiin tyhjiöihin ilman merkittävää kemiallista muutosta rakenteessa. [6]

Piianodilla on matala purkautumispotentiaali (noin 0.4 V verrattuna Li^+/Li), mikä mahdollistaa korkean toimintajännitteen. Tämä ominaisuus edistää litiumakujen korkeaa energiatiheyttä. [6]

Pii on yksi maankuoren yleisimmistä alkuaineista, mikä tekee siitä taloudellisesti houkuttelevan. Sekä yksikiteisen että monikiteisen piin tuotantokustannukset ovat laskeneet tasolle, joka on kilpailukykyinen elektrodisovelluksissa. Lisäksi pii on ympäristöystävällinen materiaali, sillä se on myrkytön ja kemiallisesti suhteellisen vakaa. Näiden ominaisuuksien ansiosta sen käyttö akkumateriaalina on ekologisesti kestävä ratkaisu. [6]

Piin käyttö litiumakun anodimateriaalina tuo mukanaan useita haasteita, jotka liittyvät sen rakenteellisiin ja elektrokemiallisiin ominaisuuksiin. Merkittävin näistä ongelmista on piin suuri tilavuuden muutos lataus- ja purkausjaksojen aikana. Täydessä litioutumisessa piin tilavuus voi kasvaa yli kolminkertaiseksi alkuperäiseen nähden. Tämä aiheuttaa huomattavia mekaanisia jännityksiä materiaalissa, mikä

johtaa elektrodin halkeiluun ja rakenteen rikkoutumiseen. [6]

Tilavuuden muutokset eivät pelkästään riko elektrodia, vaan ne johtavat myös kapasiteetin nopeaan heikkenemiseen. Piielektrodi voi aluksi saavuttaa korkean purkauskapasiteetin, mutta ensimmäisellä latausjaksolla suuri osa litiumioneista sitoutuu peruuttamattomasti piin rakenteeseen tai kulutetaan sivureaktioissa, kuten kiinteän elektrolyyttirajapinnan (solid electrolyte interphase, SEI) muodostuksessa. [7]

SEI-kerros muodostuu elektrodin pinnalle, kun litiumakku ladataan ensimmäisen kerran. Se toimii suojakerroksena, joka estää elektrodin jatkuvan hajoamisen. SEI-kerroksen tulee olla vakaa ja ionisesti johtava, jotta litiumionit pääsevät virtaamaan vapaasti sen läpi. [3]

4 Kehitysratkaisut piianodien suorituskyvyn parantamiseksi

4.1 Nanorakenteet

Nanorakenteilla voidaan hallita piin tilavuuden laajenemista ja vähentää siihen liittyviä mekaanisia jännityksiä. Esimerkiksi nanolangat tai mesohuokoiset rakenteet voivat tarjota riittävästi vapaata tilaa piin laajenemiselle. Tämä vähentää elektrodin hajoamista ja parantaa syklien palautuvuutta. [5]

Materiaalin morfologia vaikuttaa sen kokemaan jännitykseen litioitumisen aikana. Esimerkiksi ohuet piikalvot kokevat anisotrooppista laajenemista, koska ne kiinnittyvät vahvasti alustaan [8]. Sen sijaan nanopartikkelit laajenevat isotrooppisesti. [5]

Nanorakenne voi parantaa elektrodin lataus- ja purkausnopeutta sekä kapasiteettia [5]. Piielektrodin kapasiteetti laskee suurilla lataus/purkausvirroilla, koska piin ionijohtavuus on heikko ja massansiirto elektrodin rajapinnassa hidasta [9]. Pienentämällä elektrodin rakenteellisia ulottuvuuksia ja kasvattamalla pinta-alaa suhteessa

tilavuuteen voidaan lyhentää litiumionien virtausmatkaa. Tämä mahdollistaa suuremmat kapasiteetit myös korkeilla lataus/purkausvirroilla. [5]

Vaikka piianodien nanorakenteet parantavat useita suorituskykyyn liittyviä ominaisuuksia, on niiden tilavuuskapasiteetin arviointi edelleen haasteellista. Suuritehoisissa mobiilisovelluksissa, kuten sähköajoneuvoissa, tilavuuskapasiteetti on painokapasiteettia tärkeämpi ominaisuus. Useimmat tutkimukset raportoivat kuitenkin vain painokapasiteetin, mikä vaikeuttaa nanorakenteisten piianodien vertailua kaupallisiin grafiittianodeihin. [5]

4.1.1 Ohutkalvot

Ohuilla piikalvoilla on saavutettu suurin kapasiteetti ja syklinkestävyys. Tämä johtuu siitä, että kalvossa on vain pieni määrä aktiivista materiaalia, mikä rajoittaa laajenemista. Ohutkalvon suorituskyky paranee, kun kalvon paksuus pienenee. [5]

Litioutuessaan kalvo laajenee anisotrooppisesti, pääasiassa kohtisuorasti kalvon pintaan nähden. Delitioutuessaan kutistuminen tapahtuu sekä kohtisuorassa suunnassa että kalvon tasossa, mikä aiheuttaa kalvon halkeilua ensimmäisen purkausjakson aikana. Elektronimikroskoopilla tehtyjen havaintojen perusteella kalvo pysyy kuitenkin kiinni pinnassa, johon se on asetettu. Seuraavien jaksojen aikana kalvo säilyttää kapasiteettinsa eikä halkeile enempää, mikä mahdollistaa pitkän syklinkestävyyden. [8]

Paras syklinkestävyys ja kapasiteetti on saavutettu amorfisilla n-tyyppin piikalvoilla, joiden paksuus on 50 nm [5]. Pitkäaikaistestit ovat osoittaneet, että kalvot voivat ylläpitää noin 3800 mAh/g palautuvaa kapasiteettia jopa 200 syklin jälkeen virrantiheydellä 1 C [10]. Latausnopeudet määritetään C-luvun avulla, joka kuvaa teoreettisen kapasiteetin suhdetta lataukseen käytettyyn aikaan. Esimerkiksi 1 C tarkoittaa, että 4.2 A latausvirralla 1 g piitä latautuu täyteen tunnissa, kun taas C/5 tarkoittaa 0.84 A/g virtaa, jolloin täyteen latautuminen kestää viisi tuntia. [5]

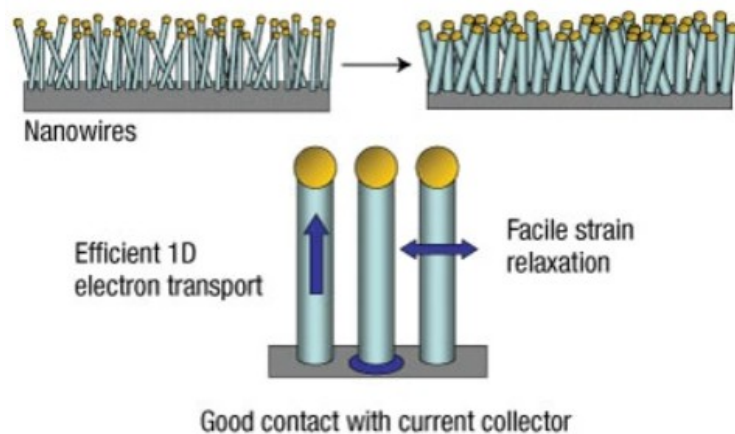
Vaikka piikalvoilla voidaan saavuttaa hyvä palautuvuus ja korkea kapasiteetti, niiden soveltaminen kaupallisissa akuissa on haasteellista. Syklinkestävyys edellyttää erittäin ohuiden kalvojen käyttöä, mikä rajoittaa aktiivisen materiaalin määrää anodissa. Tämä johtaa matalaan kokonaiskapasiteettiin. [5]

4.1.2 Nanolangat

Piistä valmistetut nanolangat ovat osoittaneet suuria purkauskapasiteetteja ja suhteellisen vakaata syklistä kestävyyttä kymmenien syklien ajan. Niiden palautuva kapasiteetti voi olla jopa 3400 mAh/g, mikä on huomattavasti korkeampi kuin perinteisillä grafiittianodeilla. Nanolankapohjaiset elektrodit pystyvät mukautumaan materiaalin laajenemiseen syklien aikana, mikä vähentää mekaanisia jännityksiä ja halkeilua. [11]

Nanolankoja voidaan kasvattaa suoraan virrankerääjän pinnalle, mikä mahdollistaa suoran sähköisen yhteyden elektrodin ja virrankerääjän välillä. Tämä vähentää sähköistä vastusta ja parantaa elektronien kulkua anodissa. Nanolankojen pieni mittakaava mahdollistaa tehokkaan jännityksen tasaantumisen syklien aikana. Tämä on havaittu esimerkiksi nikkelillä päällystetyissä piinanolangoissa, joissa transmissioelektronimikroskopiolla (TEM) tehdyt havainnot osoittivat, että nanolanka pystyi laajenemaan ilman murtumista. Kyky mukautua tilavuuden muutoksiin ilman rakenteellista murtumista voi olla keskeinen tekijä piinanolankojen korkeassa palautuvassa kapasiteetissa. [11] Kuvassa 2 havainnollistetaan nanolankojen ominaisuuksia.

Vakaan SEI-kerroksen muodostuminen on erityisen tärkeää nanolankojen suorituskyvylle, koska niiden pinta-ala on korkea suhteessa tilavuuteensa. Ensimmäisen syklin aikana anodeissa on raportoitu jopa 38 prosentin peruuttamatonta kapasiteettihäviötä, mikä johtuu pääasiassa SEI-kerroksen muodostuksesta ja litiumin sitoutumisesta epätoivottuihin sivureaktioihin. [12] Sykliä aikana nanolankojen pinnat



Kuva 2. Suoraan virrankeräjälle kasvatetut nanolangat eivät hajoa syklien aikana. [11]

muuttuvat karheiksi, ja rakenteeseen voi muodostua huokoisuutta. Tämä huokoisuus voi lisätä SEI-kerroksen kasvua, sillä se altistaa uuden pinnan jatkuvasti elektrolyytille, mikä lisää aktiivisen materiaalin kulumista ja vähentää akun palautuvaa kapasiteettia. Siksi SEI-kerroksen hallinta on kriittinen tekijä piinanolankojen pitkän aikavälin suorituskyvyn parantamiseksi. [11]

4.1.3 Nanopartikkelit

Huokoiset ja ontot piinanopartikkelit ovat lupaava strategia piianodien suorituskyvyn parantamiseen litiumioniakuissa. Näiden rakenteiden etuna on niiden kyky sietää tilavuuden muutoksia paremmin kuin kiinteät piipartikkelit. Tämä johtuu niiden suuremmasta pinta-alasta suhteessa tilavuuteensa, mikä vähentää elektrodin jauhautumista ja parantaa akun syklinkestävyyttä. [6]

Yao ym. kehittivät verkottuneita onttoja nanopalloja, joiden tavoitteena oli parantaa akun syklistä vakautta ja latausominaisuuksia. Valmistuksessa käytettiin ensin onttoja silikapalloja, jotka pinnoitettiin ruostumattomalle teräsalustalle. Pii kerrostettiin kemiallisen höyrykerrostuksen (CVD) avulla käyttäen silaanikaasua 485 °C:ssa 20 minuutin ajan. Lopuksi silika poistettiin vetyfluorihapolla (HF). Tulokse-

na syntyneiden onttojen piipallojen sisäsäde oli 175 nm ja ulkosäde 200 nm, jolloin seinämän paksuudeksi muodostui 25 nm. Ensimmäisen purkautumisen kapasiteetti oli 2725 mAh/g virrantiheydellä C/10, ja 700 syklin jälkeen kapasiteetti säilyi 1420 mAh/g virrantiheydellä C/2. [13]

Ge ym. kehittivät doping-etsausmenetelmän nanohuokoisten piipartikkelien valmistukseen. Kaupalliset nanopartikkelit dopattiin boorilla ja syövytettiin hopeanitraatti- (AgNO_3) ja vetyfluorihappoliuoksella (HF). Tuloksena saatiin huokoisia piinanopartikkeleita, joiden pinta-alatiheys oli yli $60 \text{ m}^2/\text{g}$. TEM-kuvat osoittivat huokoisuuden lisääntyvän dopanttitoisuuden kasvaessa. Litioitumisen alkupotentiaali oli 0,12 V dopatulle huokoiselle piille, ja 0,15 V käsittelemättömälle piille. Alempi potentiaali selittyy parantuneella sähköisellä johtavuudella, lyhentyneellä litiumionien diffuusio- polulla ja pienemmällä interkalaatioenergialla. Tulosten perusteella sekä syklinkestävyys että latausnopeus paranivat merkittävästi verrattuna käsittelemättömään piihin. [14]

Xiao ym. syntetisoivat hierarkkisesti huokoisia piipartikkeleita, jotka koostuivat huokoisesta ulkokuoresta ja ontosta ytimestä. Valmistusprosessi alkoi silikapartikkelien synteessillä. Orgaaniset komponentit poistettiin lämpökäsittelyllä, minkä jälkeen silika pelkistettiin magnesiumilla piiksi. Tuloksena saatiin pii-nanopartikkeleita, joissa huokoskoko oli 3,2 nm, ontto ydin 300 nm ja kokonaispartikkelikoko 400 nm. Materiaali saavutti kapasiteetin 1200 mAh/g virrantiheydellä C/2 ja 1850 mAh/g virrantiheydellä C/10 ilman merkittävää kapasiteetin menetystä. *In situ* TEM-mittaukset osoittivat, että litioituminen alkoi partikkelin pinnalta ja eteni sisäänpäin. Sisempi pii laajeni kohti ytimen keskustaa, mikä pienensi onttoa ydintä. Ulkokuoren alkuvaiheen laajeneminen muodosti jäykän litiumsilidikerroksen, joka auttoi rajoittamaan sisäistä laajenemista. Tämä vähensi mekaanista jännitystä ja esti ulkokuoren murtumisen, minkä seurauksena elektrolyyttille altistuva pinta-ala pysyi vakiona. Tämän ansiosta SEI-kerroksen kasvu hidastui ja materiaalin syklistä vakautta pystyttiin

parantamaan merkittävästi. [15]

4.2 Komposiittimateriaalit

Komposiittimateriaalit ovat yksi ratkaisu puhtaan piianodin haasteisiin litiumionia-kuissa. Pelkkä piin morfologian muokkaaminen ei riitä ratkaisemaan kaikkia piin luonnollisista ominaisuuksista johtuvia ongelmia. Tästä syystä erilaiset hiilipohjaiset komposiitit ovat keskeisiä piielektrodien suorituskyvyn parantamiseksi. Hiilimateriaalit eivät ainoastaan paranna elektrodien sähkönjohtavuutta, vaan voivat myös vaimentaa piin tilavuusmuutoksia ja vakauttaa SEI-kerrosta. [6]

4.2.1 Yolk-shell

Xiao ym. osoittivat yolk-shell-rakenteen (keltuainen-kuori) tehokkuuden piianodien tilavuudenmuutosten hillitsemisessä. Rakenteessa hiilikuoren ja piipartikkelien väliin jää vapaata tilaa, joka mahdollistaa piin laajentumisen ilman, että rakenne rikkoutuu. Tämä rakenne keskittää SEI:n muodostumisen pääosin hiilikuorelle, jonka tilavuudenmuutos on huomattavasti pienempi kuin piillä. Yolk-shell-rakenteella elektrodin paksuuden muutos pystyttiin rajoittamaan noin 5 prosenttiin, mikä vastaa paremmin akkujen käytännön vaatimuksia. [16]

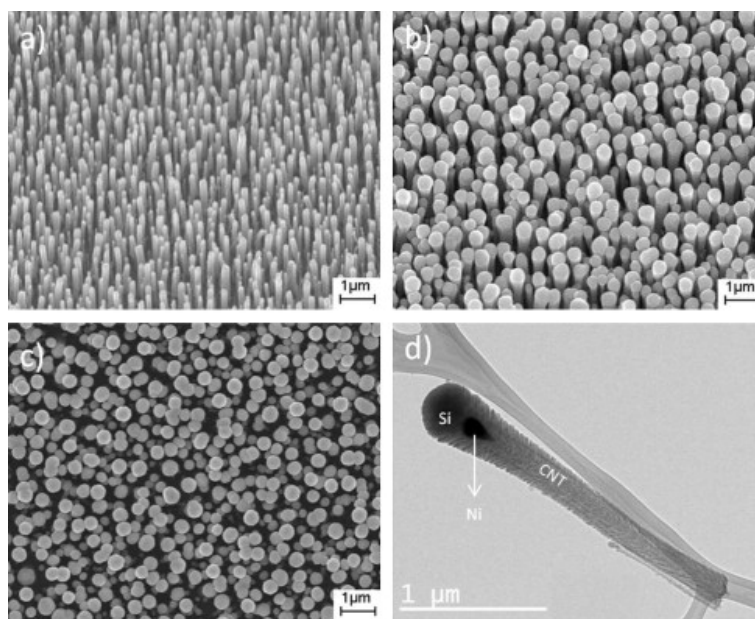
Yang ym. kehittivät mesohuokoisen yolk-shell-hiilikomposiitin, jossa piipartikkelit suljettiin huokoisen hiilikuoren sisälle. Prosessissa piin ympärille muodostettiin ensin kiinteä SiO_2 -kerros, jonka päälle lisättiin huokoinen SiO_2 -kerros hiilen kasvatusalustaksi. Molemmat SiO_2 -kerrokset poistettiin myöhemmin etsauksella, jolloin muodostui huokoinen hiilikuori ja tyhjä tila piin ympärille. Tämä rakenne tarjoaa useita etuja: nanokokoinen pii estää materiaalin jauhautumisen, hiilikuori ylläpitää elektrodin johtavuutta, luotu tyhjä tila sallii piin paisumisen hallitusti, ja hiilikuoren huokokset toimivat Li-ionien diffuusioreitteinä. Tällaisella rakenteella saavutettiin pitkä syklinkestävyys: kapasiteetin säilyminen oli 80 prosenttia vielä 400 syklin

jälkeen, ja suurilla virrantiheyksillä (8,4 A/g) kapasiteetin säilyminen oli 62,3 prosenttia. [17]

4.2.2 Hiilinanoputket

Hiilinanoputket (Carbon Nanotubes, CNT) ovat lupaavia materiaaleja piipohjais-
ten anodien kehityksessä. Niitä käytetään erityisesti parantamaan piin sähkönjoh-
tavuutta sekä mekaanista vakautta. Yhdistämällä piitä hiilinanoputkiin (Si/CNT-
komposiitit) voidaan saada aikaan rakenteita, joissa hiilinanoputket muodostavat
sähköisesti johtavan tukiverkon piille. Si/CNT-komposiitteja voidaan valmistaa pää-
asiassa kolmella tavalla: fysikaalisella sekoittamisella, kemiallisella sidoksella ja suo-
raan kasvattamalla piitä hiilinanoputkien pinnalle. Näistä fysikaalinen sekoittami-
nen on yksinkertaisin tapa parantaa piikomposiitin johtavuutta, mutta se ei tarjoa
yhtä vakaata rakennetta kuin suora kasvattaminen. [6]

Fan ym. kehittivät menetelmän, jossa hiilinanoputkia kasvatettiin suoraan nikke-
listä tehdylle alustalle plasman avulla (plasma-avusteinen CVD). Tämän jälkeen pii-
tä kasvatettiin hiilinanoputkien pinnalle, jolloin syntyi Si/CNT-ydin-kuori-rakenne
(kuva 3). Tämä rakenne muodostui kartiomaiseksi, jolloin piikerroksen paksuus oli
suurempi hiilinanoputkien yläpäässä. Kartiorakenteen ansiosta piin tilavuudenmuu-
tokset aiheuttivat vähemmän rasitusta rakenteelle kuin tasaisella pinnoitteella, sil-
lä yläosan vapaa laajeneminen rasitti vähemmän hiilinanoputken ja virrankerääjän
välisiä yhteyksiä. TEM-kuvissa havaittiin, että pii oli kiinnittynyt tiiviisti hiilino-
putken ulkopintaan, ja myös nanoputken sisällä oleva Ni-katalyytti oli havaittavis-
sa. Tämä Si/CNT-komposiitti osoitti hyvää syklistä kestävyyttä eri virrantiheyksil-
lä, säilyttäen yli 1150 mAh/g kapasiteetin virrantiheydellä 8 C ja noin 700 mAh/g
kapasiteetin vielä suuremmalla virralla 15 C. [18]



Kuva 3. (a) SEM-kuva hiilinanoputkiryhmistä. (b) Kaltevan kuvakulman ja (c) yläpuolelta otetut SEM-kuvat hiilinanoputkista, joiden pinnalle on kerrostettu kartiomainen piipinnoite. (d) TEM-kuva yksittäisestä Si/CNT-komposiitista, jossa näkyy piin ja hiilinanoputken välinen rajapinta. [18]

5 Täyskennorakenteet

Aiemmissa tutkimuksissa piianodeja on testattu pääasiassa puolikennoissa, joissa anodimateriaalia testataan käyttäen vastakatodina metallista litiumia. Käytännön sovelluksia varten on kuitenkin tärkeää arvioida piianodien suorituskykyä myös todellisissa täyskennorakenteissa, joissa piianodi yhdistetään kaupalliseen katodiin. Tällöin voidaan saada realistisempia tuloksia akun energiatihydestä, tehosta ja yleisestä suorituskyvystä verrattuna nykyisiin litiumioniakkuihin. Sopivia katodimateriaaleja piianodeille ovat esimerkiksi LiCoO_2 , LiFePO_4 ja LiMn_2O_4 . [6]

Litiumioniakkujen täyskennojen gravimetrinen energiatiheys (E) voidaan laskea yhtälöllä (5):

$$E = \frac{C_c \times C_a}{C_c + C_a} \times (V_c - V_a) \quad (5)$$

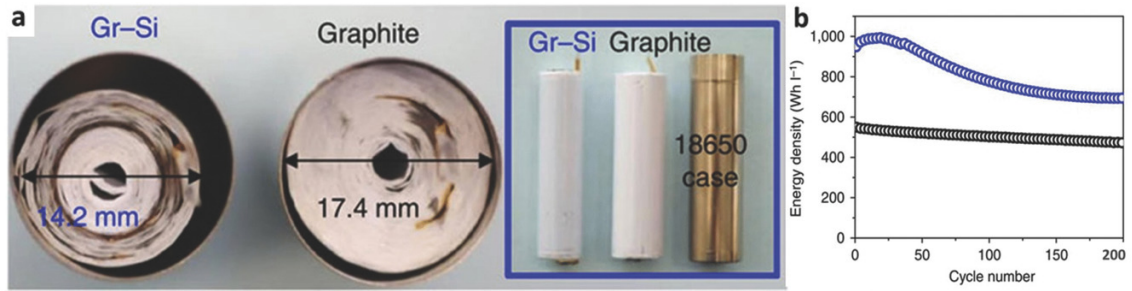
missä C on elektrodin kapasiteetti ja V on elektrodin keskimääräinen työskentelyjännite. Alaindeksit c ja a viittaavat vastaavasti katodiin ja anodiin. Yhtälöstä nähdään

selvästi, että korkean energiatiheuden akun saavuttamiseksi sekä anodi- että katomateriaaleilla on samanaikaisesti oltava korkea kapasiteetti ja suuri jännite-ero. [19]

Piipohjaisia anodeja voidaan hyödyntää kolmessa keskeisessä akkuteknologiassa: perinteisissä litiumioniakuissa (LIB), litium-rikkiakuissa (Li-S) ja kiinteän elektrolyytin akuissa (ASSB). Kehitystyö on painottunut pääasiassa litiumioniakkuihin, mikä näkyy piianodien täyskennojen kaupallistamisessa sähköajoneuvoissa (EV), hybridiajoneuvoissa (HEV) sekä kannettavassa elektroniikassa. Vaikka Li-S- ja ASSB-teknologiat ovat edelleen kehitysvaiheessa piianodien suhteen, on niiden potentiaali merkittävä ja ansaitsee jatkotutkimusta. [19]

Son ym. toteuttivat käytännön täyskennorakenteen, jossa yhdistettiin piinapartikkeleista ja grafeenista koostuva anodi kaupalliseen litiumkربولttioksidikato-diin (LiCoO_2) 18650-kennomallissa (kuva 4). Kyseisessä tutkimuksessa grafeenia kasvatettiin suoraan piinapartikkeleiden pinnalle, jolloin piikarbidia ei muodostunut. Tällainen rakenne mahdollisti piin tilavuusmuutosten hallinnan grafeenikerrosten välisen liukumismekanismiin avulla. Tuloksena saavutettiin tilavuuskohtainen energiatiheys 972 Wh/l ensimmäisellä latauskierrolla ja vielä noin 700 Wh/l 200 lataussyklin jälkeen. Tämä energiatiheys on merkittävästi korkeampi kuin kaupallisissa grafiittipohjaisissa litiumioniakuissa; aluksi noin 1,8-kertainen ja vielä 200 syklin jälkeen noin 1,5-kertainen. Akun kapasiteetin säilyminen oli noin 72 prosenttia 200 lataus-purkaussyklin jälkeen, mikä osoittaa lupaavaa suorituskykyä käytännön sovelluksia ajatellen. [20]

Piipohjaisia anodeja voidaan sisällyttää myös litium-rikkiakkuihin. Korvaamalla litium-rikkiakuissa perinteisesti käytetyt, dendriittejä muodostavat litiummetallinodit korkean kapasiteetin piipohjaisilla materiaaleilla, voidaan saavuttaa turvallisempia ja pitkäikäisempiä akkuja. Tämän teknologian kehitys on tärkeää, koska piipohjaisilla Li-S-akuilla on huomattavasti korkeampi teoreettinen energiatiheys kuin



Kuva 4. (a) Havainnekuva tilavuuskohtaisen energiatihedyyden kasvusta siirryttäessä grafiittianodista pii-grafeeni-anodiin 18650-tyyppisessä kennossa. (b) Tilavuuskohtaisen energiatihedyyden vertailu piitä sisältävän täyskennon (sininen, ylempi) ja kaupallisen litiumioniakun (musta, alempi) välillä. [20]

perinteisillä litiumakuilla, mikä voi auttaa vastaamaan tulevaisuuden energiatarpeisiin. [19]

Li ym. raportoivat tutkimuksesta, jossa kehitettiin pii-rikki-akku. Molemmat elektrodit hyödynsivät 3D-grafeenia runkorakenteena, johon pii ja rikki kiinnittyivät. Tämä rakenne tarjosi hyvän sähkönjohtavuuden ja tilaa materiaalien laajenemiselle lataus- ja purkujaksoissa. Rikkikopolymeerissä olevat kovalenttiset sidokset estivät polysulfidien liukenemisen. Käyttöjännite oli alhaisempi kuin kaupallisissa akuissa, mutta kennon energiatiheys ylitti 1100 Wh/kg. Akun kapasiteetin säilyvyys oli yli 86 prosenttia 500 syklin jälkeen, mikä tarkoittaa vain 0,028 % kapasiteetin heikkenemistä sykliä kohden. [21]

Turvallisuus on yksi tärkeimmistä tekijöistä litiumakkujen kehityksessä. Perinteiset akut käyttävät yleensä nestemäisiä elektrolyyttejä, jotka sisältävät syttyviä orgaanisia liuottimia. Nämä voivat reagoida aktiivimateriaalien kanssa tuottaen haihtuvia kaasuja ja voivat johtaa tulipaloon tai räjähdykseen. Kiinteän elektrolyytin akut (ASSB), joilla on parempi energiatiheys ja vakaus, nähdään yhtenä tärkeimmistä seuraavan sukupolven energianvarastointiteknologioista. Tässä konfiguraatiossa kiinteä elektrolyytti toimii sekä diffuusioväylänä litiumioneille että akun erottimena. ASSB-elektrolyytit voivat olla epäorgaanisia keraameja tai polymeerejä. Vaikka kiinteän elektrolyytin akkujen teoreettinen potentiaali on lupaava, käytännön

haasteita ovat elektrolyytin ioninjohtavuus sekä elektrodin ja elektrolyytin välinen rajapinta. Joillakin kiinteillä elektrolyyteillä on kuitenkin jo saavutettu riittävä ioninjohtavuus ($10^{-3} - 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). [19]

Piitä on menestyksekkäästi käytetty anodina myös ASSB-kennoissa. Tämä kiinteän elektrolyytin akku saavutti korkean ensimmäisen syklin purkauskapasiteetin (2685 mAh g⁻¹) ja korkean coulombisen hyötysuhteen (83,2 %), mikä oli parempi kuin orgaanisella elektrolyytillä (77,1 %). Tutkimuksessa havaittiin, että jäykkä kiinteä elektrolyytti pystyi tehokkaasti rajoittamaan piin suurta tilavuudenmuutosta nanomekaanisen puristuksen avulla, mikä esti anodin halkeilua ja paransi ionista sekä elektronista johtavuutta rajapinnalla. Tämä osoittaa kiinteän elektrolyytin potentiaalini paitsi turvallisuuden parantajana, myös piianodin vakauden edistäjänä. [22]

6 Yhteenveto

Tässä tutkielmassa tarkasteltiin piin soveltuvuutta litiumakun anodimateriaaliksi ja sen merkitystä seuraavan sukupolven akkuteknologioissa. Pii tarjoaa korkean teoreettisen kapasiteetin (4200 mAh/g), mikä on yli kymmenkertainen verrattuna nykyisiin käytettyyn grafiittiin (372 mAh/g). Tämä tekee piistä houkuttelevan vaihtoehdon, kun pyritään kehittämään akkuja, joilla on suurempi energiatiheys. Piin laaja saatavuus, alhaiset kustannukset ja ympäristöystävällisyys vahvistavat sen kiinnostavuutta anodimateriaalina.

Piin käyttöön liittyy kuitenkin merkittäviä haasteita. Merkittävin ongelma on sen suuri tilavuuden muutos litioitumisen ja delitioitumisen aikana, mikä aiheuttaa mekaanista rasitusta, halkeilua ja elektrodin rakenteellista hajoamista. Tämä puolestaan johtaa kapasiteetin heikkenemiseen ja lyhentää akun käyttöikä. Lisäksi ensimmäisen latausjakson aikana muodostuva SEI-kerros kuluttaa litiumia, mikä pienentää akun hyötysuhdetta.

Tutkielmassa käytiin läpi erilaisia ratkaisuja, joilla pyritään parantamaan pii-anodien suorituskykyä. Nanorakenteet, kuten ohutkalvot, nanolangat ja nanopartikkelit, voivat pienentää elektrodin mekaanista rasitusta ja mahdollistavat paremman syklinkestävyyden. Komposiittimateriaalit, kuten pii–hiili-yhdisteet, tarjoavat rakenteellista vakautta ja parantavat sähkönjohtavuutta. Lisäksi tarkasteltiin täyskennorakenteita, joissa piianodin suorituskyky testataan käytännön olosuhteissa yhdessä katodin kanssa. Tulokset osoittavat, että piipohjaiset anodit voivat saavuttaa selvästi suuremman energiatihedden kuin nykyiset grafiittipohjaiset ratkaisut.

Piin käyttö litiumakun anodimateriaalina edellyttää edelleen lisätutkimusta, mutta nykyinen kehitystyö osoittaa, että se on lupaava materiaali seuraavan sukupolven akkuja varten.

Viitteet

- [1] M. S. Whittingham ja J. Xiao, MRS Bulletin **48**, 1118 (2023).
- [2] M. S. Whittingham, Proceedings of the IEEE **100**, 1518 (2012).
- [3] J. Ma, *Battery Technologies: Materials and Components* (John Wiley & Sons, Incorporated Newark, GERMANY, 2021).
- [4] UL Research Institutes, What Are Lithium-Ion Batteries? - UL Research Institutes, 2021, section: Research Updates.
- [5] J. R. Szczech ja S. Jin, Energy Environ. Sci. **4**, 56 (2011).
- [6] K. Feng, M. Li, W. Liu, A. G. Kashkooli, X. Xiao, M. Cai ja Z. Chen, Small **14**, 1702737 (2018).
- [7] F. Shi, Z. Song, P. N. Ross, G. A. Somorjai, R. O. Ritchie ja K. Komvopoulos, Nature Communications **7**, 11886 (2016).
- [8] L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause ja J. R. Dahn, Electrochemical and Solid-State Letters **4**, A137 (2001).
- [9] J. B. Goodenough ja Y. Kim, Chemistry of Materials **22**, 587 (2010).
- [10] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine ja T. Takamura, Journal of Power Sources **136**, 303 (2004).
- [11] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins ja Y. Cui, Nature Nanotechnology **3**, 31 (2008).
- [12] R. Huang, X. Fan, W. Shen ja J. Zhu, Applied Physics Letters **95**, 133119 (2009).
- [13] Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix ja Y. Cui, Nano Letters **11**, 2949 (2011).
- [14] M. Ge, J. Rong, X. Fang, A. Zhang, Y. Lu ja C. Zhou, Nano Research **6**, 174 (2013).
- [15] Q. Xiao, M. Gu, H. Yang, B. Li, C. Zhang, Y. Liu, F. Liu, F. Dai, L. Yang, Z. Liu, X. Xiao, G. Liu, P. Zhao, S. Zhang, C. Wang, Y. Lu ja M. Cai, Nature Communications **6**, 8844 (2015).
- [16] X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu ja H. Gao, Advanced Functional Materials **25**, 1426 (2015).
- [17] J. Yang, Y.-X. Wang, S.-L. Chou, R. Zhang, Y. Xu, J. Fan, W.-x. Zhang, H. Kun Liu, D. Zhao ja S. Xue Dou, Nano Energy **18**, 133 (2015).
- [18] Y. Fan, Q. Zhang, Q. Xiao, X. Wang ja K. Huang, Carbon **59**, 264 (2013).

- [19] M. Ge, C. Cao, G. M. Biesold, C. D. Sewell, S. Hao, J. Huang, W. Zhang, Y. Lai ja Z. Lin, *Advanced Materials* **33**, 2004577 (2021).
- [20] I. H. Son, J. Hwan Park, S. Kwon, S. Park, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, H. J. Song, J. Ku, J. W. Choi, J.-m. Choi, S.-G. Doo ja H. Chang, *Nature Communications* **6**, 7393 (2015).
- [21] B. Li, S. Li, J. Xu ja S. Yang, *Energy & Environmental Science* **9**, 2025 (2016).
- [22] W. Ping, C. Yang, Y. Bao, C. Wang, H. Xie, E. Hitz, J. Cheng, T. Li ja L. Hu, *Energy Storage Materials* **21**, 246 (2019).