

Effekter av substitusjon i katodematerialer for litiumionebatteri

Ingunn Andvord Sandberg



Kjemisk institutt
Masteroppgave ved programmet for
Materialer, Energi og Nanoteknologi

UNIVERSITETET I OSLO

17. Mars 2014

2014

Effekter av substitusjon i katodematerialer for litiumionebatteri

Ingunn Andvord Sandberg

[HTTP://WWW.DUO.UIO.NO/](http://www.duo.uio.no/)

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Sammendrag

Denne oppgaven har gått ut på å lage katodemateriale for litiumionebatterier.

Katodematerialene er basert på pulvermateriale laget ved Pechinimetoden. Materialene som er syntetisert er $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ og $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, $X=0,01$ og $0,05$, $M = \text{Al}, \text{Co}, \text{Mg}$ og Ni . For $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ er det syntetisert pulver med substitusjoner av 2 og 5 % Al.

Et delmål i oppgaven har vært at forskningsgruppen skal få en større forståelse av hvordan batterier fungerer og få erfaring i hvordan lage katodetape fra pulver. Dette er gruppens første masterprosjekt innen batterier med pulverkatode.

Alle pulvermaterialene i oppgaven er karakterisert ved hjelp av røntgendiffraksjon(XRD). Disse dataene ble deretter behandlet i EVA og Topas for å bekrefte struktur og celleparametere. I tillegg ble et utvalg pulverprøver testet ved termogravimetrisk analyse (TGA) og Sveipe-elektronmikroskopi (SEM).

Det ble laget katodetape for batteritesting av materialene $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{Mn},\text{Al},\text{Ni})_2\text{O}_4$, LiFePO_4 og $\text{LiFe}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_4$. Det ble også laget en katodetape av kommersielt LiFePO_4 . Batteriene besto av Li-anode og LiPF_6 -elektrolytt satt sammen til et knappecellebatteri. Batteriene ble testet både ved syklisk voltametri og cellykeltesting.

Resultatene viser at for $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ blir det forandring i redoksreaksjonene ved endring av forholdet Mn:Ni. Ved substituering av Al går strukturen fra den ordnede $P4_332$ til den uordnede strukturen $Fd3m$. For serien $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ viser resultatene at de ulike substitusjonene har varierende effekt på batteriegenskapene. Det ser ut til at Mg setter seg på Li-plass og blokkerer transport av ioner, og at Al endrer energinivåene for redokskjemien. For Ni og Co ser det ut som substituering har en positiv effekt for stabiliseringen av batteriene

Abstract

The mission of this paper have been to make cathode materials for lithium-ion batteries. The cathode materials is based on powder made by the Pechini method. The materials synthesized is $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ and $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, $X= 0,01$ and $0,05$, $M = \text{Al}, \text{Co}, \text{Mg}$ and Ni . For $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, it has been synthesized powders with substitutions of 2 and 5 % Al.

One of the partial goals in this paper is to give the research group a higher level of understanding for how batteries work, and to get experience in how to make cathode tapes from powder. This is the research groups' first master thesis within batteries with a powder-based cathode.

All the powder materials in this paper have been characterized by using X-ray diffraction (XRD). These datas was subsequently managed in EVA and Topas to confirm the structure and the cell parameters. In addition, a selection of the powder samples was tested using thermo gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM).

It has been made cathode tape for battery testing of the materials $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{Mn},\text{Al},\text{Ni})_2\text{O}_4$, LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_4$. It was also created a cathode tape of commercially available LiFePO_4 . The batteries consisted of Li-anode and LiPF_6 -electrolyte put together into a button cell battery. The batteries was tested with both cyclic voltammetry and cell-cycle testing.

The results show that for $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ there is a change in the redox-reactions be changing the relation Mn:Ni. By substitution of Al, the structure changes from the ordered $\text{P4}_3\text{32}$ to the unordered structure $\text{Fd}3\text{m}$. For the series $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, the results show that the different substitutions gives varying effects on the battery characteristics. It looks like Mg place itself on Li-place and blocks the transport of ions, and that Al changes the energy levels for the redox-chemistry. For Ni and Co, it looks like substitution gives a positive effect for stabilization of the batteries.

Forord

Denne oppgaven er en masteroppgave ved programmet Materialer, Energi og Nanoteknologi ved Universitetet i Oslo. Arbeidet har funnet sted ved Nanostrukturer og funksjonelle materialer (NAFUMA) ved kjemisk institutt i tidsrommet januar 2012 til mars 2014.

Jeg vil takke mine veiledere Ola Nilsen, Pushpaka Samarasingha og Helmer Fjellvåg for hjelp og veiledning gjennom arbeidet. Jeg vil spesielt takke David Wragg for hjelp med å tolke XRD-data og svar på tidvis dumme spørsmål. Han har alltid stilt opp uansett tidspunkt. Jeg vil også takke Knut Bjarne Gandrud for hjelp av tolkning av eksperimentelle resultater nå i innspurten. En takk også til Niels Højmark Andersen for å ha gjort Raman spektroskopi av pulver.

Jeg må også få takke alle jeg har delt kontor med disse to årene, uten dere hadde ikke dagene vært det samme. Takk til Julie Kvalvik for å ha lest igjennom oppgaven min og funnet ALLE(?) skrivefeilene. Takk også til Magnar Eikerol som har lest over oppgaven og gitt innspill. Jeg vil også takke alle på labben, det har vært koselig å dele arbeidsplass med dere. Da spesielt Hanne Boklund som har backet meg opp hele veien. Tusen tusen takk! Jeg vil også utrette en stor takk til «Mena-jentene». Dere har alle hjulpet meg gjennom de verste dagene. Alle på hver deres måter. Takk for meldinger, samtaler og alt annet dere har gitt meg.

Takk til familien min som har vist støtte, og da spesielt den siste tiden. Den som fortjener størst takk er min kjære Hans Martin Eikerol. Du har stilt opp over all forventning. Les oppgaven (mange ganger), laget middag til meg, trøstet meg og ikke minst roet meg slik at jeg tilslutt klarte å sovne under søvnløse netter. Jeg hadde aldri klart dette uten deg. Jeg elsker deg!

Universitet i Oslo, mars 2014

Ingunn Andvord Sandberg

Innholdsfortegnelse

1	Introduksjon	1
1.1	Historie	2
1.2	Sikkerhet	5
1.3	Definisjon av oppgaven	6
1.3.1	Systemet $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$	7
1.3.2	Systemet LiFePO_4	7
2	Teori og metode	9
2.1	Prinsippene bak et batteri	9
2.1.1	Katode	12
2.1.2	Anoden	13
2.1.3	Elektrolytt	13
2.1.4	Elektrokjemi	14
2.2	Korrelasjon mellom batteridelene	17
2.3	Karakterisering av batteriegenskaper	19
2.3.1	Syklisk voltametri	19
2.3.2	Cellesykeltesting	21
2.4	Krystallografi	22
2.4.1	Resiprokt rom	23
2.4.2	Gitterplan og Millerindekser	25
2.5	Diffraksjon	26
2.5.1	Røntgendiffraksjon	26
2.6	Andre karakteriseringsmetoder	27
2.6.1	Termogravimetrisk analyse	27
2.6.2	Ramanspektroskopi	28
2.6.3	Sveipe-elektronmikroskopi	28
2.7	Syntesemetode	29
3	Materialer	31
3.1	Katodematerialer	31
3.2	Lagdelte strukturer	32
3.2.1	Spinell	33
3.2.2	Olivin	37

4	Eksperimentelt arbeid	40
4.1	Solgel	40
4.1.1	Systemet $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$	40
4.1.2	Systemet LiFePO_4	44
4.2	Katodetape	47
	Katodetape $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$	47
4.2.1	Katodetape LiFePO_4	48
4.3	Batteri	50
4.4	Karakterisering	51
4.4.1	XRD	51
4.4.2	SEM	52
4.4.3	Raman	53
4.4.4	TGA	53
4.4.5	Cellesyklus	53
4.4.6	Syklisk voltametri	54
5	Resultater	55
5.1	$\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -systemet	55
5.1.1	Faserenhet	55
5.1.2	Enhetscelleparametere	60
5.1.3	Partikkelstørrelse og morfologi	63
5.1.4	Termogravimetrisk analyse	63
5.1.5	Batteriegenskaper	66
5.2	LiFePO_4 -systemet	73
5.2.1	Faserenhet	73
5.2.2	Partikkelstørrelse og enhetscelleparametere	76
5.2.3	Termogravimetrisk analyse	79
5.2.4	Batteriegenskaper	82
6	Diskusjon	88
6.1	Struktur og faserenhet	88
6.1.1	$\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$	88
6.1.2	LiFePO_4	89
6.2	Batteriegenskaper	90
6.3	Oppvarming	91

6.4	Katodetape	92
7	Konklusjon.....	94
8	Videre arbeid.....	95
9	Referanser	97
10	Vedlegg	100
10.1	Vedlegg 1.....	100
10.2	Vedlegg 2.....	102
10.3	Vedlegg 3.....	103
10.4	Vedlegg 4.....	104

Figuroversikt

Figur 1.1, oversikt over ulike batteriteknologier og deres variasjon i energitetthet som funksjon av volum og vekt[2].	2
Figur 1.2, oversikt over hva litiumionebatteriene brukes til og utviklingen av forekomst over tid. X-aksen viser år, mens z-aksen viser antall batterier i millioner. Oversikten viser tydelig at det først og fremst er små elektroniske produkter som mobiler og laptopen som benytter litiumionebatterier. HEV er forkortelse for elektriske biler [10].	4
Figur 1.3, et diagram som viser materialenes elektriske potensial sammenlignet med rent litiummetall. Det kan ut ifra dette ses potensialtapet ved bruk av andre anodematerialer og sammenligne potensialer og dermed beregnes hvor mange volt et batteri bestående av to ulike materialer vil gi[12].	5
Figur 2.1, viser et skjematisk oppsett av et litiumionebatteri. Ved bruk flytter litiumet seg fra grafittanoden gjennom elektrolytten til LiCoO_2 -katoden. Elektronene flytter seg i den ytre kretsen og deltar i reaksjoner på elektrodene. Figuren er basert på Goodenough[9].	10
Figur 2.2 viser en C-rate-kurve for NiMH [4].	17
Figur 2.3 Illustrasjon av forholdet mellom potensialet til elektrodene (μA og μK) sammenlignet med energigapet til elektrolytten (Eg). Figur er inspirert av [31].	18
Figur 2.4, viser en CV-kurve av LiFePO_4 . Denne viser 5 syklene og den holder seg stabil gjennom syklene. Figuren markerer avstanden mellom anodisk og katodisk reaksjon. Denne avstanden angir forskjellen i kinetikk for reaksjonene[32].	19
Figur 2.5 Her er 3 typiske CV-målinger for elektrode i løsning. (a) viser et voltogram hvor det er treg diffusjon i oppladningen, (b) viser en reversibel prosess og (c) viser en kvasireversibelprosess. Figurene er hentet fra Broadhead [33].	20
Figur 2.6, viser utladningskurver for utvalgte elektrodematerialer[34].	22
Figur 2.7, oversikt over de 14 Bravaisgitterene [36].	23
Figur 2.8 Her vises 4 eksempler på Millerplan [37].	25
Figur 2.9, illustrasjon av Braggs lov. Den viser konstruktiv interferens av innkommende bølge[38].	27
Figur 2.10, viser eksempel på to versjoner av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Kurven for P4 ₃₂ viser en ordnet struktur av Ni og Mn, mens Fd3m viser en uordnet variasjon av det samme materialt[39].	28
Figur 3.1, bilde av strukturen til LiCoO_2 . Den viser at litiumionene ligger imellom lag av metalloksid.	33
Figur 3.2, viser at spinell inneholder 8 små enheter som gjentas diagonalt innad i enhetscellen [43].	34
Figur 3.3, fremstilling av strukturen LiM_2O_4 . Plasseringen av Li i de rosa tetraerene og de uokkuperte plassene rundt danner kanaler for transport av Li.	36
Figur 3.4, en fremstilling av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ i ordnet struktur[45].	36
Figur 3.5, viser ladning og utladningskurve for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Den blå kurven viser ladesyklingen for den ordnede strukturen og den sorte for den uordnede strukturen[45].	37
Figur 3.6, illustrasjon av LiFePO_4 , viser plassering av atomene.	38
Figur 3.7, en illustrering av hvordan det dannes to faser under syklene for LiFePO_4 [11].	39

Figur 4.1, en illustrasjon av syntesen for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Bildet øverst til venstre (a) viser løsningen rett etter at kjemikaliene er blandet inn med vann. Bildet (b) viser syntesen idet fargen endres fra lys til mer mørk grønn. Bilde (c) viser løsningen idet magneten tas ut. Bilde (d) viser løsningen rett etter å ha tatt fyr.	42
Figur 4.2 Her vises oppsettet for oppvarming av materialene i $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -serien.....	43
Figur 4.3 , viser syntesegangen for LiFePO_4 . Bilde (a) er løsningen etter å ha blitt blandet med vann. Bilde (b) viser utfelling i løsningen. Bilde (c) viser fargeendring og avbrenning av nitrøse gasser. Bilde (d) viser løsningen før den settes inn i ovnen.	45
Figur 4.4 Viser ovnsprogrammet for LiFePO_4	46
Figur 4.5 En katodetape tørket på glassplate.....	48
Figur 4.6, viser katodetape tørket på aluminiumsfolie	49
Figur 4.7, viser et knappecellebatteri. Øverst er det et batteri laget for denne oppgaven, nederst er et illustrasjonsbilde fra produsentens hjemmesider [51].	50
Figur 4.8, et tverrsnitt av et batteri med ytterdeksel, anode, katode, separator, elektrolytt og spacer.	51
Figur 5.1, XRD-diffraktogram over $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$. De sorte toppene markert med trekanter er $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ og de røde markert med kvadrater er silisumstandarden.	56
Figur 5.2 viser faser av Li_xNiO_2 ved de blå toppene. De røde toppene viser silisumstandard og de sorte viser $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ -fasen.....	56
Figur 5.3, XRD-diffraktogram av to forskjellige $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ pulver, med navn LMN1307 og LMN1307_2. LMN1307 er prøven vist i Figur 5.1 og Figur 5.2.	57
Figur 5.4, Ramanspekter av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Sammenlignet med Figur 2.10 viser dette at det er en spinellstruktur med ordning av nikkell og mangan.....	57
Figur 5.5, EDS-analyse av $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$. Det vises at prøvene inneholder Mn, Ni og O i tillegg til C og Al, som kommer fra prøveholderen og karbontapen. Bildet viser fordeling av atomene i prøven, mens spekteret viser EDS-toppene. Dessverre er både Mn og C representert ved rødt, noe det ikke er mulig å gjøre noe med.	59
Figur 5.6, XRD-diffraktogram av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. De har alle har ønsket struktur, men $\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ viser Li_xNiO_2 -fase.....	60
Figur 5.7 Her presenteres celleparametere fra Tabell 5.1 grafisk.	61
Figur 5.8 Grafisk fremvisning av celledataene fra Tabell 5.2.	62
Figur 5.9 (a) viser $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ og (b) viser $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$	63
Figur 5.10, graf av Termogravimetrisk analyse for to materialer i serien $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$. Legg merke til knekk i kurven ved ca 700 og 850°C.....	64
Figur 5.11 XRD-diffraktogram av $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$. Stoffet er ikke lenger $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ fase, men passer bedre til Mn_3O_4 og NiO	65
Figur 5.12 viser XRD-diffraktogrammer av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ før og etter varmebehandling. De røde toppene er silisumstandard mens de grønne er $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ Den varmebehandlede prøven er i hovedsak lik den rene prøven, men viser også tegn på Li_2CO_3 og varianter av LiMn_2O_4	65
Figur 5.13, viser CV-kurver for (a) $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$, (b) $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$, (c) $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ og (d) $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$. I kolonne (1) er alle kurvene vist med samme skala på aksene. Dette for å vise forskjellene. For kolonne (2)	

er aksene skalerst slik at det er synlig hvor reaksjoene skjer. For $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ var det dessverre ingen batterier som ikke ble stoppet av instrumentet.....	67
Figur 5.14, viser CV-kurver for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Legg merke til at y-aksen ikke er lik på disse figurene.....	68
Figur 5.15, viser cellesykeltesting av en katode med $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ved en strømstyrke på 0,1 mAh. Første ladekurven avviker merkbart.	69
Figur 5.16, viser utladningskurvene for serien $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$. $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ er med på alle figurene som sorte kurver for innbyrdes referanse. Bilde (a) sammenligner med de manganrike katodene, bilde (b) viser de nikkelrike katodene og bilde (c) viser kurvene for aluminiumsmaterialene. Bilde (d) viser alle grafene. ..	71
Figur 5.17, (a) viser utladningskurve ved en strømstyrke på 0,5 mAh. (b) viser ladning og utladningskurve for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ved en strømstyrke på 0,5 mAh.	71
Figur 5.18, viser cellesykelkurve for $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ fra katodetapen laget med acetone som løsemiddel. Utladningen er skalert opp for at det skal være mulig å se den i plottet.	72
Figur 5.19 viser kapasiteten ved 3 V over 11 sykler for batteriene i $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -serien. $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ er serien.	73
Figur 5.20 viser diffraktogrammene for LiFePO_4 med substituert Al og Mg på Fe-plass. Silisiumtoppene er markert ved røde streken.	74
Figur 5.21 viser diffraktogrammene for LiFePO_4 med substituering av Ni og Co på Fe- Silisiumtoppene er markert med røde streker. LiFePO_4 -strukturen er markert med blå streker.	75
Figur 5.22 EDS-analyse av LiFePO_4 . Det bildet og diffraktogrammet viser tilnærmet homogen fordeling av partiklene. EDS-diffraktogrammet viser i tillegg topper av karbon og aluminium. Toppene av aluminium skyldes prøveholderen, mens karbonet kan komme både fra karbontapen og eventuelle rester i pulveret..	76
Figur 5.23 viser endring i volum basert på dataene fra Topas. De inaktive substitusjonene øker cellevolumet, mens de aktive substitusjonene senker volumet.	78
Figur 5.24 SEM-bilder som viser form og størrelse på LiFePO_4 partikler. Disse er tatt med BSE-detektor. De to nederste bildene viser henholdsvis en glatt og en ru overflate fra partiklene på det øverste bildet.	79
Figur 5.25 TG-graf over LiFePO_4 og begge substitusjonene av Co og Al.	80
Figur 5.26 XRD-diffraktogram av LiFePO_4 med de ulike prøvene. Den blå er syntetisert LiFePO_4 . Den grønne er kommersielt LiFePO_4 varmet opp til 1150 °C i 10 timer. Den røde viser pulveret etter behandling i TGA og den sorte viser $\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$ med samme ovnsbehandling som den s grønne.	81
Figur 5.27 Oversikt over CV-data for LiFePO_4 -batteriene. De fem første viser 5 sykler for hvert enkelt materiale, mens den siste viser sykel tre for alle fem materialene.	83
Figur 5.28 viser CV-dataene for LiFePO_4 -serien. Her er ikke y-skalaen den samme, men LiFePO_4 er referanse som den sorte grafen i begge plott.	84
Figur 5.29 viser CV-data for to batterier laget av kommersielt pulver.	84
Figur 5.30 Viser lade og utladnings kurver for LiFePO_4 . Den røde er kommersielt LiFePO_4 mens den sorte er LiFePO_4 -materialet fra denne oppgaven.	85

Figur 5.31 viser utladningskurve for LiFePO_4 -serien. (a) Viser kurvene for inaktiv substitusjon. (b) viser kurvene for aktiv substitusjon, (c) viser LiFePO_4 sammen med batteriet basert på kommersielt pulver. Alle utladningsgrafene er samlet i (d). 85

Figur 5.32 viser kapasitet mot sykelnummer for materialer i LiFePO_4 -serien. 87

Tabelloversikt

Tabell 2.1 Oversikt over et utvalg batterityper og deres egenskaper. Tabellen er hentet fra Wikipedia[22].	11
Tabell 3.1, de mest kjente katodematerialene. Data hentet fra Whittingham [25].	32
Tabell 3.2, viser plasseringen til atomene i enhetcellen $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ med strukturen Fd-3m[45].	35
Tabell 3.3, viser plasseringen til atomene i enhetcellen $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ med strukturen P4 ₃ 32 [45].	35
Tabell 3.4 Tabell over plasseringen til atomene i enhetcellen LiFePO_4 . [47]	38
Tabell 4.1 Oversikt over kjemikalene brukt for $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$.	41
Tabell 4.2, oversikt over kjemikalene brukt til syntese i serien $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$.	44
Tabell 4.3, viser mol-forholdet mellom kjemikalene i syntesen av $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ -serien.	44
Tabell 4.4, oversikt over kjemikalene brukt under syntesen av katodetape,	47
Tabell 4.5, viser vektfordelingen av kjemikalier for syntesen av katoder for serien av $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$.	48
Tabell 4.6 viser vektfordelingen av kjemikalier til syntese av katodetape til serien av LiFePO_4 -katoden i tillegg til $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$.	49
Tabell 4.7, viser måleprogrammet for $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -materialene.	54
Tabell 4.8, viser måleprogrammet for LiFePO_4 -materialene.	54
Tabell 5.1 Denne tabellen viser forskjellen i størrelse mellom de ulike stoffene i serien $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$.	61
Tabell 5.2, viser endring i celleparametere for $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ med ulik substitusjon av aluminium.	62
Tabell 5.3 viser enhetscelleparameterne og partikkelstørrelse for materialene i serien LiFePO_4 .	77

Forkortelser brukt i oppgaven

BSE	Backscatter electrons, tilbakespredte elektroner, brukt i SEM
CA	Sitronsyre, formel $C_6H_8O_7$
CV	Syklisk voltametri
DMC	Dietyl karbonat formel $C_5H_{10}O_3$
EC	Etylene karbonat formel $C_3H_4O_3$
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EG	Etyl-glykol strukturformel formel $C_2H_6O_2$
EVA	Analyseverktøy, brukt for XRD
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
LFP	$LiFePO_4$
LMN	$LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$
NiMH	Nikkelmetallhydrid batterier
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone, løsemiddel
PC	Propylenkarbonat
PVDF	Polyvinylidene difluoride, bindemiddel
PVDF -HFP	Polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, bindemiddel
SEI	Solid electrolyte interface
SEM	Scanning electron microscopy.
Solgel	Syntesemetode, baserer seg på å lage en solid-gelifisering av materialer
TGA	Termogravimetrisk analyse
TOPAS	Analyseverktøy, brukt for XRD
XRD	X- ray diffraction. Røngtendiffraksjon

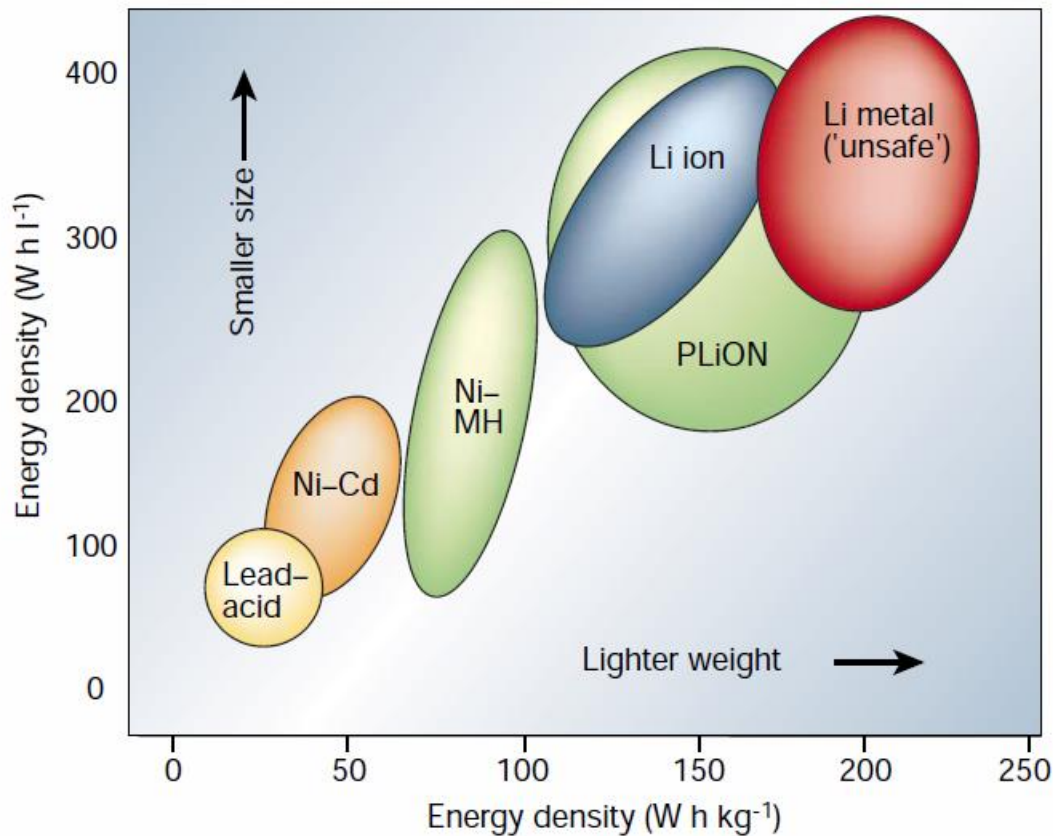
1 Introduksjon

Verden vi kjenner i dag har et stort energiforbruk. I Norge har nesten alle hver sin mobiltelefon, egen laptop og de fleste av oss kjører bil. Alt dette krever energi, og da også lagring av energi, gjerne i form av batterier. I tillegg brukes batterier i alt fra fjernkontroller til vekkerklokker. Ved hjelp av bedre batterier vil vi kunne føre et mer miljøvennlig energiforbruk. En bil basert på batterier vil kunne få sin energi fra fornybare kilder, mens en tradisjonell Otto-motor bruker energi fra fossilt brensel.

Et batteri fungerer ved å lagre elektrisk energi som kjemisk potensiale. Det finnes to typer batterier, primærbatterier og sekundærbatterier. Disse skilles fra hverandre ved at sekundærbatteriene kan lades opp og brukes på nytt, mens primærbatteriene er engangsbatterier. Disse to batteritypene krever forskjellige materialer med ulike egenskaper.

Blant primærbatteriene er de mest kjente batteriene de alkaliske batteriene. Blant sekundærbatteriene er det blybatteriet, nikkelladmiumbatteriet og nå litium(ione)batteriet folk flest har et forhold til. En felles utfordring for både primær- og sekundærbatterier er hensynet til miljø. Bly og kobolt er ikke miljøvennlige grunnstoffer, og man vil derfor prøve å finne alternativer til disse[1].

Batterier kommer i mange former og størrelser. Det finnes alt fra små knappecellebatterier til større bilbatterier. De ulike batteriene har forskjellige bruksområder og har derfor ulike egenskaper. Noen er optimalisert for å tåle gjentagende oppladninger, mens andre er optimalisert for å lagre mye energi.



Figur 1.1, oversikt over ulike batteriteknologier og deres variasjon i energitetthet som funksjon av volum og vekt[2].

1.1 Historie

Batteriets historie sies å ha startet med Alessandro Volta og hans voltaiske søyle rundt år 1800[3, 4]. Denne søylen bestod av skiver av sink og kobber med lærbiter fuktet i en ionisk løsning mellom skivene. Ved å stable dette i et tårn med gjentatt rekkefølge: kobberplate, lærbit og sinkplate, dannes en serie elektrokjemiske celler, et batteri. Volta baserte dette blant annet på Galvanis oppdagelse fra 1780. Ved å holde to ulike metallbiter mot muskelen av en død frosk fikk Galvani muskelen til å bevege seg.

I 1836 ble Daniell-cellen oppfunnet[5]. Den bestod av to halvceller koblet sammen med en ioneleder. Halvcellene var av kobber i kobbersulfat og av sink i sinksulfat. Reaksjonen her skjer ved utfelling av kobber på katoden og oppløsning av sink i anoden.

Den første reelle bruken av batterier kom i siste halvdel av 1800-tallet[5, 6]. Da brukte man et batteri med karbon og manganoksid som katode, og sink som anode. Elektrolytten var

ammoniumklorid. Disse batteriene ble brukt til for eksempel telegrafer og dørklokker. En nærmere beskrivelse av batteriet kan leses i kapittel 2.1. Siden har utviklingen i typer batterier og nye bruksområder gått parallelt. Blybatteriet i bilen starter opp bilmotoren, litiumionebatteri brukes for å drive dagligdagse artikler, og det stabile litumjodidbatteriet brukes i pacemakeren[7, 8].

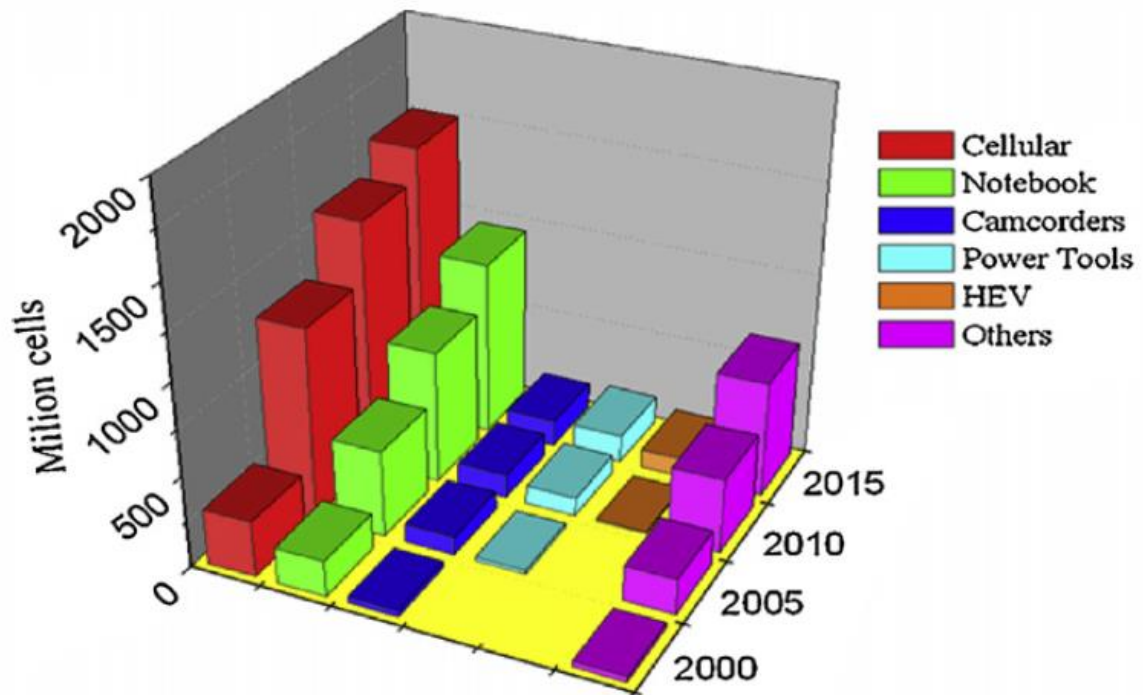
Det er en utfordring at mange av batterimaterialene ikke er miljøvennlige. For både bly og kadmium prøver man å redusere bruken i batterier. Nye og mer miljøvennlige batterimaterialer er etterspurt. For litiumionebatteriene er det viktig å finne en miljøvennlig erstatning til koboltbaserte batterimaterialer[9, 10].

Litiumbatteriene kom på 1970-tallet. Disse batteriene bestod av litumanode og titansulfid (TiS_2) katode. Dessverre viste det seg at disse batteriene ikke var stabile. Ved gjentagende ladning og utladning, heretter kalt sykling, ble det dannet dendritter av litium på litumanoden [2]. Når disse dendrittene vokste helt frem til katoden kortsluttet batteriet, som kunne medføre eksplosjoner. Denne teknologien ble derfor ikke videreført.

På 1990-tallet kom det nye batterier, de såkalte Sony-batteriene[2]. De brukte litium som ladningsbærer, men erstattet den metalliske Li-anoden med Li interkalert i grafitt i form av forbindelsen LiC_6 . LiC_6 har et høyere potensiale en Li og kan ikke interkaleres før bruk. Dermed er ikke lenger TiS_2 et aktuelt katodemateriale. Sony-batteriene brukte LiCoO_2 som katodemateriale. Oksider er bedre katodematerialer enn sulfider da de både har høyere kapasitet og kan være interkalert av litium ved cellemontering. Det at det brukes en litiumlegering i stedet for rent Li-metall gjør at dette nå kalles litiumionebatteri.

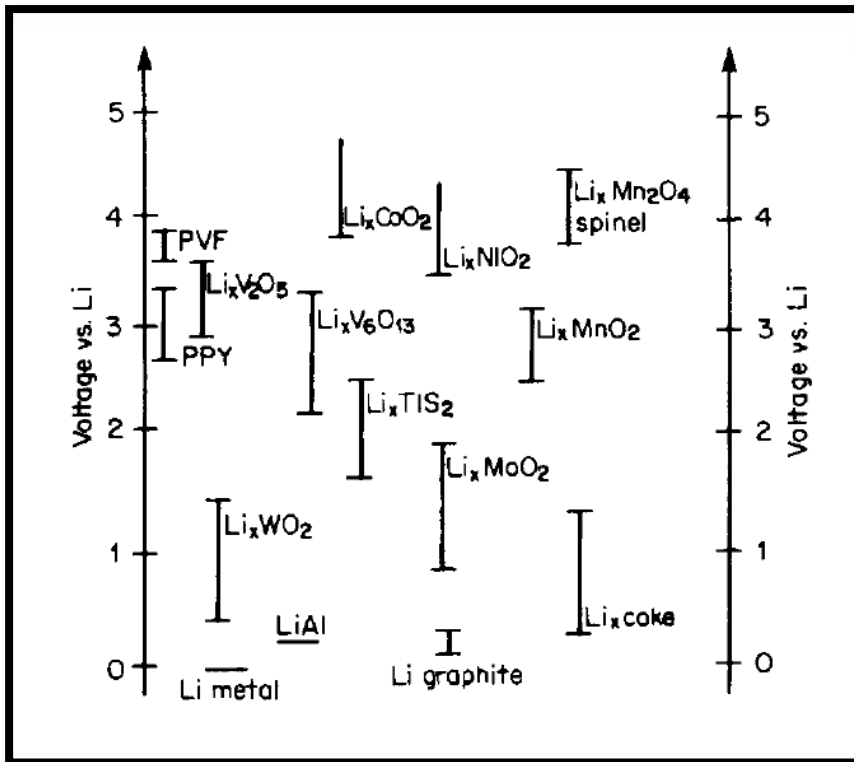
Litiumionebatterier brukes til flere forskjellige produkter. Oversikt over ulike produktgrupper presenteres i Figur 1.2. Der vises det at litiumionebatteriene i størst grad brukes til laptop og mobiltelefoner, men også større produkter som elektriske biler (HEV). I 2009 ble det rapportert salg av litiumionebatterier for 7 milliarder USD[11]. Bruken av batterier er endret siden starten på 1800-tallet

1 Introduksjon



Figur 1.2, oversikt over hva litiumionebatteriene brukes til og utviklingen av forekomst over tid. X-aksen viser år, mens z-aksen viser antall batterier i millioner. Oversikten viser tydelig at det først og fremst er små elektroniske produkter som mobiler og laptopper som benytter litiumionebatterier. HEV er forkortelse for elektriske biler [10].

Figur 1.3 viser en oversikt over ulike elektrodematerialer og deres elektrokjemiske reduksjonspotensiale. Litium ligger på bunn med potensiale satt lik null, og de andre plassert i forhold til litium. Figuren viser at potensialforskjellen for LiMn_2O_4 er ca. 4 volt over rent Li-metall.



Figur 1.3 , et diagram som viser materialenes elektriske potensial sammenlignet med rent litiummetall. Det kan ut ifra dette ses potensialtapet ved bruk av andre anodematerialer og sammenligne potensialer og dermed beregnes hvor mange volt et batteri bestående av to ulike materialer vil gi[12].

1.2 Sikkerhet

Selv om det er slik at litiumionebatteriene er tryggere enn de opprinnelige litumbatteriene er fortsatt mange litiumionebatterier ustabile. Det opplevde man for eksempel i 2006 da Sony trakk tilbake laptopbatterier grunnet brannfare[13]. Det skjer også fra tid til annen at mobilbatterier tar fyr [13-16]. I Sverige meldes det om dødsfall koblet til laptop i brann[17]. Flere medier, deriblant NRK, melder derfor at man skal la være å lade mobil og laptop om natten eller når man ikke er tilstede.

Høsten 2012 ble det kjent at det var problemer i litiumionebatteriene til Boeing Dreamliner [18] og i november 2013 besluttet Tesla og amerikanske myndigheter å etterforske tre branner i elbilen Tesla S for å se om det var noe galt med batteriene[19]. Verden trenger derfor fortsatt tryggere batterier.

1 Introduksjon

For å få sikrere batterier må man først vite hva som er problemet med batteriene. Problemer ved batterisikkerheten deles inn i to grupper: Feilbruk og produksjonsfeil [20]. Feilbruk er for eksempel overlading, overopphetning, slagskader og ytre kortslutning. Noen av disse skyldes ikke brukeren, men feil i produktet batteriene tilhører. Produksjonsfeil er indre kortslutninger og andre feil med selve batteriet.

Effekten av de ulike problemene er ulik. Det man kan si er at skader på batteriet kan føre til lekkasje av giftige stoffer, som for eksempel elektrolytten. LiC_6 er veldig reaktivt med luft og vil kunne starte brann om batteriet åpnes. Ved en slagskade kan det også være at separatorene ødelegges og elektrodene kan kortslutte. Det kan skje reaksjoner mellom elektrolytten og elektrodene, en dekomponering av elektrolytten eller en dekomponering av elektrodene. Dette kan skje ved overlading eller underlading[21].

Noen av de ytre påvirkningene med feilbruk er kan hindres ved å legge inn buffersoner for reaksjonen. Dette ved å for eksempel anta at brukeren overlader batteriet. Enkelte produsenter sørger for at laptop eller mobil skrur seg av om batteriet blir for varmt og dermed minker sjansen for skader grunnet bruk i for varme omgivelser. Batterier har også en sikkerhetsventil som gjør at eventuell gass skal slippes kontrollert ut av batteriet, om det skulle bli en gassdannelse ved for eksempel overlading[21]. De ytre problemene finnes det klare retningslinjer for, de indre problemene er vanskeligere å gjøre noe med. Det er fordi produsenten ikke vil vise omverden hva som gikk galt når skaden har skjedd[20]. Det som er kjent er at indre skader ofte fører til hurtig varmeøkning med både gasslekkasjer og flammer. Det er per i dag vanskelig å forutse når og hvordan slike feil skjer. Det er en diskusjon om hvorvidt forholdsreglene i dag og den periodiske testingen av batterier i produksjon er god nok.

1.3 Definisjon av oppgaven

Formålet med denne oppgaven har vært å syntetisere og karakterisere et utvalg av katodematerialer for sekundære litiumionebatterier. Utgangspunktet var dagens mest lovende materialer, LiFePO_4 og $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, som er blitt syntetisert ved solgel-teknikken.

Materialene er blitt syntetisert med varierende grad av substitusjon av andre elementer for å

undersøke hvordan substitusjon påvirker strukturen til katodematerialet, samt de elektrokjemiske egenskapene.

Oppgaven fokuserte i førsteomgang på å lage rene pulverprøver av LiFePO_4 og $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$. Katodematerialene ble deretter karakterisert med hensyn på sammensetning, partikkelstørrelse, struktur/fase, samt elektrokjemiske egenskaper som kapasitet og sykliske egenskaper.

Denne oppgaven er den første masteroppgaven på katodematerialer av pulver ved forskningsgruppen. Det er grunnen til at det er valgt kjente materialer for arbeidet. Dette for at man skal få referansematerialer og erfaring som gruppen kan jobbe videre med. Grunnen til at det er valgt to serier var for å fordele risikoen om noe ikke skulle fungere. Arbeidet i denne oppgaven har derfor i stor grad gått ut på å lære å lage katodematerialer samt måleteknikker for batterier.

1.3.1 Systemet $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$

For systemet $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ var det ønskelig å variere forholdet mellom Ni og Mn etter skjema: $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

I tillegg var det ønsket å undersøke effekter av substitusjon av Al på struktur og elektrokjemiske egenskaper ved å lage prøver med sammensetning: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ og $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$.

1.3.2 Systemet LiFePO_4

For systemet LiFePO_4 var det ønskelig å substituere Fe med elementene Mg, Ni, Co, Al i mengde 1 % og 5 % substitusjon for å lage materialer i systemene: $\text{LiFe}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$, M = Mg, Ni, Co, Al.

Materialene i begge systemene er blitt analysert med tanke på:

- Fase, krystallinitet, partikkelstørrelse ved hjelp av XRD
- Elektrokjemiske egenskaper ved hjelp av syklisk voltametri
- Katodeegenskaper ved hjelp av egnede måleteknikker
- Partikkelstørrelse ved hjelp av SEM

1 Introduksjon

Da det ikke bare er forfatteren som arbeider med disse systemene vil det for noen analyser også være inkludert data fra Pushpaka Samarasingha for å gi et bedre bilde av variasjonene i egenskaper. En oversikt over hvem som har laget hvilke stoffer finnes i Vedlegg 1.

2 Teori og metode

Dette kapitlet tar for seg teori relatert til batterier og analyse av disse. Kapitlet er delt inn tre deler. Første del tar for seg det som er relatert til selve batteriet, hvordan batteriet fungerer og de ulike batteridelene. Denne delen omhandler også begreper brukt om batterier. Del to tar for seg teori bak krystallografi og diffraksjon, mens den siste delen handler om teori bak analyse- og karakteriseringsmetoder som brukes i denne oppgaven.

2.1 Prinsippene bak et batteri

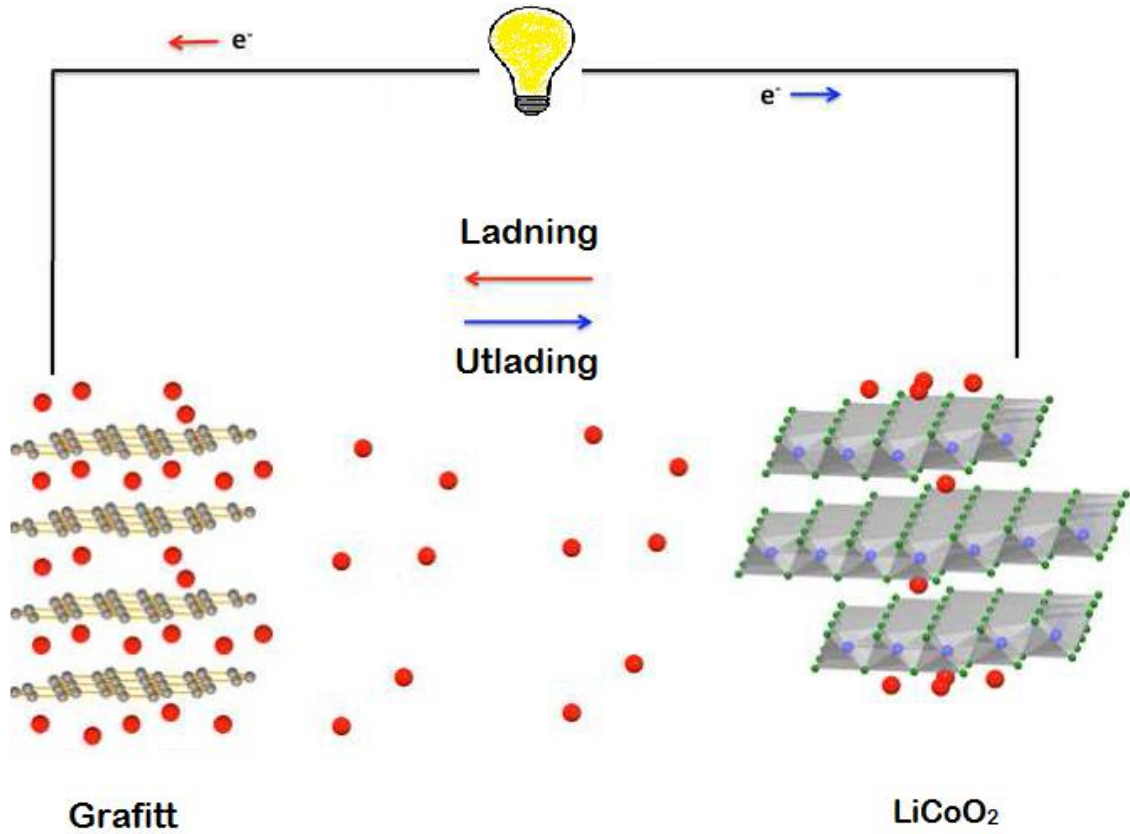
Det finnes som nevnt to typer batterier, primærbatterier og sekundærbatterier.

Primærbatteriene er beregnet på en-gangs bruk, mens sekundærbatteriene kan lades og brukes flere ganger. Sekundærbatteriene må derfor basere seg på reversible kjemiske prosesser mens primærbatteriene kan basere seg på en større bredde av kjemi. Begge seriene med batterier i denne oppgaven er sekundærbatterier.

Batteriet kan enkelt forklares av at det består av tre deler, katode, anode og elektrolytt. Dette er hhv. den positive delen, den negative delen og noe for ionene å bevege seg i. For litiumionebatteriet er det litium som beveger seg gjennom elektrolytten, mellom katoden og anoden.

I litiumbatteriet er det litiumioner som beveger seg fra anoden til katoden når batteriet lades ut. Samtidig går elektroner fra anoden til katoden gjennom en ytre krets. Dette illustreres i Figur 2.1. For å kunne bruke batteriene om igjen må batteriene lades på nytt. Opplading foregår ved en ytre påvirkning på batteriene og elektroner og litiumioner går da omvendt vei i forhold til utladning. Det å lade og utlade et batteri kalles en syklus. Batteriet ses på som oppbrukt når det bare kan lades opp til 80 prosent av den opprinnelige kapasiteten.

Batteriets egenskaper varierer ut fra ønsket bruksområde. Batterier i røykvarslere og pacemaker krever lite strøm, men over lenger periode. Et kamera med blitz krever et batteri som kan bruke mye energi uten å tappes tomt. Tabell 2.1 viser en sammenligning av ulike batterier og deres egenskaper. Fra tabellen kan man se at LiFePO_4 er et batteri som tåler mange ladninger og har derfor stor interesse selv om kapasiteten ikke er så høy.



Figur 2.1, viser et skjematisk oppsett av et litiumionebatteri. Ved bruk flytter litiumet seg fra grafittanoden gjennom elektrolytten til LiCoO₂-katoden. Elektronene flytter seg i den ytre kretsen og deltar i reaksjoner på elektrodene. Figuren er basert på Goodenough[9].

2.1 Prinsippene bak et batteri

Type batteri	Volt	Spesifikk energi [MJ/Kg]	Energitetthet [MJ/L]	Spesifikk effekt [W/Kg]	Lade/utladings-effektivitet [%]	Selvutladningsrate per måned[%]	Sykel-levetid
Sink-Karbon (dry cell)	1,5	--	--	--	0	--	1
Alkalisk	1,5	--	--	--	0	--	1
Litium	3	1.0	2,1	--	0	1	1
Litiumione	3,7	0,36-0,95	0,90-2,23	250-340	80-90	8	400-1200
LiFePO ₄	3,7	--	0,79	300	--	4,5	2000-3000
Bly	2	0,108-0,144	0,216-0,270	180	50-92	3-20	500-800
Nikkelmetallhydrid (NiMH)	1,2	0,2-0,4	0,5-1,1	250-1000	66	30	500-1000
Nikkelmetallhydrid med lav selvutladningsrate	1,2	0,2-0,4	0,5-1,1	250-1000	66	3,7	500-1000

Tabell 2.1 Oversikt over et utvalg batterityper og deres egenskaper. Tabellen er hentet fra Wikipedia[22].

2.1.1 Katode

Katoden er den positive elektroden. For litiumionebatteriet er katoden ofte et oksid med innskuddsmetaller. Ved oppladning blir innskuddsmetallene oksidert ved at litiumioner beveger seg fra katoden til anoden. Ved utladning blir innskuddsmetallene redusert og ladningsbalansen opprettholdes ved at litiumionene interkaleres inn i strukturen.

For at et materiale skal fungere som et katodemateriale for litiumionebatterier er det visse forutsetninger som må oppfylles [23-25]

- Kan interkalere og deinterkalere litium
- Trenger et materiale med mulighet for redoks-reaksjoner, som for eksempel innskuddsmetaller
- Bør reagere raskt både ved innsetning og fjerning av litium
- Bør være en god elektrisk leder
- Skal være stabilt, altså ikke forandre struktur eller degradere ved utladning eller overladning
- Billig
- Materialet bør være miljøvennlig
- Bør være termisk stabilt
- Bør ha høy potensialforskjell relativt til litium

For at et materiale skal kunne fungere som katode for et litiumionebatteri må det kunne reagere med både elektroner og litium. Den må altså være elektrisk ledende og kunne transportere litiumioner. Dette er grunnleggende for at det skal skje en batterireaksjon. Det er også slik at desto raskere denne reaksjonen er, desto raskere vil batteriet kunne lades opp. Det er selvsagt en fordel at batteriet ikke utlades for fort heller.

Redoks er den ønskede reaksjonsmekanismen fordi den gjør det mulig å interkalere og deinterkalere litium fra katoden uten at det krever store endringer i strukturen.

Struktur stabilitet er viktig for at katoden ikke skal variere så mye i størrelse. Om materialet beveger seg for mye er det større sjans for endringer og dermed skader på strukturen. Om volumet på materialet varierer mye med eller uten litium interkalert vil det være fare for sprekkdannelse eller skade på celledekselet. Dette kan igjen føre til indre feil. Det er også slik at en endring i strukturen ved deinterkalering, kan det være at materialet ikke vil endres

tilbake. Dette skjer for eksempel med LiCoO_2 . Ved mindre en 0,5 Li per enhet vil ikke strukturen reversere deinterkaleringen. Dette fører til at det i praksis er mindre enn 0,5 Li-ioner per formelenhet. Materialet må også være termisk stabilt. Et mobilbatteri bør kunne brukes i alle værforhold og batteriet må derfor tåle temperaturer opp mot 100 grader. Det kan være ett problem da anoden starter å dekomponere ved 80 grader[2, 20].

Hvor miljøvennlig katodematerialene er har også hatt innvirkning på forskningen. Det er mindre satsning på vanadium, krom og koboltmaterialer i dag da man vil ha mer miljøvennlige batterier [11].

Det finnes per i dag ingen materialer som oppfyller alle kravene. Det er for eksempel slik at LiFePO_4 ikke er veldig elektrisk ledende. Dette har man prøvd å gjøre noe med, ved å legge et lag elektrisk ledende materiale rundt partiklene slik at det er dette belegget som leder elektronene. Det er ulike materialer som brukes som belegg. Mest kjent er karbon, men andre materialer er også prøvd ut[26]. Noen katodematerialer har lenger sykel-levetid enn andre. Et eksempel på dårlig sykel-levetid er Mn-batterier som mister Mn-ioner ut i elektrolytten og dette fører til lavere kapasitet. En nærmerebeskrivelse finnes i kapittel 3.2.1

2.1.2 Anoden

Anoden er batteriets negative del. På samme måte som katoden har anoden flere krav å forholde seg til. Disse kravene kan finnes hos Lindens Handbook of Batteries[27]. Mange av kravene minner om kravene for katoden.

De viktigste kravene som skiller seg ut fra katoden er at anoden bør ha et så lavt elektrokjemisk potensial som mulig. Litium er det materialet med minst elektrokjemisk potensial, men litium har som nevnt ikke vist seg stabilt for elektrokjemiske celler. Anoden i dag er av grafitt med interkalering av litium. Denne strukturen har ett potensial på ca. 0,1 V i forhold til litium [11]. Det er også forsøkt med andre materialer som anode for litiumionebatteriene, både andre metaller, som LiAl, men også bruk av organiske forbindelser som sukker ($\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_{12}$)[28].

2.1.3 Elektrolytt

Elektrolytten er batteriets tredje hoveddel. Elektrolytten er som oftest en væske i litiumionebatterier, eller en polymer i litiumpolymerbatterier. Denne må kunne lede

2 Teori og metode

ladningsbærere mellom elektrodene, uten å kortslutte. Den må derfor kun overføre ladningsbærere. Det finnes forskjellige typer elektrolytter. For flytende elektrolytter er det organiske elektrolytter, ioniske elektrolytter og uorganiske elektrolytter[9].

Reaksjon mellom elektrolytt og elektrodene

Mellom elektrode og elektrolytt dannes et SEI-lag. SEI står for Solid Electrolyte Interphase. Dette laget dannes ofte ved første batterisykling. Laget dannes ved at elektrolytten reagerer med grafitten i anoden, eller med oksidet i katoden. SEI-laget har både positive og negative effekter.

Det positive er at det dannes en ekstra barriere mellom elektrolytt og elektrode. Denne barrieren kan hindre videre reaksjon med elektrolytten, og batteriet blir dermed stabilt. Reaksjon mellom elektrode og elektrolytt vil gi tap av aktivt materiale og man vil derfor ha minst mulig reaksjon. Blir derimot SEI-laget for tykt vil det bli vanskelig med transport av ioner ut fra elektroden. Dette vil ødelegge for batterikapasiteten. Det er også en mulighet at kanalene i SEI-laget tettes. Dette kan for eksempel skje ved at de løse ioner i elektrolytten blokkerer kanalene. Ved en tetning vil elektrodens ledningsevne reduseres. Det er dette som skjer ved for eksempel LiMn_2O_4 gjennom syklene.

Separatorer

Et batteri har separatorer. Disse fungerer både som ionekanaler for ladningsbærerne og som en isolator mellom elektrodene slik at ikke batteriet kortslutter. Det finnes tre hovedtyper separatorer for batterier med flytende elektrolytt[29]. Det er mikroporøse polymermembraner, uvevet fibermembraner og uorganiske komposittmembraner. Disse oppfører seg litt ulikt, men felles for de alle er at de er porøse slik at ionene kommer igjennom. Separatorene bør også fungere slik at de ved høye temperaturer stenger for uønskede termiske reaksjoner.

2.1.4 Elektrokjemi

For å introdusere og forklare begreper som teoretisk spenning, kapasitet og effekt brukes Daniellcellen som eksempel i utregningene. Disse begrepene er nyttige for å forstå hva som skjer i batteriet. Batteriet baseres på elektrokjemi.

Enhver kjemisk reaksjon har en energiendring definert av Nernst-ligningen,

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Ligning 2-1

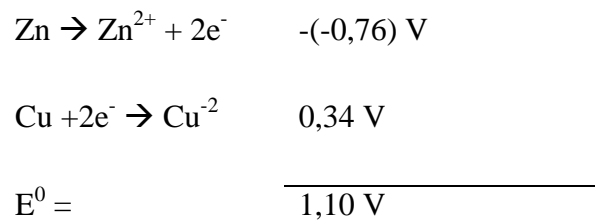
hvor n er antall elektroner i reaksjonen, F er Faradaykonstanten og E^0 er standardpotensialet oppgitt i volt. ΔG^0 er Gibbs frie energi.

Teoretisk volt

Batteriets standard cellepotensial regnes ut ifra elektrodernes standardpotensial. Beregningen gjøres ved:

$$\text{Anode (oksidasjonspotensial)} + \text{katode (reduksjonspotensial)} = \text{Cellepotensial}$$

Siden oksidasjonspotensialet er den negative verdien av produksjonspotensialet blir utregningen som vist under.



Cellepotensialet blir også påvirket av andre faktorer som konsentrasjon og temperatur. Dette er vist av Nernst-ligningen (Ligning 2-1).

Kapasitet

Batteriets yteevne omtales i kapasitet, da oppgitt i mAh eller mAh/g, hhv kapasitet og spesifikk kapasitet. For sammenligning av batterier er det mAh/g som er enklest å bruke. Kapasiteten for ett mol elektroner er 96854 C/mol, også definert som 1 Farad (F). 1 ampere (A) er det samme som 1C/s som gir $F = 26,8 \text{ Ah/mol}$. For å finne kapasiteten til materialet multipliseres derfor 26,8 Ah/mol med antall mol per gram av det aktive stoffet. Etter denne beregningen har man spesifikk kapasitet av elektroden, men for å finne spesifikk kapasiteten av det aktive batterimaterialet må man summere kapasiteten for begge elektrodene og deretter

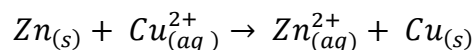
2 Teori og metode

dele på antall gram det inneholder. På samme måte må man iberegne vekten på alle batteridelene for å finne den faktiske kapasiteten i mAh/g for hele batteriet.

For Daniellcellen gjøres dette på følgende måte:

Man finner først at det for hvert gram Cu er 0,0157 mol Cu. Det gir 0,0315 mol elektroner per gram Cu. Dette gir igjen 844 mAh/g for Cu. For Zn er kapasiteten 820 mAh/g.

For å finne kapasiteten for ett gram celle kan man gå om g/Ah



$$820 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} + 844 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} = 0,820 \frac{\text{Ah}}{\text{g}} + 0,844 \frac{\text{Ah}}{\text{g}}$$

$$1,22 \frac{\text{g}}{\text{Ah}} + 1,18 \frac{\text{g}}{\text{Ah}} = 2,40 \text{ g/Ah} = 0,416 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} = 416 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$$

Dette gir en spesifikk kapasitet på 416 mAh/g.

Effekt

Kapasiteten kan også oppgis i effekt. Effekt er definert som produktet av strøm og potensiale og oppgis i watt (W).

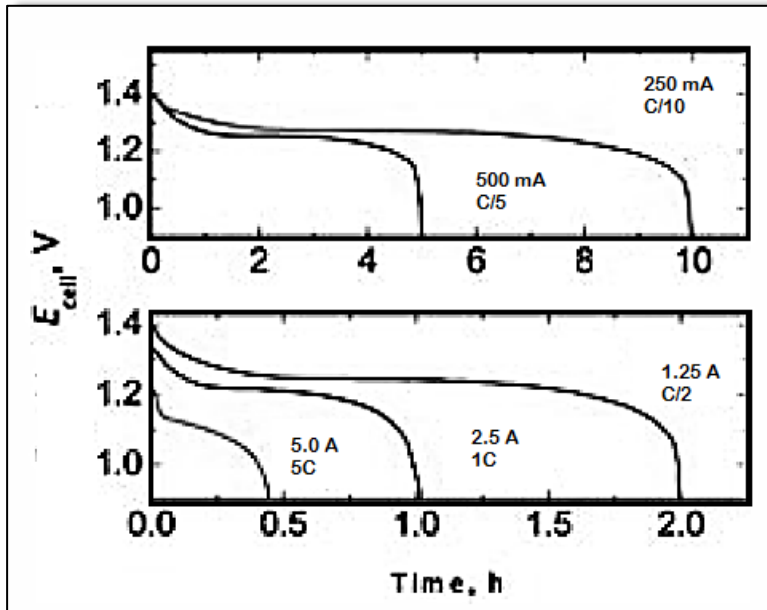
$$P = I \cdot U$$

For cellen beskrevet over blir dette

$$P = 416 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \cdot 1,10 \text{ V} = 458 \text{ mWh/g}$$

C-rate

Utladningsstrømmen er ofte omtalt sammen med C-rate. C-raten er en måling av hvor hurtig et batteri utlades relatert til maksimal kapasitet. C-rate på 1C betyr at strømmen vil lade ut batteriet på én time. For et batteri med kapasitet på 100 Ampere-timer vil strømmen for 1 C være 100 ampere. En 5C-rate vil være 500 ampere og C/2 vil være 50 Ampere[30]. Et eksempel på en kurve med C-rate er Figur 2.2.



Figur 2.2 viser en C-rate-kurve for NiMH [4]

Det finnes også et begrep kalt E-rate. E-rate er sammenlignbart med C-rate, men her er det energi og ikke strøm som utgjør utladningen. Altså er 1E utladningsenergien som trengs for å lade ut batteriet på én time.

2.2 Korrelasjon mellom batteridelene

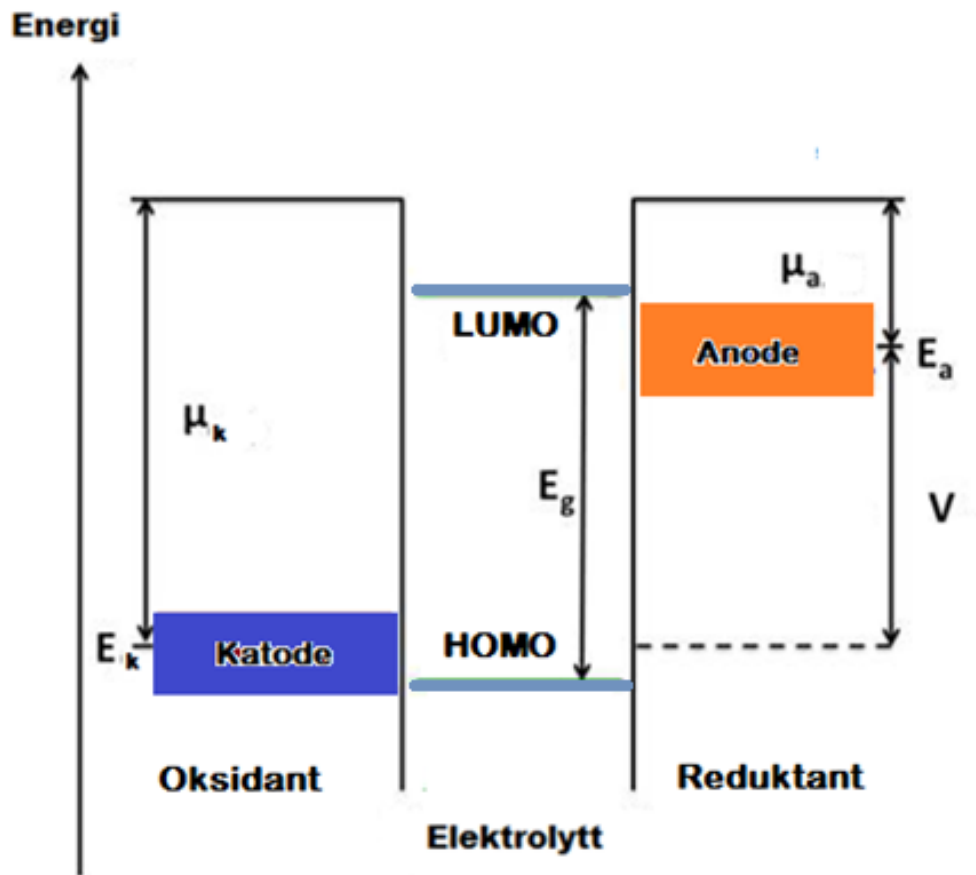
Som forklart under kapittel 2.1.4, teoretisk volt, er batteriets elektriske potensiale definert ved:

$$V = \mu_K - \mu_A$$

Der μ_K er standardpotensialet til katoden og μ_A er standardpotensialet til anoden. I Figur 2.3. er E_a energipotensialet til anoden, E_K energipotensialet til katoden, mens μ_A og μ_K er potensialet til elektroden sammenlignet med litium. Energibåndet (E_g) er bestemt av høyeste okkuperte molekylorbital (HOMO) og laveste uokkuperte molekylorbital (LUMO). For batteriet fører dette til at det kjemiske potensialet til anoden og katoden må settes i sammenheng med E_g for elektrolytten. Om katoden har et potensiale lavere enn HOMO eller anoden har et potensiale høyere enn LUMO kan det føre til uønskede redoksreaksjoner mellom elektrolytt og elektroder. Det er allikevel muligheter for at elektrodernes potensiale

2 Teori og metode

ligger utenfor E_g , men da må man ha en kontrollert vekst av SEI-lagene mellom elektrolytt og elektrode[9]. SEI er beskrevet i kapittel 2.1.3.



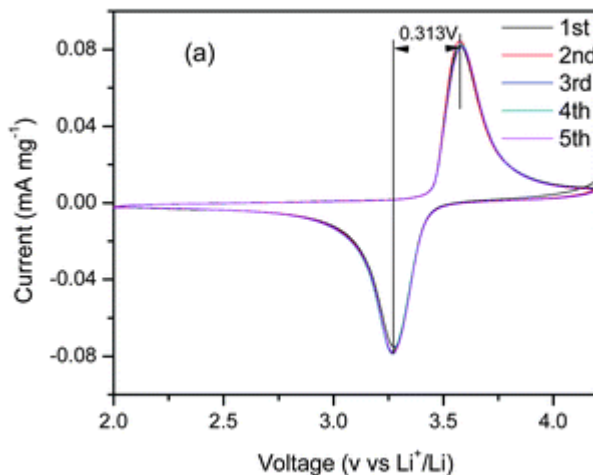
Figur 2.3 Illustrasjon av forholdet mellom potensialet til elektrodene (μ_A og μ_k) sammenlignet med energigapet til elektrolytten (E_g). Figur er inspirert av [31].

2.3 Karakterisering av batteriegenskaper

Batteriegenskaper sier noe om kjemien og stabiliteten i batteriet ved bruk. Det er valgt to metoder for testing av batteriegenskaper, syklisk voltametri og cellesykeltesting.

2.3.1 Syklisk voltametri

Syklisk voltametri, heretter kalt CV (eng Cyclic Voltametry) er en måleteknikk for stabilitet i batteriet. Det settes et spenningsintervall over prøven og spenningen varierer mellom grenseverdier. Strømmen blir lest av mens spenningen varierer. Spenningsvariasjonen er lineær med tiden. Plott av potensiale mot strøm kalles et syklisk voltagram. Figur 2.4 viser et syklisk voltagram av LiFePO_4 , hvor det vises at det skjer en reaksjon ved ca. 3,25 V. I dette tilfellet skjer det en redoksovergang mellom $\text{Fe}^{2+/3+}$. For alle voltagrammene er den nederste kurven en utladningskurve og den øverste en ladekurve.



Figur 2.4, viser en CV-kurve av LiFePO_4 . Denne viser 5 syklere og den holder seg stabil gjennom syklene. Figuren markerer avstanden mellom anodisk og katodisk reaksjon. Denne avstanden angir forskjellen i kinetikk for reaksjonene[32].

Syklisk voltametri er tradisjonelt brukt på en løsning hvor elektrolytten er ladningsbærende og man har en referanseelektrode. Man bruker da metoden for å se hvilke reaksjoner som skjer og for å se om reaksjonen er reversibel eller ikke. En illustrasjon over ulike typiske CV-kurver vises i Figur 2.5. Der vises et eksempel på diffusjonsdrevet reaksjon, en tilnærmet reversibel reaksjon og en kvasireversibel reaksjon.

2 Teori og metode

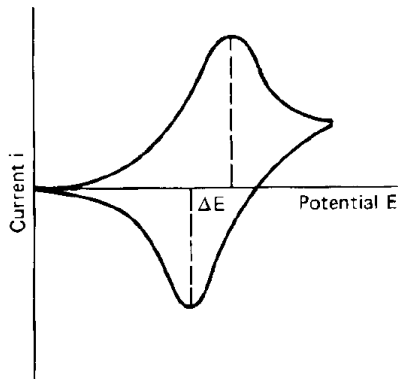


FIGURE 2.20 Cyclic voltammogram of a reversible diffusion-controlled process.

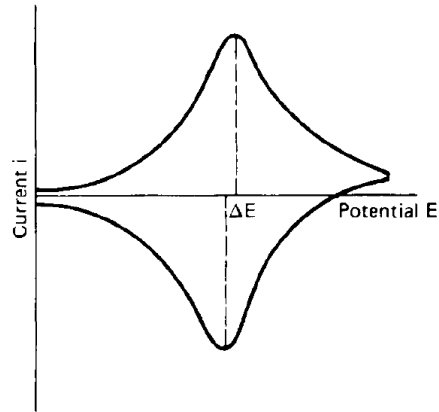


FIGURE 2.21 Cyclic voltammogram of electroreduction and reoxidation of a deposited, insoluble film.

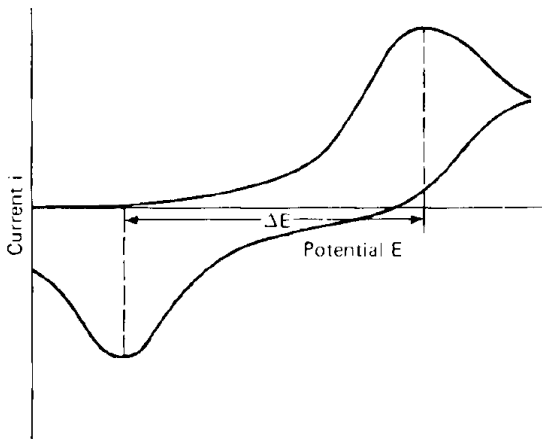


FIGURE 2.22 Cyclic voltammogram of a quasi-reversible process.

Figur 2.5 Her er 3 typiske CV-målinger for elektrode i løsning. (a) viser et voltagram hvor det er treg diffusjon i oppladningen, (b) viser en reversibel prosess og (c) viser en kvasireversibelprosess. Figurene er hentet fra Broadhead [33].

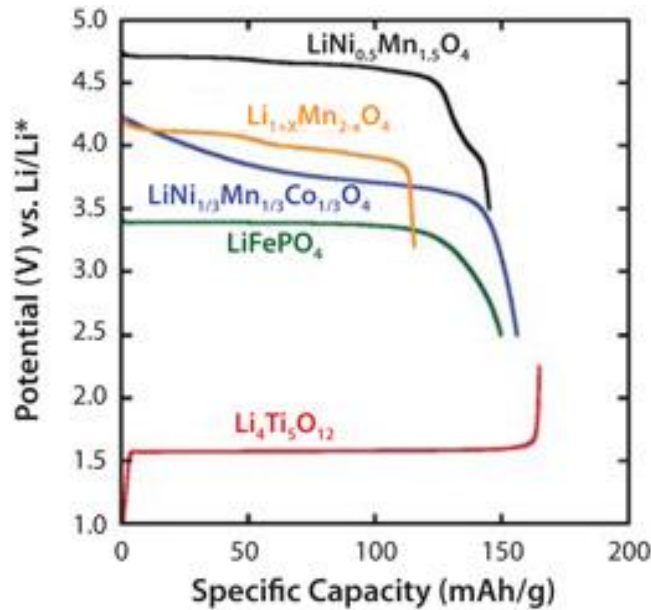
For litiumionebatterier er det ved toppene det skjer interkalering eller deinterkalering av litiumioner. Der det dannes strøm er det fordi det er transport av ioner, og dermed også elektroner i den ytre kretsen. For en spiss topp gir det at det er spesifikke energinivåer hvor interkaleringen er tillat. For en bred topp er det flere tillatte energinivåer. For topper som har en skulder slik som bilde (a) i Figur 2.5, betyr det at det er en forsinkelse i transporten av ioner. Dette kan for eksempel skyldes at det er det ytterste laget som tømmes eller fylles først og at resten av prosessene da foregår ved diffusjon.

Helst vil man at toppene er rett over hverandre, slik som den tilnærmede reversible prosessen. Når toppene ikke har samme spenningsverdier, men har en ΔE i differanse skyldes en kinetikkforskjell mellom reaksjon og reversibel reaksjon. Det er ønskelig å ha så lav ΔE som mulig for å få mest mulig ut av batteriet.

2.3.2 Cellesykeltesting

Cellesykeltesting er en målemetode for batterier. Målemetoden forgår ved å lade opp batteriet for å så utlade det. Dette gjøres ved lineær endring av strømmen. Her forklares hva som skjer ved utlading av batteriet. Sykelen starter med oppladning så batteriet allerede ladet opp ved første utlading. Spenningen som leses av grafen er den colombiske spenningen, forklart under kapitel 2.1.4. Spenningen kurven innehar er spenningen transporten av litiumioner foregår i. Om det dannes et platå er det en faseovergang, men om det ikke er ett rett platå er det en faststoff oppløsnings reaksjon. Forskjellen er at i en faseovergang er det en likevekt mellom faser med og uten litium, mens faststoff oppløsning er en reaksjon hvor transporten av litium skjer homogent over hele materialet. Figur 2.6 viser utladningskurver for noen kjente katodematerialer, og en ladekurve for anodematerialet $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. For ett batteri med denne anoden og en av katodene ville spenningen fra batteriet være differensen mellom kurvene. For oppladning av batteriet er det den samme prosessen bare motsatt og ved tilføring av strøm.

2 Teori og metode



Figur 2.6, viser utladningskurver for utvalgte elektrodematerialer[34].

Noen materialer har flere plataer. I Figur 2.6 kan man se en antydning til et andre plata for $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Dette andre plataet ved ca. 4 V er overgangen $\text{Mn}^{3+/4+}$, mens det første plataet ved ca. 4,5 V er overgangen $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$.

2.4 Krystallografi

Stoffer kan være krystallinske eller amorfe. Om et stoff er krystallinsk betyr det at det finnes en minste enhet som gjentas. Denne minste enheten kalles en enhetcelle. Det er nyttig å kunne gjenkjenne enhetcellen for å bekrefte materialers struktur.

Enhetcellen representeres ofte av et Bravaisgitter, en matematisk fremstilling av punktene i en enhetcelle. Det er 14 ulike Bravaisgittere og disse er representert i Figur 2.7. Posisjonen til atomene i enhetcellen kan beskrives ved en vektor \mathbf{r} :

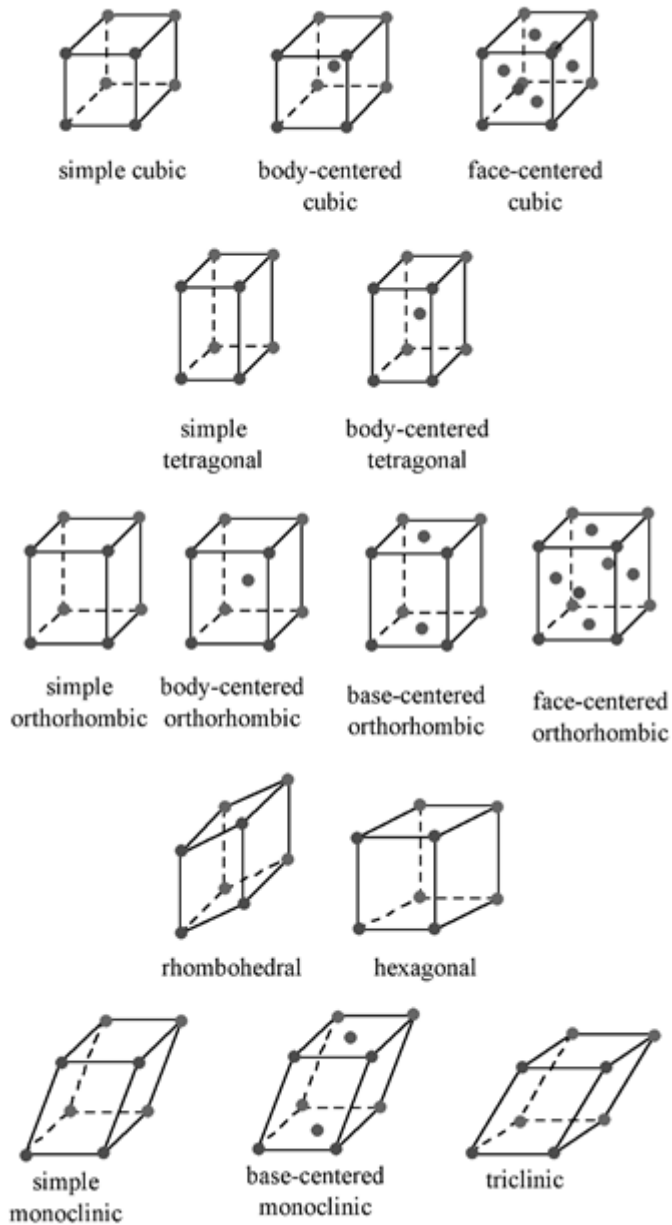
$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

Ligning 2-2

Her er \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} gittervektorene i Bravaisgitteret.

I tillegg til Bravaisgitteret er det ulike symmetrioperasjoner. Når disse symmetrioperasjonene kobles med Bravaisgitterene får man 230 forskjellige romgrupper. Symmetrioperasjonene er

inversjon, speilplan, rotasjon, skruakser og glideplan. En detaljert beskrivelse av de ulike romgruppene og tilhørende symmetrier finnes i International Tables for Crystallography [35].



Figur 2.7, oversikt over de 14 Bravaisgitterene [36].

2.4.1 Resiprokt rom

Det resiproke gitteret er en matematisk fremstilling av gitteret i det resiproke rom. Konseptet resiprokt rom er viktig for utførelsen og forståelsen av diffraksjonsanalyser. Hvert punkt i det

2 Teori og metode

reelle rom har et tilsvarende punkt i den resiproke rom. Korrelasjonene mellom de resiproke vektorene \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* og \mathbf{c}^* , og de reelle vektorene \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} er:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{c}}{V}, \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V}$$

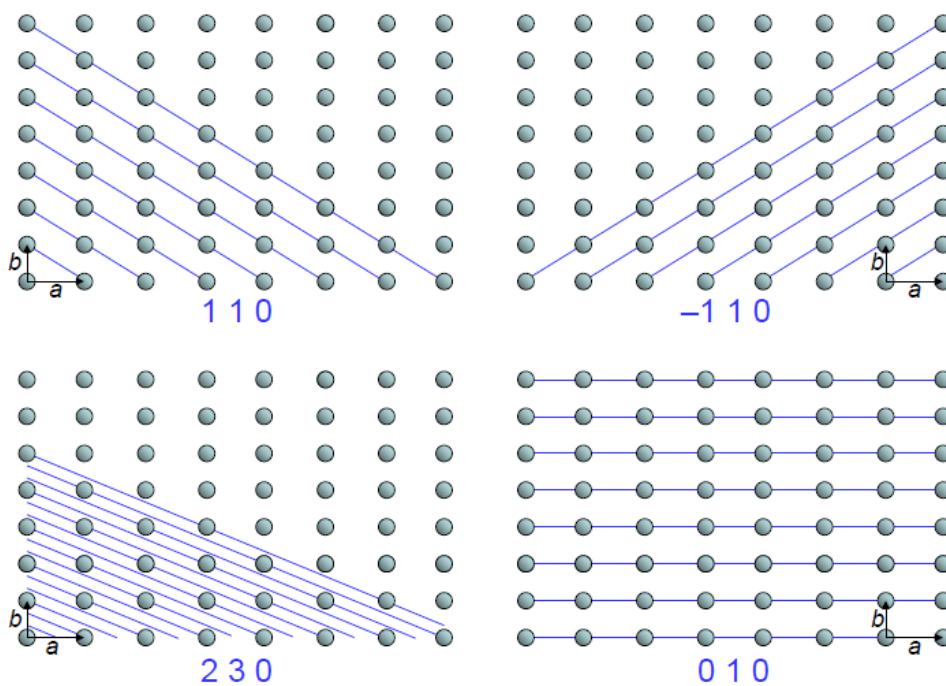
Ligning 2-3

Her er V volumet av cellen.

Det resiproke rom har egenskapen at noe stort i den virkelige verden er tilsvarende lite i den resiproke verdien. På samme måte er noe lite i den reelle verden stort i det resiproke rom.

2.4.2 Gitterplan og Millerindekser

Gjennom enhetscellen går det som kalles gitterplan. Vektorene oppgis som (hkl) og viser hvor gitterplanet skjærer enhetsvektoren. Verdiene er invertert slik at planet treffer enhetsvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} på hhv. $1/h$, $1/k$ og $1/l$. Om planet ikke krysser enhetsvektoren er verdien 0. Om planet har en negativ verdi blir det skrevet med en strek over tallet. for eksempel $(1\bar{1}0)$. Plan som viser samme reelle atomplan skrives som $\{hkl\}$. For eksempel skrives planene (100) , (010) og (001) som $\{100\}$. Eksempler på ulike Millerplan er presentert i Figur 2.8.



Figur 2.8 Her vises 4 eksempler på Millerplan [37].

Retninger i en krystall representeres ved vektoren \mathbf{r} :

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

Der \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} er enhetsvektorene. Retningen skrives som $[uvw]$.

Tilsvarende finnes det en resiprok vektor:

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

Ligning 2-4

Hvor \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* og \mathbf{c}^* er de resiproke gittervektorene. Avstanden mellom to plan defineres ved:

$$d_{hkl} = \frac{1}{g_{hkl}}$$

For kubiske krystaller er relasjonen mellom gitteravstand og enhetsvektoren gitt ved:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

2.5 Diffraksjon

Diffraksjon er spredning av bølger etter at bølgen har truffet et periodisk gitter. Om bølgen treffer gitteret i en gitt strålevinkel vil det ved visse gitteravstander dannes konstruktiv interferens med et tilhørende diffraksjonsmønster. Dette diffraksjonsmønsteret er unikt fra struktur og komposisjon. Om vinkelen og bølgelengden er kjent, vil man kunne beregne gitteravstandene fra diffraksjonsmønsteret, og kan da indentifisere hvilke stoffer man har.

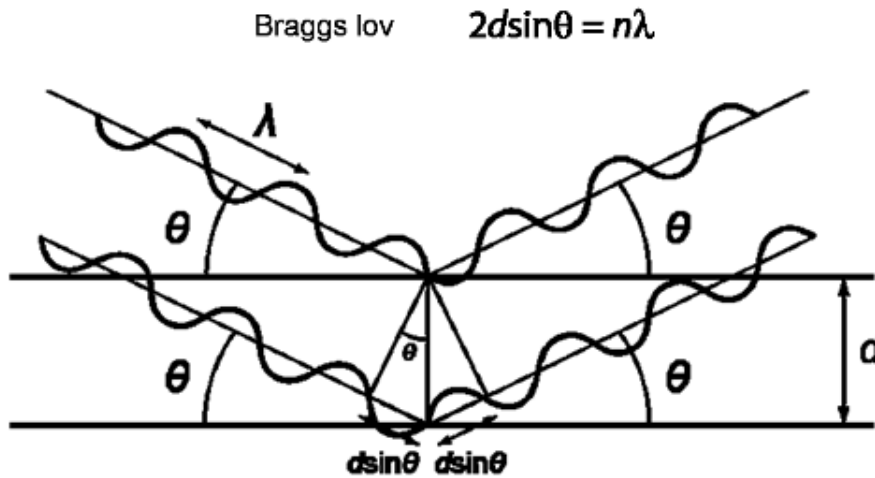
2.5.1 Røntgendiffraksjon

Røntgendiffraksjon kalles XRD (eng. X-ray diffraction). XRD fungerer ved å sende røntgenstråler inn mot prøven for å deretter lese av refleksjonen ved hjelp av et diffraksjonsmønster. Diffraksjonsmønsteret dannes når det er konstruktiv interferens mellom strålene som reflekteres fra atomlagene, og destruktiv interferens som nuller ut andre refleksjoner. Bragg beskrev dette ved Braggs lov:

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Ligning 2-5

λ er bølgelengden, d er gitteravstanden og θ er vinkelen strålen treffer krystallplanet med.



Figur 2.9, illustrasjon av Braggs lov. Den viser konstruktiv interferens av innkommende bølge[38].

2.6 Andre karakteriseringsmetoder

Her presenteres bakgrunnen for karakteriseringsmetoder brukt i prosjektet. Først termogravimetrisk analyse, så Ramanspektroskopi og til slutt sveipe-elektronmikroskopi.

2.6.1 Termogravimetrisk analyse

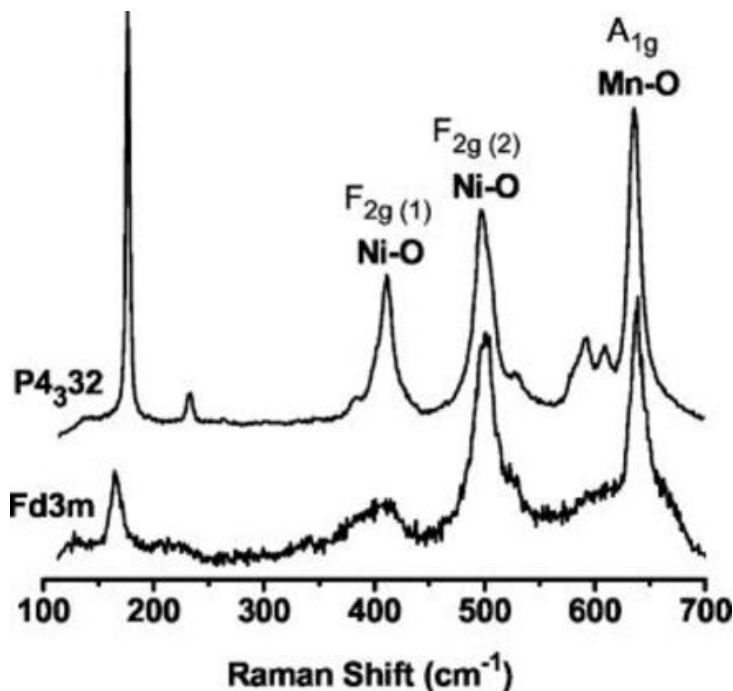
Termogravimetrisk analyse, eller TGA, er en analyse av masseendring over tid og/eller ved endring av temperatur. Masseendringene kan komme av oksidasjon, dekomponering eller dehydrering. For denne oppgaven er TGA brukt for å undersøke materialets stabilitet og oppførsel ved høyere temperaturer.

Termogravimetrisk analyse gjøres ved å legge prøven inn i en prøveholder. Prøveholderen er koblet til en vektarm og det er vektarmen som registrerer endringene gjennom analysen.

Grunnet konveksjon vil prøveholderen bevege seg noe under analysen og for å unngå at dette påvirker resultatene gjøres det først en måling der prøveholderen er tom. Denne bakgrunnsstøyen blir trukket fra det endelige resultatet.

2.6.2 Ramanspektroskopi

Ramanspektroskopi går ut på å sende monokromatisk stråling inn mot en prøve. Den påfølgende eksitasjonen fra elektronene opp til neste bånd avgir et karakteristisk spekter. Dette spekteret gjør at det man skille mellom strukturer og stoffer. Et eksempel vises i Figur 2.10.



Figur 2.10, viser eksempel på to versjoner av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Kurven for P4₃32 viser en ordnet struktur av Ni og Mn, mens Fd3m viser en uordnet variasjon av det samme materialt[39].

Her vises Ramanspekter av to ulike $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ prøver. Den nederste viser Ramanspekteret for uordnet struktur, det øverste viser en ordnet struktur. Forskjell i strukturen omtales i kapittel 3.2.1 om spinell.

2.6.3 Sveipe-elektronmikroskopi

Sveipe-elektronmikroskopi kalt SEM, (eng. Scanning Elektron Microscopy) er en målemetode som går ut på å sveipe en elektronstråle over prøven for å så registrere refleksjonene av prøven ved hjelp av detektorer. Ved høyenergetiske stråler får man sekundærelektroner, tilbakespredte elektroner, Augerelektroner, røntgenstråler og luminescens. De to viktigste detektorene måler tilbakespredte og sekundære elektroner.

SEM kan brukes til mange forskjellige prøver, og krever som oftest ikke mye preparering. Det er likevel slik at prøven må være ledende. Dette kan fikses ved å dampe inn partikler av gull eller karbon. En annen mulighet er bruk av karbonteip. Det er viktig at pulver og andre små prøver festes godt til karbonteipen slik at de ikke forsvinner ved endring av vakuum.

SEM opererer ved to ulike vakuum, lav- og høyvakuum. Høyvakuum gir best bilder, men ved isolerende materialer må det brukes lavvakuum for å kunne få bilder. I lavvakuum vil det dannes et ledende lag med vannpartikler over prøven som vil gi bilde ved hjelp av de svakt ledende vannmolekylene.

Tilbakespredte elektroner, eller elastisk spredte elektroner, brukes til å finne ut noe om sammensetningen til prøven. Elektronene viser om det er snakk om tunge eller lette atomer. Lette materialer blir lysere enn tunge. Det er viktig å være klar over at dette er relativt til hverandre. De viser derfor ikke hva prøven består av, men er innholdet kjent kan man ut ifra den relative fargen karakterisere innholdet. Komposisjonen kan bekreftes ved EDS(Energy-dispersive X-ray spektroskopi).

Det finnes to typer tilbakespredte elektroner, BSE1 og BSE2. BSE1 er elektroner som er bøyd 180 grader i møte med materialet. BSE2 er elektroner som etter n bøyinger ender opp med å sendes tilbake mot strålegangen.

2.7 Syntesemetode

For denne oppgaven er det valgt å bruke solgel for syntetisering av pulver. Metoden er kjent som en enkel metode hvor man veier inn de støkiometriske mengdene som trengs for det endelige produktet, og for at det dannes små homogene partikler.

I solgel står Sol for et fast stoff (eng. solid), og gel for en gelatinlignende konsistens. I denne oppgaven er det brukt nitrater som blandes med sitronsyre og etylglykol. Dette røres sammen over tid slik at de oppløste stoffene reagerer med hverandre og danner små partikler. Disse partiklene settes fast i geléen slik at de ikke faller til bunns som det ville ha gjort i en utfellingsreaksjon. Etter at geléen er dannet blir ekstra væske fordampet bort og man sitter igjen med pulver. Dette settes ofte inn i ovn for å sintre til ønsket produkt.

Metoden i denne oppgaven er en undergruppe av Pechini-metoden kalt glykol-nitrat-metoden [40]. Dette fordi det ved å bruke nitrater og glykol dannes en løsning som kan selvantenne

2 Teori og metode

ved temperaturer rundt 200 °C. Metoden er kjent for å lage små partikler, selv om de ofte agglomerer til større klustre.

3 Materialer

Dette kapitlet tar for seg katodematerialer for litiumionebatterier. Det er delt opp i tre deler. Del én tar for seg katodematerialer generelt. Del to tar for seg spinellstrukturen og del tre tar for seg olivinstrukturen. Kapitlet baserer seg på teorien fra kapitel 2.

3.1 Katodematerialer

Sony hadde et gjennombrudd på 1990-tallet med batterier basert på LiCoO_2 , også kjent som Sony-batterier. Dette var på mange måter en ny start på litiumbasert batteriforskning. Sony-batteriene brukte LiCoO_2 katode og Li interkalert i grafitt som anode. Katoden er en del av de lagdelte katodene, LiMO_2 .

Det er vanlig å dele litiumionebatteriene inn i tre grupper, 3 V, 4 V og 5 V batterier [41]. 3 V-batteriene er LiMnO_2 og LiFePO_4 , 4 V er LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ og 5 V er $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ og LiCoPO_4 . En annen måte å dele inn batteriene på er basert på strukturen til katodematerialet. Inndelingene blir da de lagdelte, spinell-type og olivin struktur for de nevnte. En oversikt over flere av de mest kjente katodematerialene er gitt i Tabell 3.1

Materiale	Spenning V	Kapasitet mAh/g	Positive egenskaper	Negative egenskaper
LiTiS_2	2	140		Kan ikke litieres før battericellesammensetning
LiCoO_2	4	140	Stabil, enkel å produsere, har et godt sykel-liv	Miljøskadelig, lite kostnadseffektiv, Ikke reversibel etter $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$
$\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$	4,5	200	Stabil, tåler overlitiering. Mer miljøvennlig enn LiCoO_2 .	Vanskelig å produsere i storskala.
LiMn_2O_4	3	130	Stabil, lavkost, ikke giftig, lett å få tak i råstoffene.	Faseendring etter sykling. Mn løser seg i elektrolytten.
$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	4,7 V	147	Stabil, lav kostnad ikke giftig	Ikke ledende materiale.
LiFePO_4	3,5	170	Stabil mot elektrolytt, billig, ikke giftig.	Høy indre resistans, ikke ledende.

Tabell 3.1, de mest kjente katodematerialene. Data hentet fra Whittingham [25].

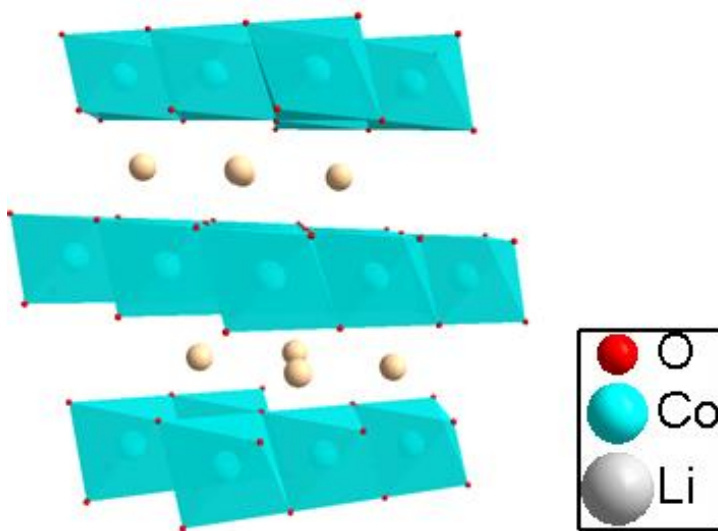
3.2 Lagdelte strukturer

De lagdelte strukturerne er av typen $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [1, 42]. Dette er de første litiumionebatteriene. I $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -strukturen ligger natriumionet imellom lag av jernoksid. For batterimaterialene er det i stedet litiumioner som ligger i mellom lagene av metalloksider. De mest kjente materialene er LiCoO_2 , LiMnO_2 og varianter av disse.

LiCoO_2 var som nevnt brukt i de første kommersielle batteriene Sony i begynnelsen av 90-tallet [2]. Strukturen er slik at det ligger oksygen i ett lag og i alternerende lag ligger hhv litium eller kobolt. Dette fører til at det er enkelt å lede litiumioner ut og inn av strukturen, også kalt interkalering og deinterkalering. Figur 3.1 viser tydelige lag av litium mellom

metalloksidlaget. Denne strukturen har dessverre vist seg å ikke fungere optimalt som katodemateriale.

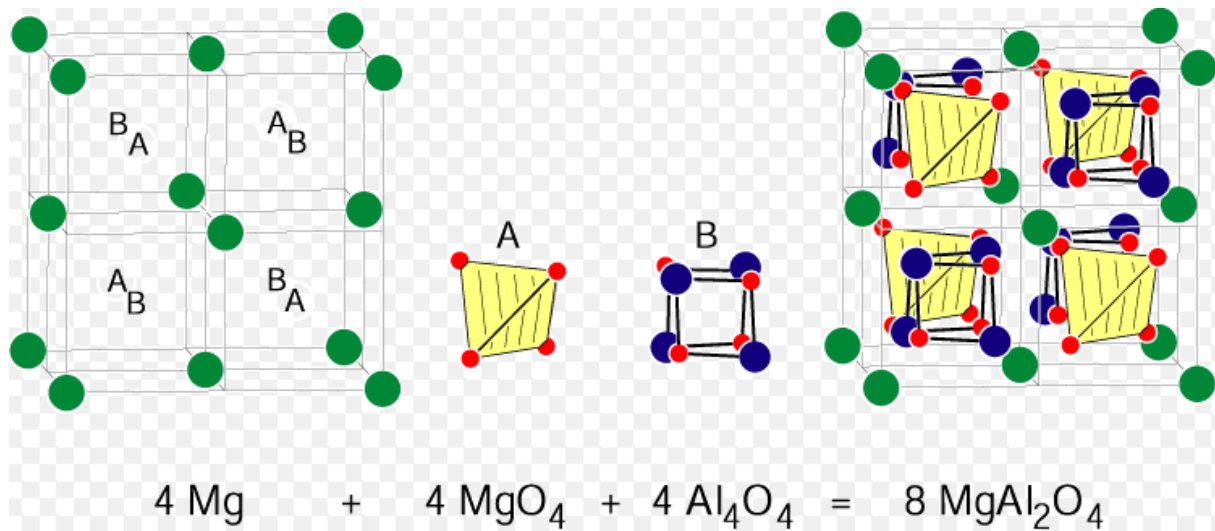
I prosessen med å finne et mer miljøvennlig alternativ til LiCoO_2 -katoden oppdaget man at $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ er et bedre og mer stabilt materiale enn den LiCoO_2 . Det ble testet LiNiO_2 også, men denne ble raskt forlatt da det er kinetisk ustabil. Sammensetningen $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ er nå det mest brukte varianten av litiumionebatterier. Der er det Ni som er den aktive komponenten i katoden. Det er også slik at ved å legge til Ni øker stabiliteten i batteriene. Miljøhensyn er også grunnen til at det ikke lenger er stor satsning på Vanadium og Krom batterier[11]



Figur 3.1, bilde av strukturen til LiCoO_2 . Den viser at litiumionene ligger imellom lag av metalloksid.

3.2.1 Spinell

Spinell som struktur har fått navnet sitt etter mineralet MgAl_2O_4 . Strukturen kalles også XY_2O_4 -strukturen der X er et kation og Y ofte er et innskuddsmetall. Denne strukturen har romgruppe Fd-3m. Spinellstrukturen er en kjent og spesiell struktur. En visualisering av spinellen vises i Figur 3.2.



Figur 3.2 , viser at spinell inneholder 8 små enheter som gjentas diagonalt innad i enhetscellen [43].

For denne oppgaven er det $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ som tar spinell-strukturen. Ettersom $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ baserer seg på LiMn_2O_4 -strukturen nevnes denne først. LiMn_2O_4 har en kapasitet på 130 mAh/g og et potensiale på 3 V. Teoretisk sett er LiMn_2O_4 og andre 3D-strukturer mer stabile enn de lagdelte. Dette fordi strukturforandringene blir mindre når Li interkaleres enn hva som er tilsvarende for lagdelte strukturer.

Erfaring har vist at LiMn_2O_4 ikke er spesielt stabilt og mye fokus has derfor vært på hvordan ulike substitusjoner i dette materialet kan forbedre stabiliteten. Flere ulike substitusjoner er prøvd ut og en oversikt over dette kan ses hos Patil [1]. Noe av grunnen til at LiMn_2O_4 ikke fungerer utmerket som et sekundært batteri er at det løses ut Mn^{2+} -ioner i elektrolytten under bruk. Det er flere problemer ved dette, for det første vil manganet i løsningen senke kapasiteten til katoden da den nå mangler ioner, i tillegg vil manganionet blokkere kanalene i SEI-laget.

Det har vist seg at batteriet er mest stabilt ved $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ [44]. I tillegg til at batteriet ble mer stabilt ved utskiftning av Mn til Ni, økte kapasiteten fra 130 til 147 mAh/g [25]. På den annen side sank ledningsevnen, så det er enda større behov karbonbelegging av katodematerialet

For $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ kan plasseringen av Ni i strukturen være ordnet eller tilfeldig. Ved tilfeldig plasserte Ni-atomer er strukturen Fd-3m, om atomene har en fullstendig ordnet plassering innehar materialet strukturen $\text{P4}_3\text{32}$ [45]. For fullstendig ordnet struktur har Ni^{2+} -ionene Mn^{4+} -ioner som sine seks nærmeste naboer[45]. Atomenes plasseringer For Fd-3m er vist i Tabell 3.2 og $\text{P4}_3\text{32}$ i Tabell 3.3.

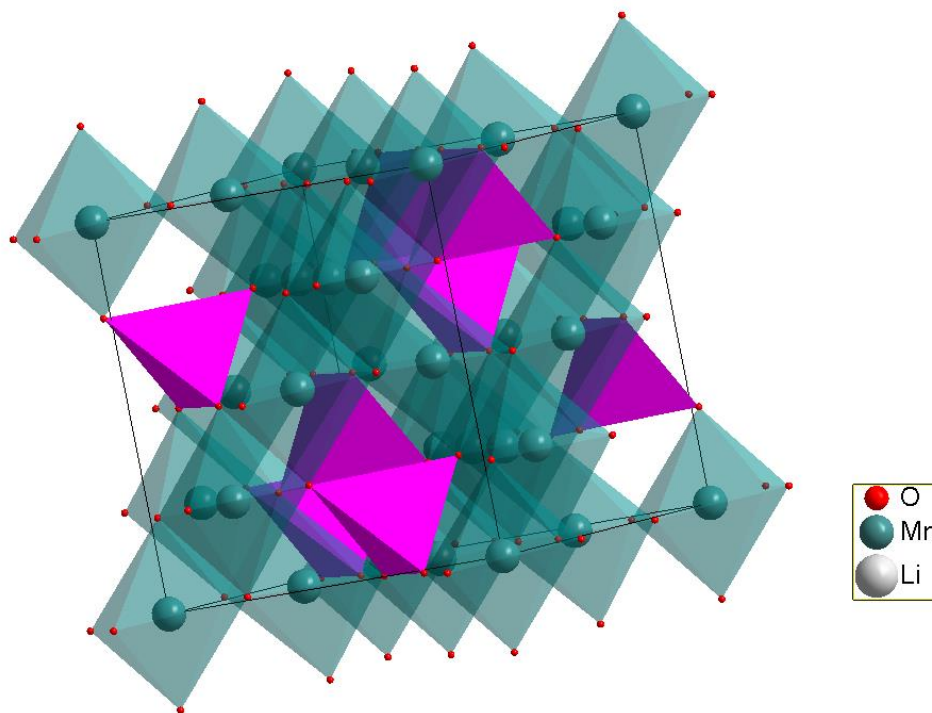
Atom	Plass	x	y	z	Fordeling
Li	8a	0,375	0,375	0,375	1,0
Mn	16d	0	0	0	0,75
Ni	16d	0	0	0	0,25
O	32e	0,241	0,241	0,241	1,0

Tabell 3.2 , viser plasseringen til atomene i enhetcellen $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ med strukturen Fd-3m[45].

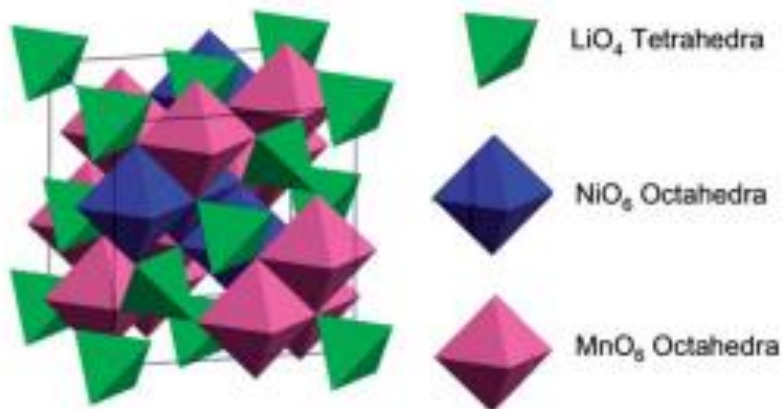
Atom	Plass	x	y	z	Fordeling
Li	8c	0,763	0,763	0,763	1,0
Mn	12d	0,125	0,121	0,371	1,0
Ni	4a	0,375	0,375	0,375	1,0
O1	8c	0,136	0,136	0,136	1,0
O2	24e	0,131	0,351	0,353	1,0

Tabell 3.3 , viser plasseringen til atomene i enhetcellen $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ med strukturen $\text{P4}_3\text{32}$ [45].

Fra Tabell 3.2 og Tabell 3.3 ser man at det per enhetscelle er 8 litium, 16 mangan/nikkel og 32 oksygen. Plasseringen av atomene gjør at det danner seg kanaler. For den uordnede strukturen er disse kanalene gitt av de uokkuperte plassene i 8c. Det er i disse kanalene hvor litiumet transporteres. For $\text{P4}_3\text{32}$ har det vært en endring i origo for enhetscellen. Den ordnede strukturen vises i Figur 3.4, mens den uordnede vises i Figur 3.3.



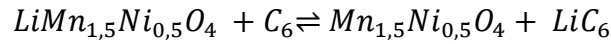
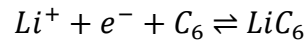
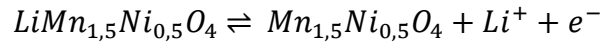
Figur 3.3, fremstilling av strukturen LiM_2O_4 . Plasseringen av Li i de rosa tetraerene og de uokkuperte plassene rundt danner kanaler for transport av Li.



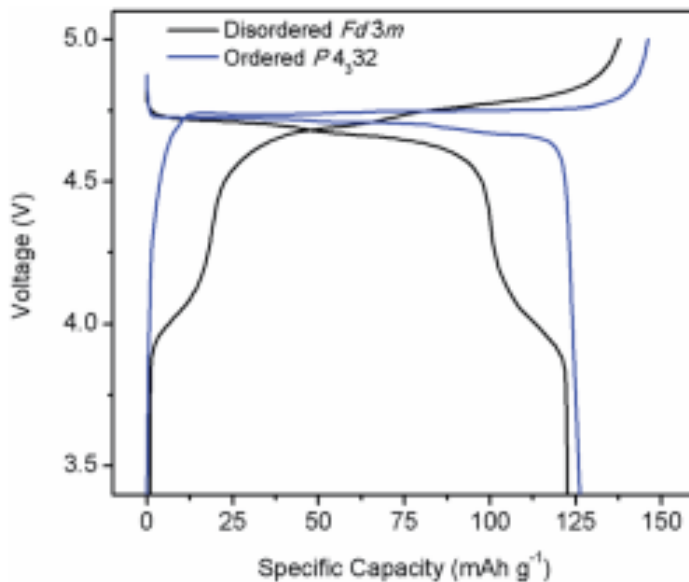
Figur 3.4, en fremstilling av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ i ordnet struktur[45].

En viktig faktor for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ er at det ikke lenger er Mn som er den aktive delen i batteriet. Det er Ni som nå driver redoksreaksjonen og dermed har batteriet høyere potensial.

For $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ er reaksjonen :



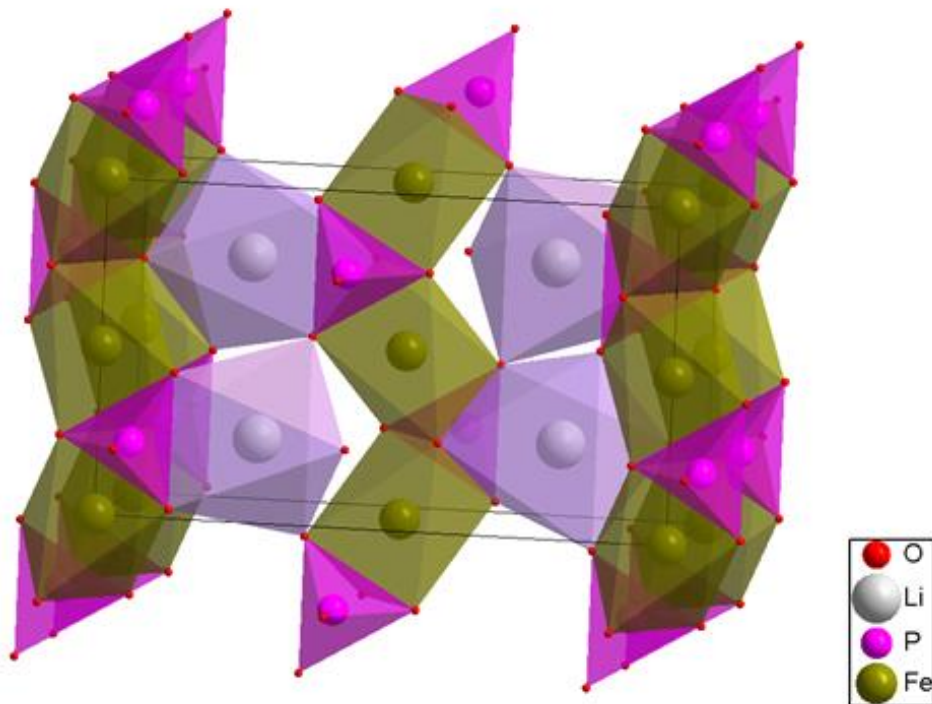
For $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ foregår redokskjemien ved 4,7 volt, dette er $\text{Ni}^{2+/3+}$ og $\text{Ni}^{3+/4+}$ overgangene. Det er også mulig å se en reaksjon ved ca. 4 V. Denne reaksjonen er grunnet $\text{Mn}^{3+/4+}$ -overgangen [46]. Et eksempel på ladning/utladningskurve er vist i Figur 3.5, med en sykel for den ordnede strukturen og den uordnede strukturen.



Figur 3.5, viser ladning og utladningskurve for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Den blå kurven viser ladesyklingen for den ordnede strukturen og den sorte for den uordnede strukturen[45].

3.2.2 Olivin

Olivinstrukturen har fått sitt navn etter mineralet $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. En sidegruppe av denne strukturen er fosfat-olivinstruktur og er på formen XYPO_4 . På samme måte som med spinellen er X et kation, mens er Y innskuddsmetall. Olivin tar en ortorombisk struktur med romgruppe Pnma . En illustrasjon vises i Figur 3.6. Atomets plasseringer er vist i Tabell 3.4.



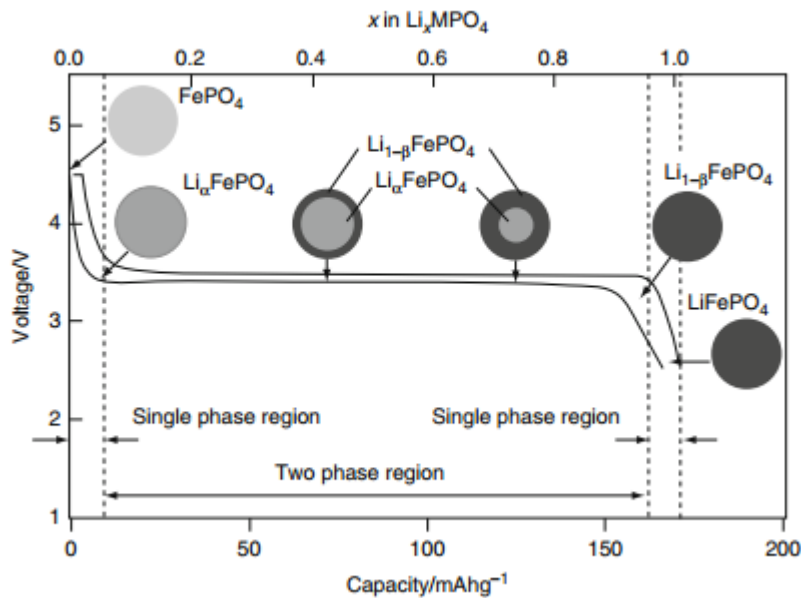
Figur 3.6 , illustrasjon av LiFePO_4 , viser plassering av atomene.

Atom	Plass	x	y	z	Fordeling
Li	4c	0,2229	$\frac{1}{4}$	0,5226	1
Fe	4c	0	0	0	1
P	4c	0,4177	$\frac{1}{4}$	0,0889	1
O1	8d,	0,353	0,0467	0,2272	1
O2	4c	0,0506	$\frac{1}{4}$	0,2477	1
O3	4a	0,4227	$\frac{1}{4}$	0,7526	1

Tabell 3.4 Tabell over plasseringen til atomene i enhetcellen LiFePO_4 [47].

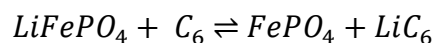
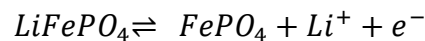
Fra Tabell 3.4 vises at det per enhetcelle er 4 litium, 4 jern, 4 fosfat og 16 oksygen. For LiFePO_4 dannes det FePO_4 under utlading. Det som er spesielt for dette materielt er at det ikke er homogen utladingene. Det lades ut på en måte som danner en tofasestruktur under syklusene[41]. Dette fører til en flat ladning/utladningskurve for materialet[42]. En illustrering av hva som foregår er vist i Figur 3.7. Den illustrerer det som er nevnt i kapittel 2.3.2. Begge fasene er Pnma, men forskjellen er kjedene av litium som interkaleres/deinterkaleres. Dette er de lyse oktaedrene i Figur 3.6. Tilstedeværelse av disse

litiumkjedene endrer cellevolumet[48]. Modellen illustrert i Figur 3.7 kalles kjernemodellen. Det finnes også andre modeller på hvordan litiumet beveger seg ut gjennom strukturen[11].



Figur 3.7 , en illustrering av hvordan det dannes to faser under syklene for LiFePO₄ [11].

For LiFePO₄ er det teoretiske potensialet 170 mAhg og spenningsforskjellen 3,5 V vs. Li. Grunnet lav konduktivitet tok det lang tid før man fikk noe særlig god kapasitet fra batteriene. Det er blitt gjort flere ting for å øke kapasiteten. Den viktige og mest suksessfulle er karbonbelegg og det å få ned størrelse på partiklene[48, 49]. Karbonet brukes for å øke ledningsevnen. Lavere partikkelstørrelse vil føre til at det ikke er så langt for litiumet å bevege seg fra kjernene og ut. Kortere avstand vil gjøre transporten raskere og vil dermed øke ledningsevnen. For LiFePO₄ er reaksjonen:



Andre materialer som er brukt i olivin strukturen er for eksempel LiCoPO₄, LiNiPO₄ og silikater som Li₂MSiO₄[11].

4 Eksperimentelt arbeid

Dette kapitlet tar for seg de ulike metodene som er brukt i oppgaven. Del en og to omhandler syntese av pulver og katodetape. Del tre omhandler selve batteriet, mens del fire tar for seg karakteriseringsmetodene.

4.1 Solgel

For syntese av pulver er det brukt en solgel metode av typen Pechini. Det er valgt å bruke samme metode på begge serier av materialer.

4.1.1 Systemet $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$

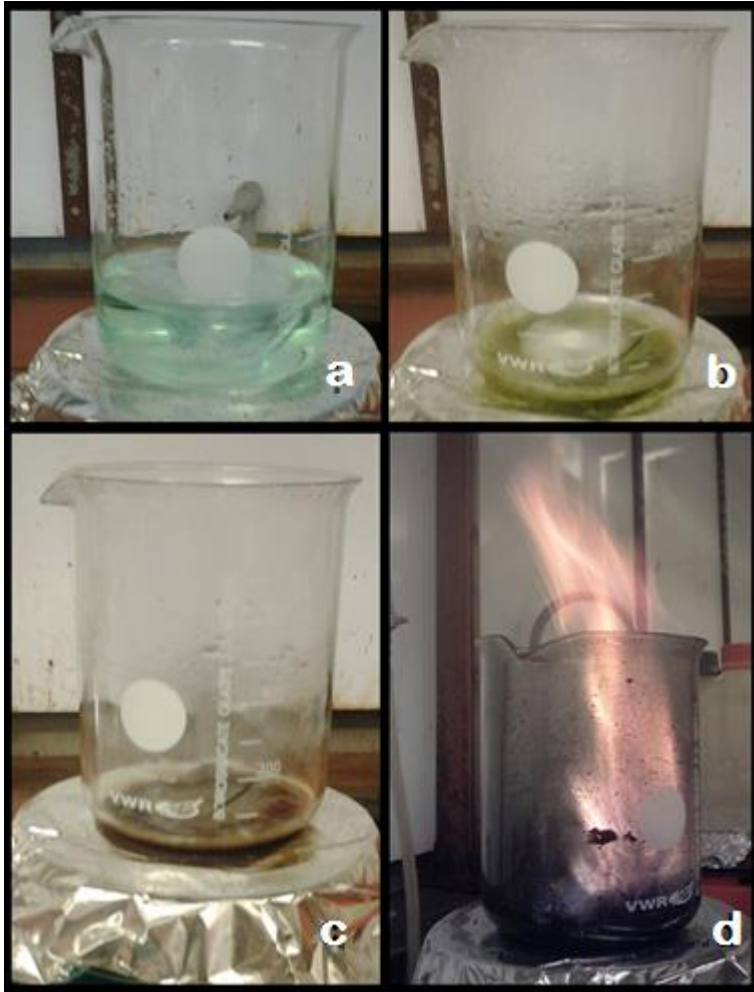
Syntesen startes ved å blande sammen kjemikaliene og destillert vann. En oversikt over kjemikalene brukt for $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ er vist i Tabell 4.1. Kjemikaliene blandes ved at løsningen står på en magnetrører i minst 20 timer. Deretter blir løsningen varmet opp, først til 60 grader for å så stå i 20 minutter. Deretter økes temperaturen hvert 20. minutt frem til det skjer en selvantennelsesreaksjon. Rett før løsningen selvantenner fjernes magneten. Idet løsningen selvantenner settes temperaturen på maksimal varme. Produktet settes så til avkjøling frem til neste dag. Syntesen er illustrert i Figur 4.1, hvor bildene er i kronologisk rekkefølge. Bilde (a) viser løsningen på magnetrøreren, (b) viser løsningen idet den endrer farge. Bilde (c) er rett før løsningen selvantenner og bilde (d) viser prøven etter selvantenningen

Navn	Formel	Renhet %	Utseende	Produsent
Litiumnitrat	LiNO_3	99	Hvitt pulver	Sigma Aldrich
Nikkelnitrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,5	Grønt pulver	Sigma Aldrich
Mangannitrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99	Lyst rosa pulver	VWR
Aluminiumnitrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	≥ 98	Hvitt pulver	Sigma Aldrich
Sitronsyre	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99.99	Hvitt finkornet pulver	Sigma Aldrich
Etyl-glykol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99.8	Blank væske	Sigma Aldrich

Tabell 4.1 Oversikt over kjemikalene brukt for $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$.

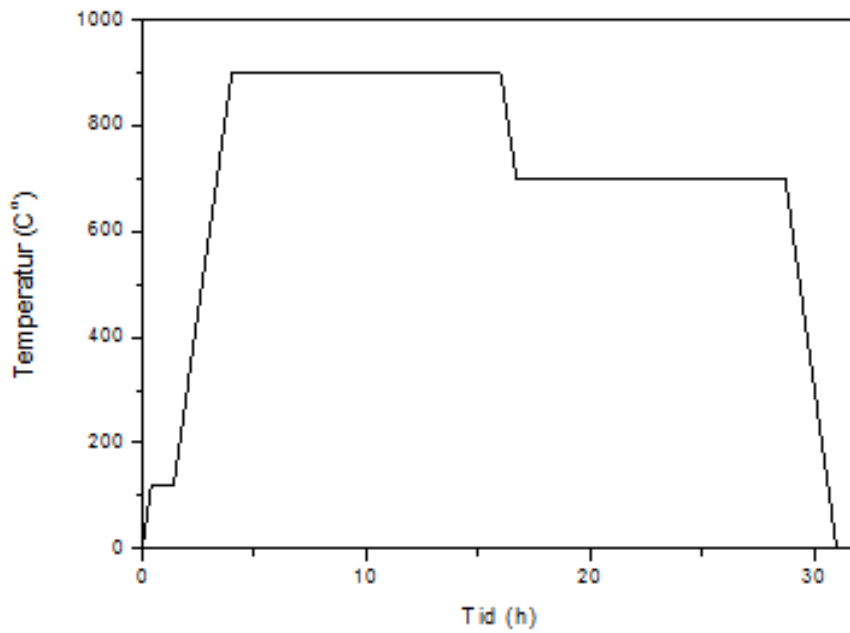
LiNO_3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
1	x	2-x	1	4

Tabell 4.2 Tabellen viser mol-forholdet mellom kjemikaliene i syntesen av $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$ -serien



Figur 4.1, en illustrasjon av syntesen for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Bildet øverst til venstre (a) viser løsningen rett etter at kjemikaliene er blandet inn med vann. Bildet (b) viser syntesen idet fargen endres fra lys til mer mørk grønn. Bilde (c) viser løsningen idet magneten tas ut. Bilde (d) viser løsningen rett etter å ha tatt fyr.

Pulveret mortes før det settes inn i en varmeovn hvor prøven varmes etter profilen vist i Figur 4.2. Oppvarmingsprofilen består av tre temperaturintervaller. Det første for å tørke ut eventuelt resterende vann som ligger i pulveret. Den andre for å få materialet å reagere og den siste for stabilisering. Stabiliseringen innebærer å gi materialet mulighet til å gå fra den uordnede fasen dannet ved høy temperatur til den ordnede fasen[45]. Ved det siste intervallet vil også oksygenvakansene stabilisere seg[50]. Deretter mortes pulveret igjen.



Figur 4.2 Her vises oppsettet for oppvarming av materialene i $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -serien

Ovnens som er brukt er en muffleovn fra Corbolite Furnance, type CSF100.

$\text{LiMn}_{1,5-x}\text{Al}_x\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$

For disse materialene brukes samme prosedyre som nevnt over, men hhv 0,2 og 0,5 mol mangannitrat er byttet ut med aluminiumnitrat. Begge kjemikaliene er nevnt i Tabell 4.1.

4.1.2 Systemet LiFePO_4

Kjemikalene brukt i denne syntesen vises i Tabell 4.2. Fordelingene mellom kjemikaliene i syntesen vises i Tabell 4.3.

Stoff	Formel	Renhet	Utseende	Produsent
Litiumfosfat	LiH_2PO_4	99	Hvitt sukkeraktig pulver	Sigma Aldrich
Jernnitrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.99	Lys lilla pulver	Sigma Aldrich
Koboltnitrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99+	Rødt sukkeraktig pulver	Sigma Aldrich
Nikkelnitrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98,5$	Grønt pulver	Sigma Aldrich
Aluminiumnitrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	≥ 98	Hvitt pulver	Sigma Aldrich
Magnesiumnitrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥ 98	Hvitt pulver	Fluka
Sitronsyre	C_6HO_7	99.99	Hvitt finkornet pulver	Sigma Aldrich
Etyl-glykol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99.8	Blank væske	Sigma Aldrich

Tabell 4.2, oversikt over kjemikaliene brukt til syntesen i serien $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$.

LiH_2PO_4	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_6HO_7	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
1	1-x	x	1	4

Tabell 4.3, viser mol-forholdet mellom kjemikaliene i syntesen av $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ -serien

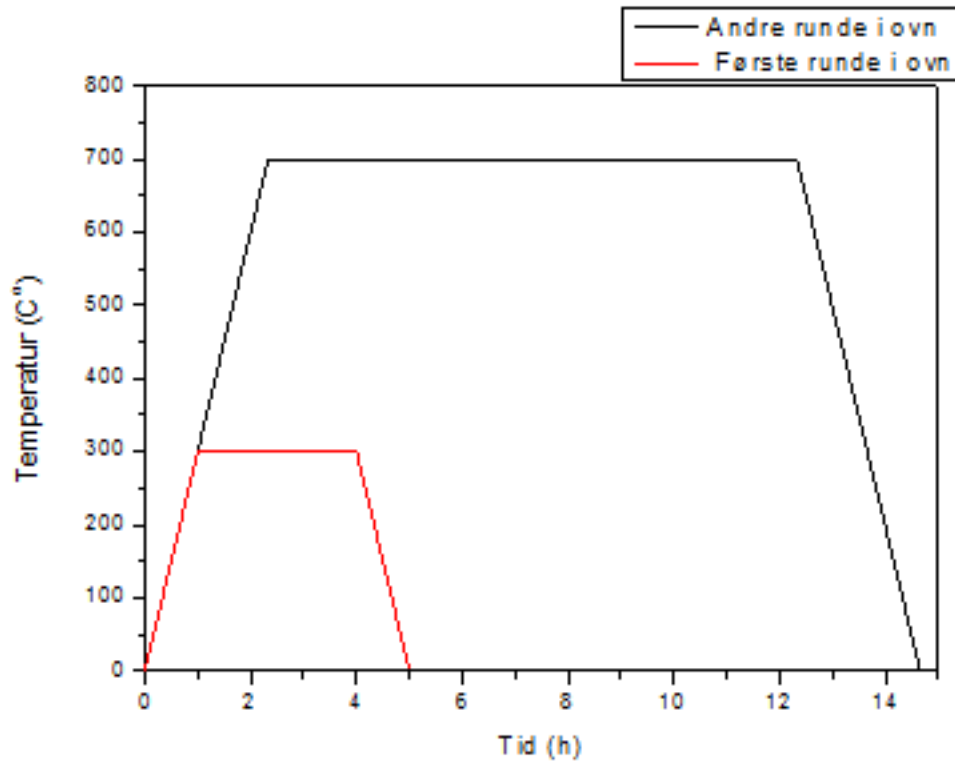
Kjemikaliene blandes sammen med destillert vann og står på en magnetrører i minst 20 timer. Deretter blir løsningen varmet opp, først til 60 grader for å så stå i 20 minutter. Deretter økes temperaturen hvert 20. minutt. I løpet av prosessen vil løsningen først bli uklar før den mot slutten blir helt klar igjen. Når løsningen er klar er det ikke lenge før der skjer en endring i viskositet. Etter viskositetsendringen settes temperaturen opp til maksimal temperatur slik at mest mulig vann fordampes. Prøven blir satt til avkjøling over natten. Løsningen har nå en gummilignende konsistens og blir derfor ikke mortet. Bilder av synteseruten vises i Figur 4.3. Bildene er presentert i kronologisk rekkefølge. Bilde (a) er løsningen etter å ha blitt blandet med vann. Bilde (b) viser utfelling i løsningen. Bilde (c) viser fargeendring og avbrenning av nitrøse gasser. Bilde (d) viser løsningen før den settes inn i ovnen.



Figur 4.3 , viser syntesegangen for LiFePO_4 . Bilde (a) er løsningen etter å ha blitt blandet med vann. Bilde (b) viser utfelling i løsningen. Bilde (c) viser fargeendring og avbrenning av nitrøse gasser. Bilde (d) viser løsningen før den settes inn i ovnen.

Materialet fra bilde (d) blir deretter behandlet i en ovn med hydrogenatmosfære. Etter første oppvarming blir prøven tatt ut for morting. Etter mortingen blir pulveret satt inn i ovnen ved en høyere temperatur for å få dannet sluttproduktet. Produktet er nå et sort pulver, og mortes en siste gang. En illustrering av ovnsprogrammet er vist i Figur 4.4

4 Eksperimentelt arbeid



Figur 4.4 Viser ovnsprogrammet for LiFePO_4 .

Ovnen som ble brukt var en rørovn med tilkoblet hydrogengass.

4.2 Katodetape

En katodetape består av aktivt materiale, bindingsmiddel og et ledende materiale. For denne oppgaven er det aktive materialet LiFePO_4 og $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$ -forbindelsene, karbon (Carbon Black super P) er det ekstra ledende materialet, og Polyvinylidene difluoride (PVDF) samt Polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) er to ulike bindingsmiddel er brukt i syntesen. Bindingsmidlene danner polymerere som binder det aktive materialet sammen slik at det blir en katodetape. Kjemikaliene vises i Tabell 4.4.

Stoff	Formel	Renhet	Utseende	Produsent
PVDF	$(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_x$	----	Hvitt pulver	Sigma Aldrich
PVDF-HFP	$(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_x[-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-]$	----	Hvite pellets	Sigma Aldrich
Propylene karbonat (PC)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	99,7	Blank væske	Sigma Aldrich
Carbon Black	$(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_x$	---	Svart porøst pulver	Timcal
Aceton 99%	CH_3COCH_3	$\geq 99,8$	Blank tynn væske	Sigma Aldrich
Tørr eter	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	$\geq 99,7$	Blank tynn væske	Sigma Aldrich
NMP	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	99,5	Blank tykk væske	Sigma Aldrich

Tabell 4.4, oversikt over kjemikalene brukt under syntesen av katodetape,

Katodetape $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

Det aktive materiale, altså selve batterimaterialet, bindingsmiddel, karbon og propylenkarbonat blandes inn i en liten beholder. Etter dette tilsettes 2-5 ml aceton.

Blandeforholdet i gram er vist i Tabell 4.5. For de fleste katodetapene er det brukt 0,25 g batterimateriale i blandingen. Løsningen settes så i et bad med ultrasoniske lydbølger for at partiklene skal dispergere. Deretter settes løsningen på magnetrører med lokk slik at acetonet

4 Eksperimentelt arbeid

ikke fordamper. Etter et døgn tas lokket av slik at acetonet kan fordampe og når nok aceton har dampet av (ca. 2-3 timer), og væsken har rett konsistens, helles dette over på en glassplate slik at det tørkes til en tape, se Figur 4.5.



Figur 4.5 En katodetape tørket på glassplate.

Batterimateriale	PVDF-HFP	Carbon black	PC
1g	0,25g	0,1g	0,4g

Tabell 4.5, viser vektfordelingen av kjemikalier for syntesen av katoder for serien av $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$.

Etter tapen er tørket stanses det ut runde biter med diameter 14 mm. Disse vaskes i eter i minst to omganger. Vaskingen foregår ved å først veie opp katodebitene, legge de i eter og deretter la de stå på en vibrerende plate over natten. Katodene tas deretter ut for å tørkes. Når de er tørre måles vekten igjen, og er den lik som ved forrige veiing er vaskeprosessen ferdig.

4.2.1 Katodetape LiFePO_4

For LiFePO_4 -materialet er det brukt en annen metode. Her er løsningsmiddelet NMP og bindingsmiddelet er PVDF. Det er også brukt denne metoden på $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ og

$\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$. Fordi det var tilegnelig med kommersielt pulver av LiFePO_4 er det også testet batterier med kommersielt pulver.

PVDF og NMP blandes sammen på forhånd med 5 mot 95 vektprosent. Dette blandes på magnetrører til PVDF er løst opp, minst et døgn. Batterimaterialet veies inn og mortes til et fint pulver. Deretter veies karbonet og tilsettes batterimaterialet i morteren. Pulverne blandes deretter slik ikke kan skilles mellom de to pulverne. Fordeling av materialene er gitt i Tabell 4.6. Løsningen med NMP og PVDF tilsettes pulverblandingen og alt røres til det er fullstendig blandet. Ved behov tilsettes noen dråper ekstra med NMP for å få rett viskositet. Denne blandingen helles deretter over aluminiumsfolie. Det blir brukt en «doctorblader» for å få rett tykkelse på katodetapen. Katodetapen varmes på varmeplate i avtrekkskap til tapen er tørr. Tapen stanses så ut til runde biter på 8 mm. Det brukes redusert størrelse av praktiske årsaker. Etter å ha stanses ut katodene tørkes katodene i en vakuumnovn ved $90\text{ }^\circ\text{C}$ over natten. Bilde av en slik katode tape før utstansingen vises i Figur 4.6.



Figur 4.6, viser katodetape tørket på aluminiumsfolie

Batterimateriale	PVDF	Carbon black	NMP
0,8g	0,1g	0,1g	1,9g

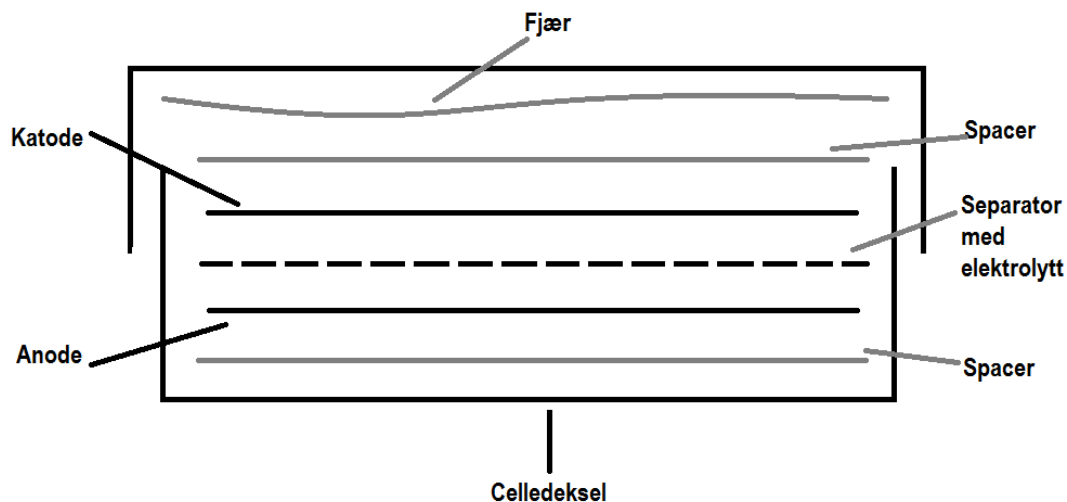
Tabell 4.6 viser vektfordelingen av kjemikalier til syntese av katodetape til serien av LiFePO_4 -katoden i tillegg til $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$

4.3 Batteri

Mekanisk sett består batteri av ulike deler: over- og underdelen av celledekselet, anoden, katoden, elektrolytt, separator og en fjær. De settes sammen ved først å legge underdekselet på plass. Det legges deretter på en spacer før anoden plasseres på. Så plasseres det en separator, som tilsettes 150 μ l elektrolytt. Katoden legges på, enda en spacer og til slutt en metallfjær før toppdekselet. Batteriet settes deretter inn i en automatisk batteripresse fra Hohsen Corp. Alt dette forgår i hanskeboks i inert atmosfære. Figur 4.7 viser et bilde av et batteri og Figur 4.8 viser sammensetningen av batteriet.



Figur 4.7, viser et knappcellebatteri. Øverst er det et batteri laget for denne oppgaven, nederst er et illustrasjonsbilde fra produsentens hjemmesider [51].



Figur 4.8, et tværsnitt av et batteri med ytterdeksel, anode, katode, separator, elektrolytt og spacer.

Anoden lages ved å stanse ut litium i 15(mm) sirkler. Katoden stanses ut i hhv 8 eller 14 mm. Ytterskallet er CR2032 fra MTI Corporation. Separatoren er Whatman glass microfiber sheet (grade GF/C). Elektrolytten er LiPF_6 i 1:1 DMC:EC

4.4 Karakterisering

Her forklares det litt om instrumentene brukt i oppgaven, samt hvordan prøvene er preparert før karakteriseringen.

4.4.1 XRD

Det er blitt brukt 2 forskjellige XRD-instrumenter i denne oppgaven. De er begge av typen Bruker D8.

Diffraktometer Diff 5

Diff 5 er standardinstrumentet ved røntgenlaboratoriet på kjemisk institutt ved Universitetet i Oslo. Det er et Bruker D8 Discover diffraktometer. Instrumentet benytter $\text{CuK}\alpha 1$ -stråling og er utstyrt med en Germanium Johannesen monokromator og en Lynxeye detektor.

Instrumentet er brukt til å se på pulver av $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ og LiFePO_4 . For $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ er dataene blitt brukt videre for Rietveld raffinering, mens for LiFePO_4 er det kun brukt for å bekrefte at syntesen var vellykket.

4 Eksperimentelt arbeid

Diffraktometer RECX-2

RECX-2 er et Bruker D8 A25 pulverdiffraktometer. Instrumentet bruker Mo-stråling og er utstyrt med optiske speil og en forsterket Lynxeye detektor.

RECX-2 er brukt på LiFePO_4 -materialene for å kompensere for luminescensen som gis Fe-prøver ved $\text{CuK}\alpha 1$ -stråling. Dataene ble så brukt for Rietveld-raffinering.

Prøvepreparering

En liten del av prøven ble knust i en morter til et fint pulver. Pulveret ble så blandet med silisiumstandard. Prøvene ble overført til en glassplate ved hjelp av isopropanol.

EVA

Dette programmet er brukt for å analysere røntgendiffraktogrammene. EVA er brukt til å identifisere faser og til enkel sammenligning av ulike pulverprøver.

TOPAS

Topas er brukt for å finne krystallstørrelse ved Rietveld-raffinering. Rietveld er en minste kvadraters metode som finner den beste tilnærming til røntgendiffraktogrammet.

Silisiumstandarden har kjente verdier som brukes for å finne verdiene for de andre prøvene.

4.4.2 SEM

Det er brukt et HITACHI TM3000 table top med en EDAX-detektor og en backscatter detektor. Denne er brukt til EDS-analyse for å se om prøvene var homogene, i tillegg til avbildning av pulveret.

Prøvepreparering

Prøvene ble preparert ved å legge pulver på en dobbeltsidig ledende karbontape.

4.4.3 Raman

Ramanspektroskopi ble utført av Niels Højmark Andersen ved Kjemisk institutt ved Universitetet i Oslo. Det ble utført med en Spectra-Physics Millennia Pro 12sJS Nd:YVO4 solid state laser med en bølgelengde på 532 nm ved 200mW.

4.4.4 TGA

Prøvene er testet i en Perkin Elmer TGA 7. Prøvene er varmet opp til 1000 °C med en økning på 5 grader i minuttet. Prøvene ble deretter kjølt ned. Dette ble gjort for å se om stoffene er stabile ved høyere temperaturer og for å kunne beregne hva som eventuelt skjer med materialet. Dette skjedde i nitrogenatmosfære for å unngå reaksjoner med oksygen.

Prøvepreparering

Prøvene ble preparert ved å legge pulver i en kvartsdigel. Det ble også gjort bakgrunn-analyse før hver prøve. Det ble også tatt XRD av tre av prøvene.

Ovnsoppvarming

Fordi TG-en hadde en lenger nedetid ble det varmet opp pulver av syntetisert $\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$ og $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ samt kommersielt LiFePO_4 -pulver i ovn. Disse ble varmet til 1050 °C over 10 timer. Dette ble gjort for å se forskjell i oppvarming i luft atmosfære mot nitrogenatmosfæren i TGA

4.4.5 Cellesyklus

For $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ ble det gjort målinger etter skjema i Tabell 4.7, og for LiFePO_4 gjort målinger etter Tabell 4.8. Målingene ble gjort i en Neware batteritester.

Valget av 0,1 og 0,5 mA for $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -serien for å ha en strøm hvor det ville være enkelt å se batterikjemien. Det var planlagt å teste batteriet ved strøm lik 1C, men tiden strakk dessverre ikke til. For LiFePO_4 ble det tatt tester ved strøm lik 1C ettersom det er lettere å sammenligne slike data.

4 Eksperimentelt arbeid

	Tid	Strøm mAh	Strøm mAh
Hvile	30 min	0	0
Ladning	---	0,1	0,5
Hvile	2 min	0	0
Utlading	---	0,1	0,5
Hvile	2 min	0	0

Tabell 4.7, viser måleprogrammet for $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -materialene.

	Tid	Strøm i antall C
Hvile	30 min	0
Ladning	---	1
Hvile	2 min	0
Utlading	---	1
Hvile	2 min	0

Tabell 4.8, viser måleprogrammet for LiFePO_4 -materialene.

4.4.6 Syklisk voltametri

$\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ prøvene ble det testet i intervallet 2,5 og 4,9 V, med unntak av $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ som ble testet mellom 3,2 og 5 V. LiFePO_4 ble testet i intervallet 2,0 og 4,0. Alle testene ble gjort med en endring på 0,1 mV/s Ved endepunktene ble det satt en pause på 30 minutter for å stabilisere batteriene i mellom sveipene. Valget av spenningsgradient ble gjort fordi denne verdien er fin for å registrere batterireaksjonene. Batteriene ble testet i en BioLogic MPG2 batteritester.

5 Resultater

Målet med oppgaven har vært å syntetisere og karakterisere to serier av katodematerialer for litiumionebatteri. Disse har vært karakterisert på ulike måter som presentert tidligere i oppgaven. Resultatene presenteres i to deler, først serien av Li(Mn,Ni)₂O₄ før serien av LiFePO₄-materialer. Tolkning av resultatene kommer i dette kapitlet, mens drøftingen mellom de ulike resultatene behandles under diskusjon. Dette er gjort for å øke lesbarheten.

5.1 Li(Mn,Ni)₂O₄ -systemet

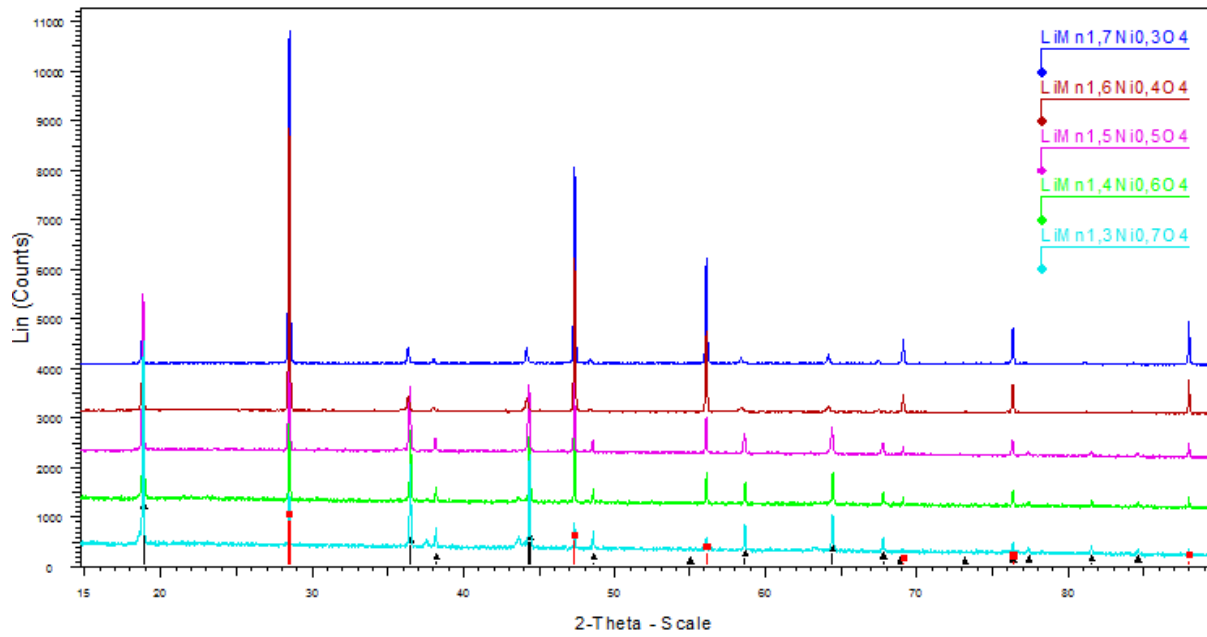
Serien av Li(Mn,Ni)₂O₄ -materialer er syntetisert etter beskrivelse i kapittel 4.1. Materialet er deretter karakterisert med tanke på faserenhet og størrelse på pulveret ved hjelp av XRD, Ramanspektroskopi og SEM. I tillegg er et pulver målt termogravimetrisk ved TGA. Som katodetape er materialet testet ved batterisykling og syklisk voltametri. Materialene LiMn_{1,6}Ni_{0,4}O₄ og LiMn_{1,7}Ni_{0,3}O₄ er kalt manganrike mens LiMn_{1,4}Ni_{0,6}O₄ og LiMn_{1,3}Ni_{0,7}O₄ har fått beskrivelsen nikkelerike materialer.

5.1.1 Faserenhet

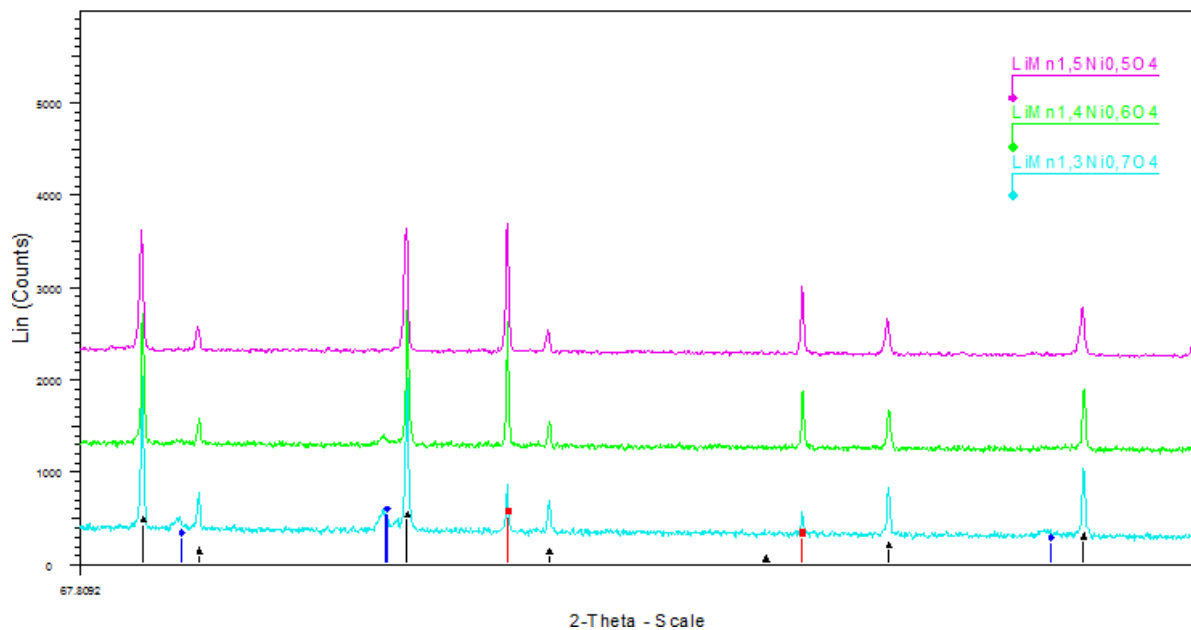
Målet med syntesen er å få dannet faserene prøver av stoffene i serien Li(Mn,Ni)₂O₄. Det er derfor utført XRD-analyse av prøvene. Røntgendiffraktogrammet i Figur 5.1 viser at de manganrike stoffene og LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ er faserene, mens de nikkelerike har en urenhet med Li_xNiO₂-fase. Figur 5.2 viser faser av Li_xNiO₂ viser et utsnitt som gjør det er enklere å se denne fasen. Variasjonen i intensiteten på toppene for spinellmaterialene er grunnet endring i kationordning, altså hvor i strukturen de ulike kationene sitter.

For å bekrefte at forekomsten av Li_xNiO₂ for de nikkelerike fasene ikke var et engangstilfelle ble syntesene gjentatt og analysert med XRD. Figur 5.3 to prøver av LiMn_{1,7}Ni_{0,3}O₄

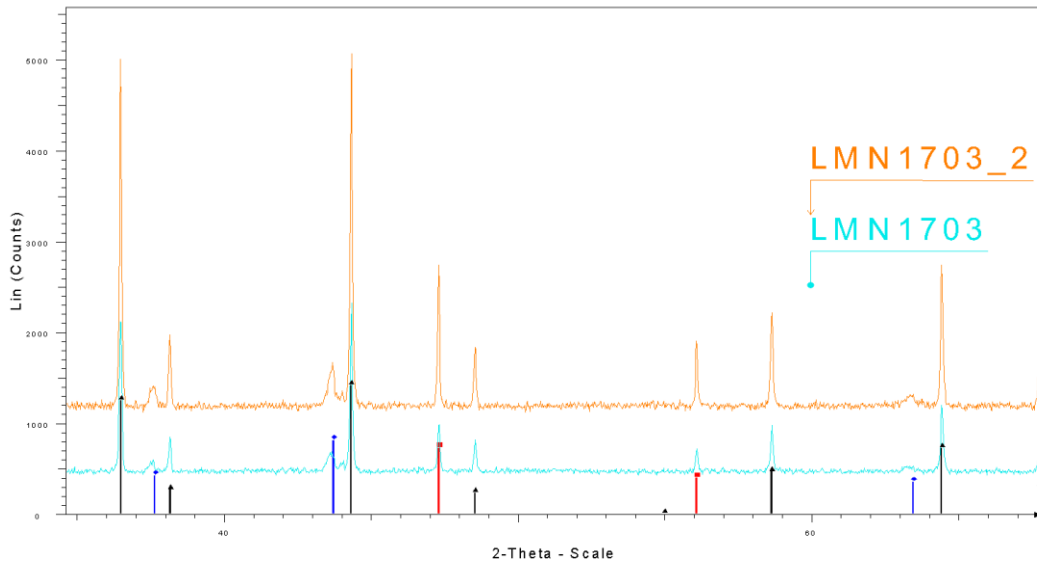
5 Resultater



Figur 5.1, XRD-diffraktogram over $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$. De sorte toppene markert med trekantede er $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ og de røde markert med kvadrater er silisumstandarden.

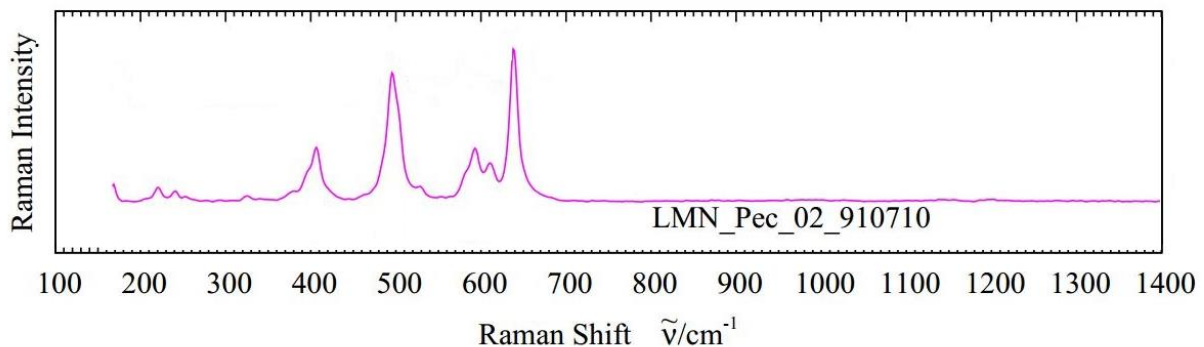


Figur 5.2 viser faser av Li_xNiO_2 ved de blå toppene. De røde toppene viser silisumstandard og de sorte viser $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ -fasen.



Figur 5.3, XRD-diffraktogram av to forskjellige $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ pulver, med navn LMN1307 og LMN1307_2. LMN1307 er prøven vist i Figur 5.1 og Figur 5.2.

For å få mer informasjon om til $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ble det gjort Ramanspektroskopi av en tilsvarende prøve syntetisert av Pushpaka Samarasingha. Dette spekteret vises i Figur 5.4.



Figur 5.4, Ramanspekter av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Sammenlignet med Figur 2.10 viser dette at det er en spinellstruktur med ordning av nikkell og mangan.

Ramandataene viser et spektrum som minner om spektrumet rapportert av Kunduraciz [39] vist i Figur 2.10. Sammenlignet med Figur 2.10 er det slik at spekteret fra Figur 5.4 ser ut til å være like, men med noe endring i intensitet for toppene mellom 350 og 650 cm^{-1} . For toppene mellom 100 og 350 cm^{-1} er det klare ulikheter. Spektret laget av prøven til Pushpaka Samarasingha, Figur 5.4 viser en liten topp på ca. 300, en på 240 og en på 220 cm^{-1} . Spektret fra Kunduraciz[39]viser topper på 230 og 150 cm^{-1} , ved å legge godviljen til kan det i tillegg

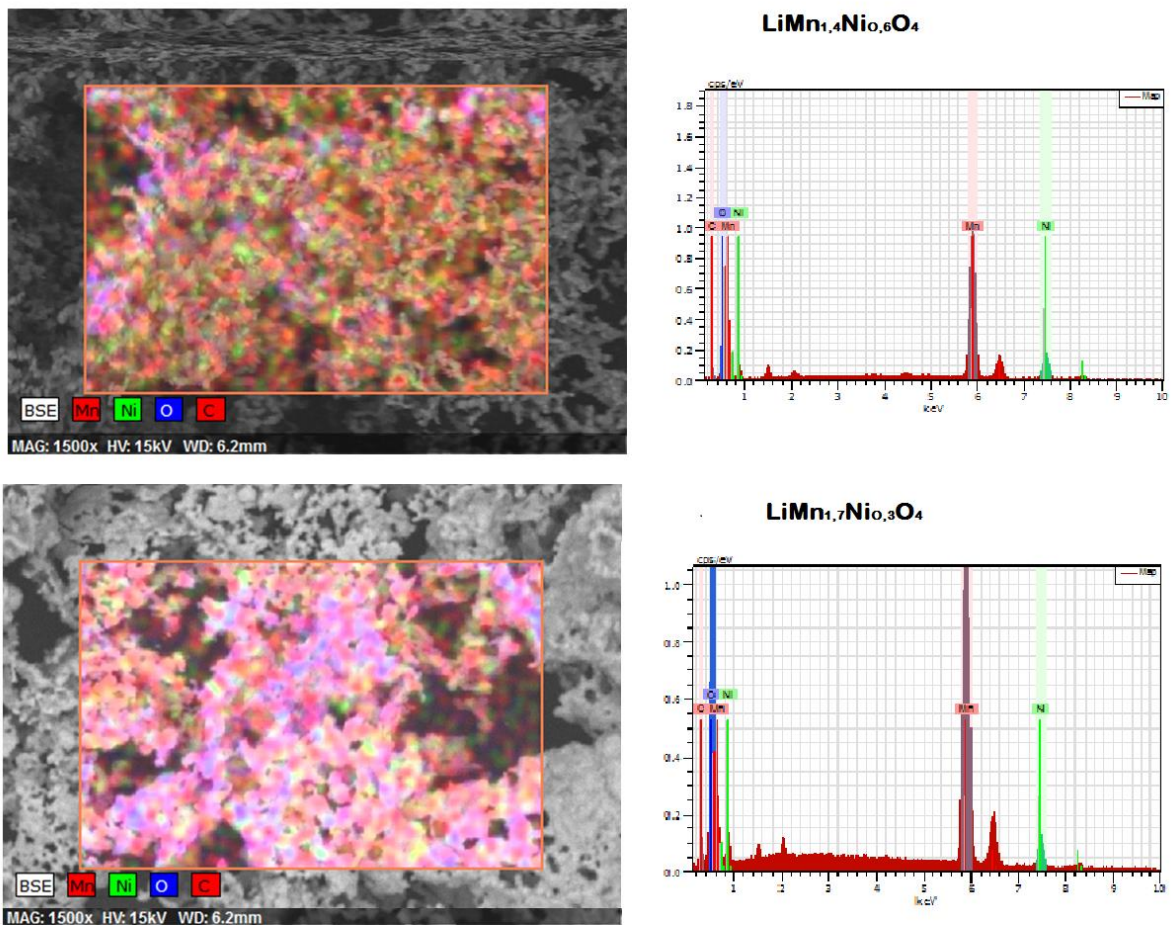
5 Resultater

ses en antydning til topp ved 330 cm^{-1} . Det er også slik at man kan se starten av en topp på spekter ved ca. 150 cm^{-1} som kan være den store toppen sett i spekteret til Kunduraciz.

Summen av dette gjør at det er å anta at strukturen fra Figur 5.4 er tilnærmet samme struktur som den øvre strukturen i Figur 2.10. Det antas derfor at det er laget en suksessfull spinelltype, med tilnærmet ordnet struktur av Ni og Mn. Det er rapportert andre Raman-spekter for ordnet struktur av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ som viser lignende spekter [52].

Morfologi

$\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$ ble også analysert ved hjelp av EDS for å karakterisere homogeniteten av prøvene, Figur 5.5. Bildet viser jevn distribusjon av de ulike atomene. For nærmere analyse av EDS-fargebildene kan man se på bilder i Vedlegg Der vises atomene i egne bilder. Begge EDS-spektrene bekrefter at de ønskede materialene er i prøven. Det er spor av en del karbon og aluminium i spektrene, men det kan forklares ved prøveholder i aluminium og bruk av karbontape.

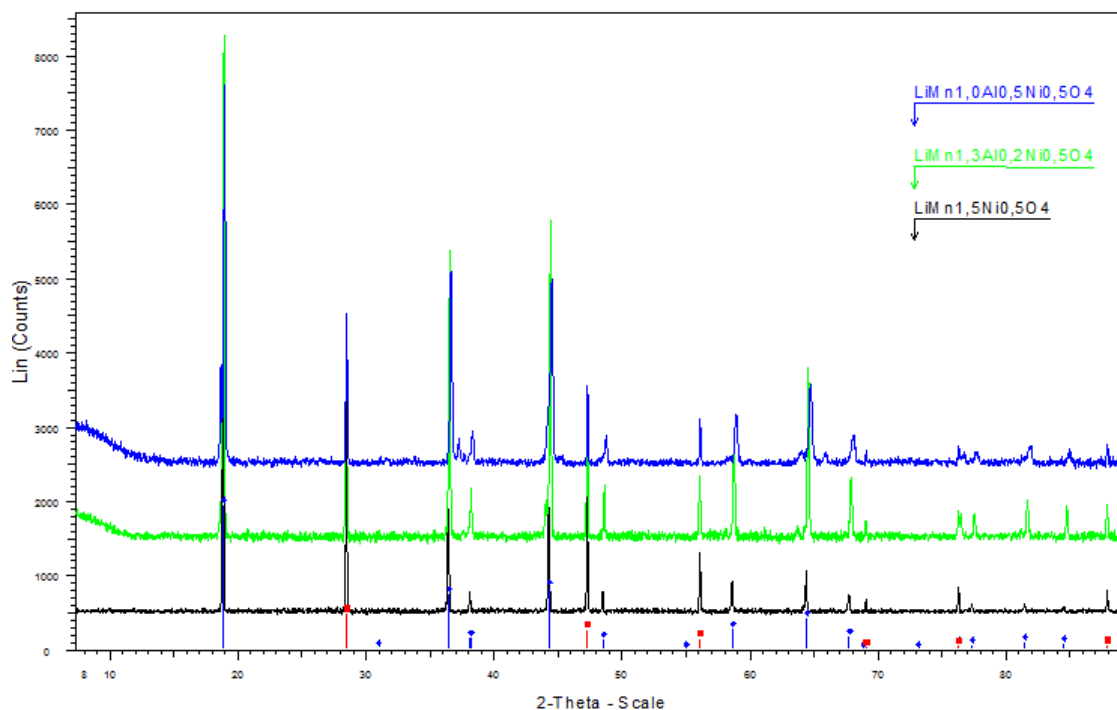


Figur 5.5, EDS-analyse av $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$. Det vises at prøvene inneholder Mn, Ni og O i tillegg til C og Al, som kommer fra prøveholderen og karbontapen. Bildet viser fordeling av atomene i prøven, mens spekteret viser EDS-toppene. Dessverre er både Mn og C representert ved rødt, noe det ikke er mulig å gjøre noe med.

$\text{LiMn}_{1,5-x}\text{Al}_x\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$

Figur 5.6 viser XRD-diffraktogram for pulverne med aluminiumssubstituering. Prøvene innehar $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ -strukturen. Det er endringer i intensiteten av toppene og dette skyldes mest sannsynlig endring i kationordning. Det observeres også Li_xNiO_2 -fase i materialet med mest aluminium.

5 Resultater



Figur 5.6, XRD-diffraktogram av $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.3}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1.0}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. De har alle har ønsket struktur, men $\text{LiMn}_{1.0}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ viser Li_xNiO_2 -fase.

5.1.2 Enhetscelleparametere

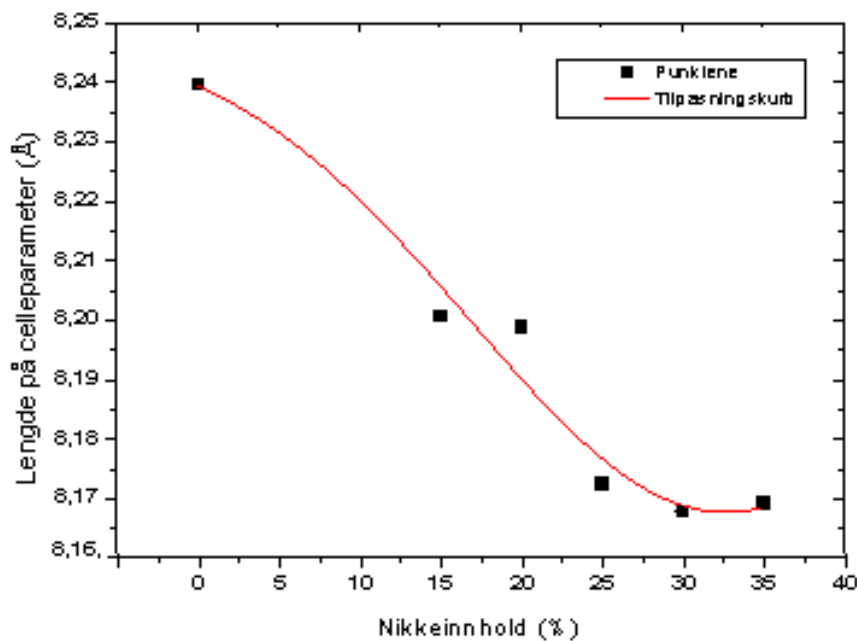
XRD-dataene ble analysert av TOPAS ved Rietveld-analyse. Dette ga approksimasjoner for celleparametere for de ulike prøvene. For serien $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ er celleparametere oppgitt i Tabell 5.1. Da enhetcellen er kubisk oppgis bare a-verdiene. Verdiene er presentert grafisk i Figur 5.7. Her er også en referanseverdi for LiMn_2O_4 tatt med. Data for LiMn_2O_4 er hentet i Pearson database som igjen har hentet strukturen fra Masquelier[53]. Det viser seg at cellen minsker ved tilførsel av Ni på Mn-plass.

For både Figur 5.7 og Figur 5.8 er det ikke tatt med usikkerhet. Dette er fordi usikkerheten er på mindre enn 0,0004 Å. Dette er en såpass lav verdi at det ikke er hensiktsmessig å vise den i figurene.

Materiale Lengde a (Å)

LiMn _{1,3} Ni _{0,7} O ₄	8,167
LiMn _{1,4} Ni _{0,6} O ₄	8,168
LiMn _{1,5} Ni _{0,5} O ₄	8,173
LiMn _{1,6} Ni _{0,4} O ₄	8,199
LiMn _{1,7} Ni _{0,3} O ₄	8,201

Tabell 5.1 Denne tabellen viser forskjellen i størrelse mellom de ulike stoffene i serien Li(Mn,Ni)₂O₄.



Figur 5.7 Her presenteres celleparametere fra Tabell 5.1 grafisk.

Ved å se på Figur 5.7 ser det ut som det er et metningsplatå mellom 0,5 og 0,6 mol Ni per formelenhet. Et metningsnivå vil forklare hvorfor det er Li_xNiO₂-faser i prøven. Det kan derfor være at det ikke er mulig å syntetisere faserene pulver av de nikkellrike materialene.

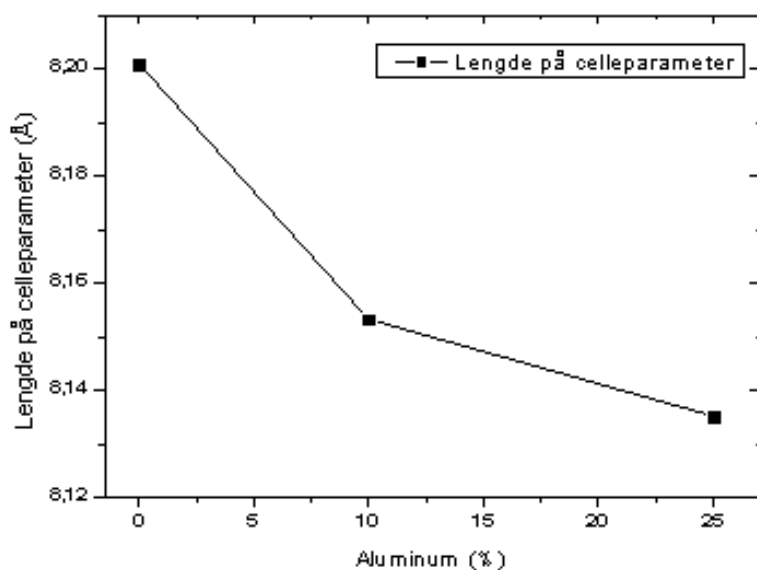
Topas-analyser av røntgendataene for de aluminiumsubstituerte prøvene er behandlet på samme måte og resultatene vises i Tabell 5.2 og Figur 5.8. Som med økende andel Ni-ioner synker også enhetscelleparameteren ved høyere andel Al-ioner. Siden Al³⁺ er beregnet til å ta

5 Resultater

Mn⁴⁺-plass vil det være en forandring i strukturen. Ved ioner med 3+ i stedet for 4+ vil det bli defekter. Siden LiMn_{1,0}Al_{0,5}Ni_{0,5}O₄-viser en Li_xNiO₂-fase, kan det være at noen Al-ioner har tatt Ni-plass. Dette vil føre til lavere defektrate. En annen mulighet for å få mindre defekter ved å legge inn aluminium er at nikkell ikke lenger bare er Ni²⁺, men også finnes i Ni³⁺. Det er uansett stor mulighet for oksygen vakanser i denne strukturen.

Materiale	Lengde a (Å)	Volum (Å ³)
LiMn _{1,5} Ni _{0,5} O ₄	8,17	545,90
LiMn _{1,3} Al _{0,2} Ni _{0,5} O ₄	8,15	541,99
LiMn _{1,0} Al _{0,5} Ni _{0,5} O ₄	8,14	538,39

Tabell 5.2, viser endring i celleparametere for Li(Mn,Ni)₂O₄ med ulik substitusjon av aluminium.

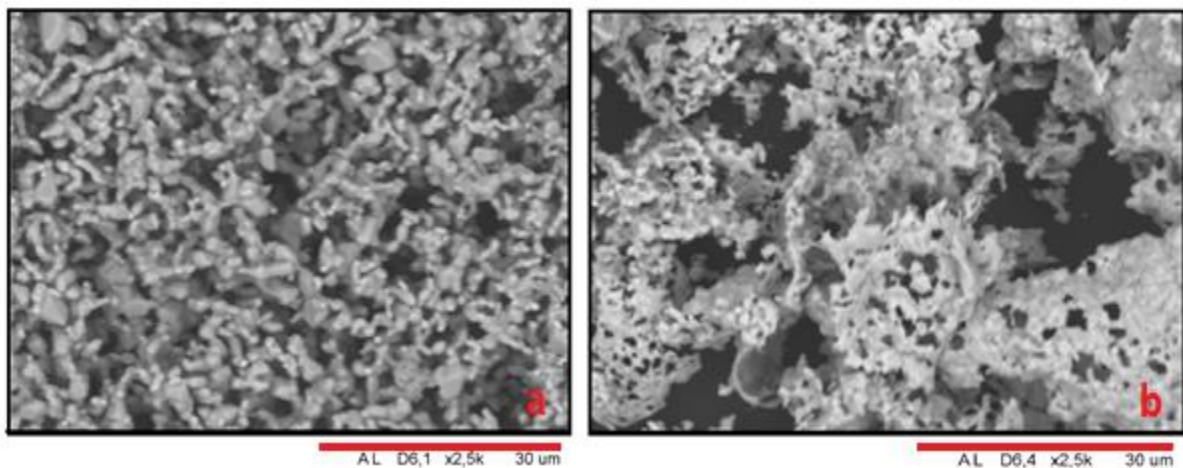


Figur 5.8 Grafisk fremvisning av celledataene fra Tabell 5.2.

Figur 5.8 viser at det er synkende celleparametere ved høyere Al-substitusjoner. Det er en tilnærmet liner trend og følger dermed Vegards lov.

5.1.3 Partikkelstørrelse og morfologi

SEM-bildene av $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$, Figur 5.9, viser morfologien til materialene. Bildet (a) viser $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ som små partikler festet sammen i staver, bilde (b) derimot viser at $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$ har koblet disse sammen i sjikt. Da instrumentet ikke gir klare bilder ved høyere oppløsning er det vanskelig å si noe om partikkeformen for de små partiklene.



Figur 5.9 (a) viser $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ og (b) viser $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$.

Ut ifra bildene kan det se ut som om materialet i bilde (b) har større overflate på partiklene. Sjiktet ser ut til å være tynt, mens stavene ikke ser ut til å være like smale. Dette er en høyst usikker antagelse.

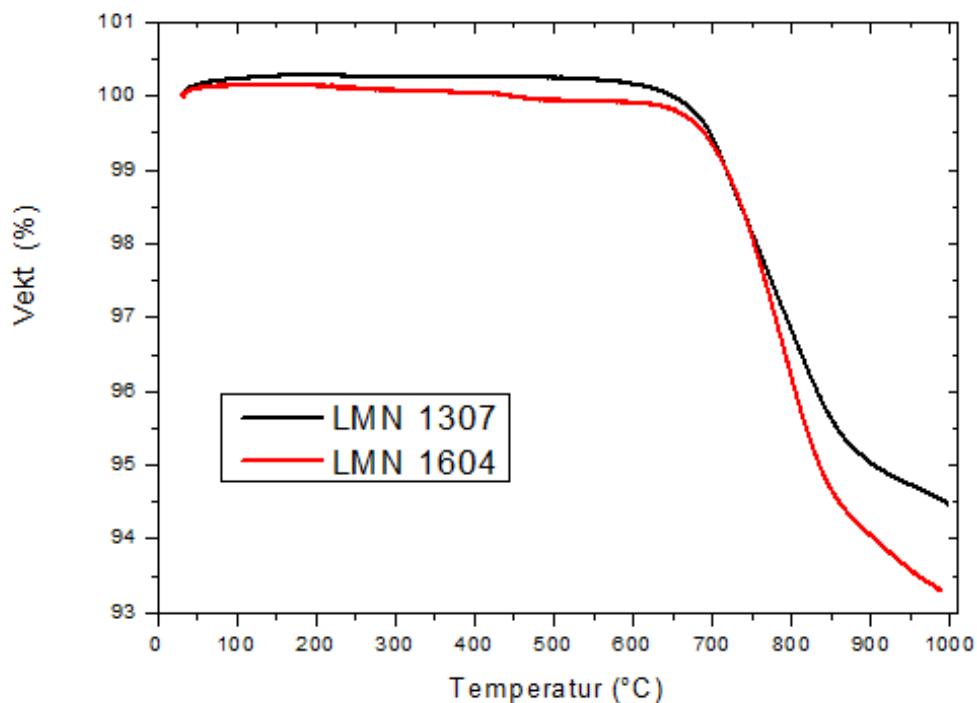
5.1.4 Termogravimetrisk analyse

For at et batteri skal være stabilt må alle komponentene i batteriet også være stabile. For å undersøke den termiske stabiliteten på materialene ble det utført TG-analyse. Det var planlagt å gjøre analyse på flere materialer, men instrumentet sluttet å fungere og er fortsatt i ustand.

Det er tatt TG-analyse av to stoffer, $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$, resultatet er vist i Figur 5.. Begge materialene holder seg ganske stabile frem til en tydelig endring i masse ved ca. 700 °C og det observeres et massetap. Det er en endring i massetapet ved ca. 850 °C. Massetapet mellom disse punktene er på 5-6 %. Li har en vektprosent på ca. 3,8 % for begge prøvene. Det er derfor å anta at massetapet i stor grad er fordampning av litium. Andre

5 Resultater

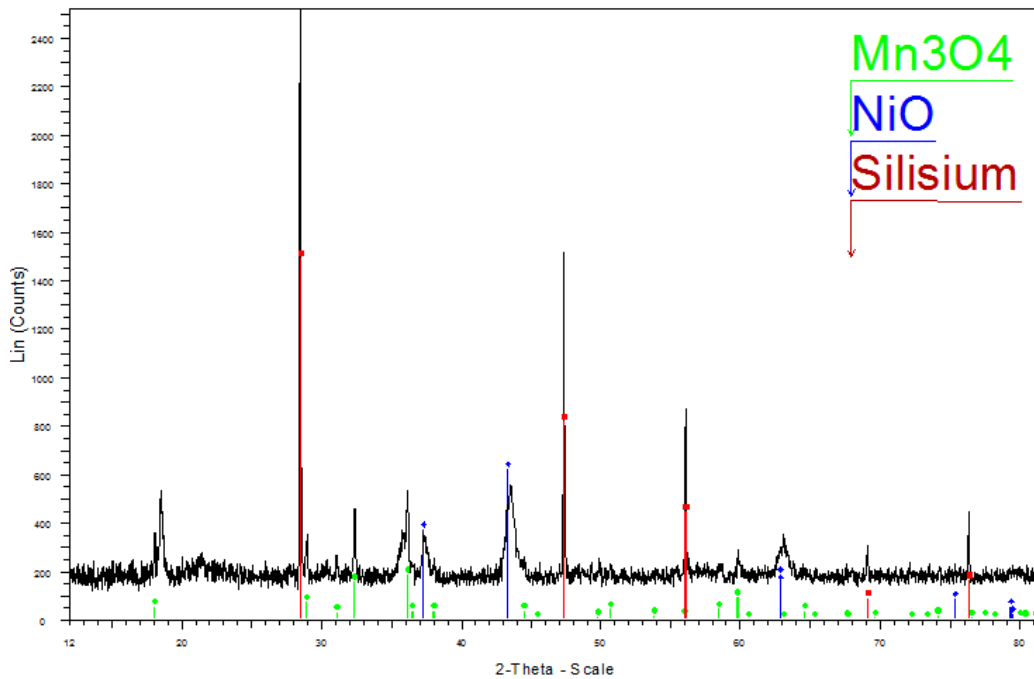
elementer som kan ha forsvunnet er restene av karbon brennes av, eller det kan være tap av oksygen.



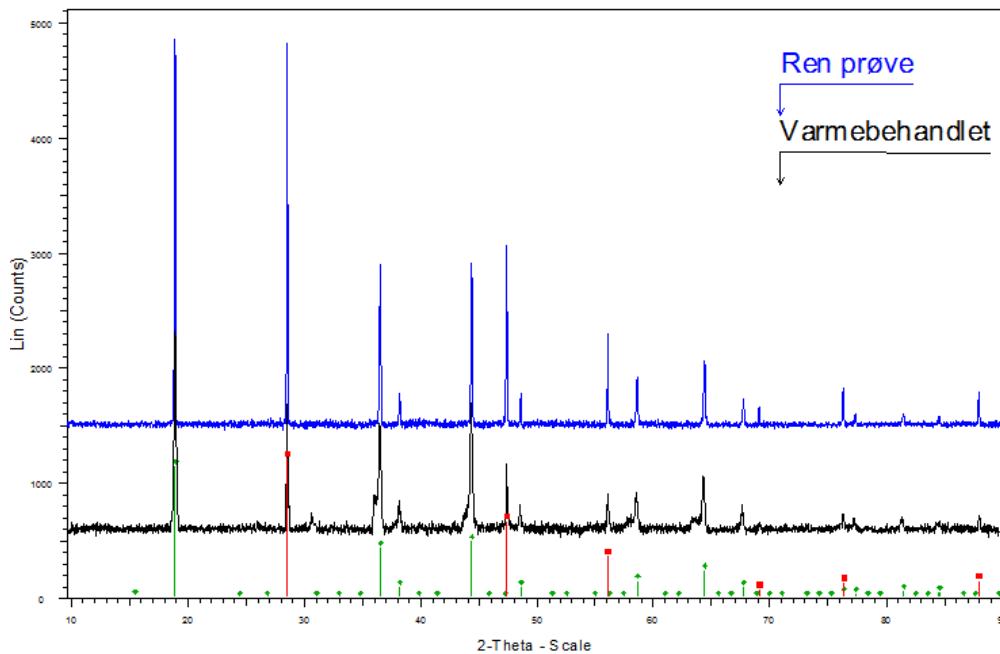
Figur 5.10, graf av Termogravimetrisk analyse for to materialer i serien $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$. Legg merke til knekk i kurven ved ca 700 og 850°C.

For å bekrefte strukturen av materialet ble det gjort XRD-analyse av det ene pulveret fra TG-analysen, Figur 5.11. Diffraktogrammet viser tydelig endring i strukturen Det ikke lenger samme materialet. Diffraktogrammet viser Mn_3O_4 og NiO i tillegg til silisiumstandarden.

Det hadde også vært interessant å se hva som ville skje med massen ved temperaturendringer i oksygenatmosfære, men fordi TG-en ikke fungerer ble dette ikke mulig. Det ble derimot varmet opp en del av $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ i Muffle 5 ved en temperatur på 1150 °C over 10 timer. Røntgenresultatet av dette vises i Figur 5.12. Dette diffraktogrammet viser at strukturen er veldig lik den opprinnelige strukturen, men med spor av $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ og Li_2CO_3 . Av dette antas det at det også for denne behandlingen dannes en oksygenfattigfase ved høye temperaturer, men at strukturen tar til seg oksygen igjen slik som bant annet nevnt av Zhong et.al[44]. I tillegg kan det nevnes at LiCO_3 -formasjonen kan tyde på at det er karbon i pulveret som antatt.



Figur 5.11 XRD-diffraktogram av $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$. Stoffet er ikke lenger $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$ fase, men passer bedre til Mn_3O_4 og NiO .



Figur 5.12 viser XRD-diffraktogrammer av $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ før og etter varmebehandling. De røde toppene er silisiumstandarden mens de grønne er $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Den varmebehandlede prøven er i hovedsak lik den rene prøven, men viser også tegn på Li_2CO_3 og varianter av LiMn_2O_4 .

5.1.5 Batteriegenskaper

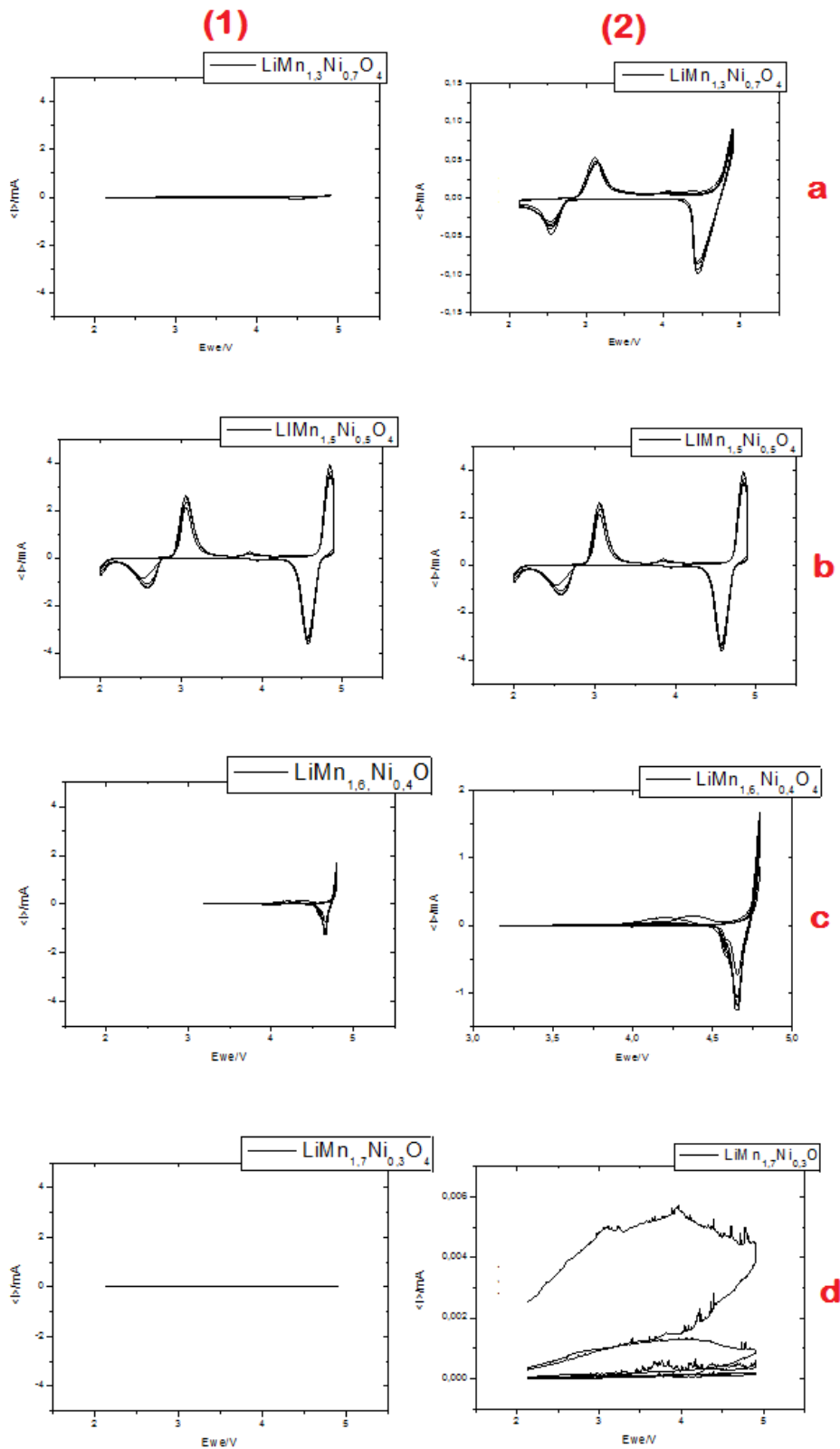
Batteriegenskapene til $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -materialene ble karakterisert ved hjelp av CV-testing, cellesykeltesting og en analyse over sykelstabilitet. Batteriene testet har katodetape laget med acetone for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ og de manganrike materialene. For de nikkelerike batteriene er katodetapen laget med NMP som løsemiddel med mindre annet er sagt.

Syklisk voltametri

CV-kurvene for alle materialene i hovedserien utenom $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ er vist i Figur 5.13. I kolonnen merker (1) er alle x- og y-aksene like, for kolonne (2) er aksene endret slik at man bedre kan se formen på kurvene. For $\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ er CV-kurven vist i Figur 5.14 sammen med $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$.

Av Figur 5.13 sees det at det er forskjell i strømstyrken gitt av batteriene i voltaqrammene. Denne forskjellen ble større av å beregne per gram. Voltaqrammet for $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$ er ikke vellykket og vil derfor ikke diskuteres videre. For $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ er voltaqrammet kun over verdiene 3,2 V til 4,7 V. For de tre øverste voltaqrammene er det en reaksjon ved ca. 4,5 V. Denne reaksjonen er overgangen tilhørende $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$. Det er også en liten reaksjon ved ca. 4 V, som viser overgangen for $\text{Mn}^{3+/4+}$. Den siste reaksjonen som er vist på de to øverste voltaqrammene er overgangen $\text{Mn}^{2+/3+}$.

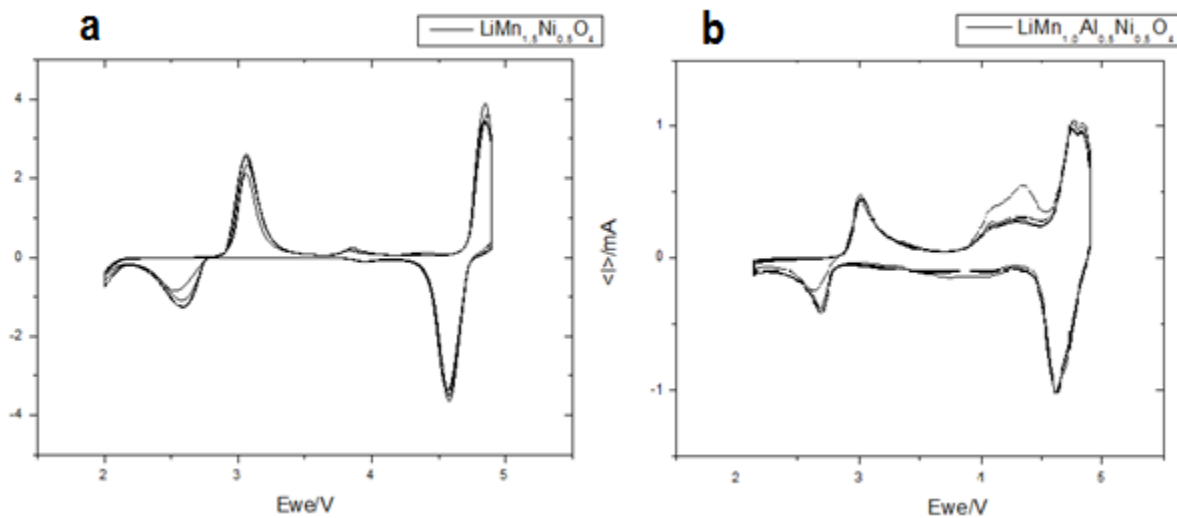
De fleste reaksjonene på denne figuren ser ut til å være stabile siden de ligger på samme plass over flere syklinger. Første sykling skiller seg litt ut for de øverste voltaqrammene. For $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ ser det ut som om det er en ustabilitet i syklingene ved 4 V. For $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ er utladningskurven ved 4,5 V ikke symmetrisk. Dette gjelder også utladningskurven for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Dette kan bety at det er en treghet i reaksjonen. Det er i så tilfelle ikke bare interkalering, men også diffusjon som driver transporten av ioner.



Figur 5.13, viser CV-kurver for (a) $\text{LiMn}_{1.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_4$, (b) $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$, (c) $\text{LiMn}_{1.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_4$ og (d) $\text{LiMn}_{1.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_4$. I kolonne (1) er alle kurvene vist med samme skala på aksene. Dette for å vise forskjellene. For kolonne (2) er aksene skalerst slik at det er synlig hvor reaksjonene skjer. For $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$ var det dessverre ingen batterier som ikke ble stoppet av instrumentet

5 Resultater

For $\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ viser voltaagrammet en annen kjemi enn materialene uten Al-substitusjon. Det er reaksjoner på de samme stedene, men utseende og oppførsel er ulik. Reaksjonen ved oppladning av $\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ viser en dobbel topp ved 4,5 volt. Dette ser ut som en differensiering mellom $\text{Ni}^{2+/3+}$ og $\text{Ni}^{3+/4+}$ -overgangene. Det er også en mye større reaksjon ved 4 V som gir et vesentlig bidrag fra $\text{Mn}^{3+/4+}$ -overgangen.



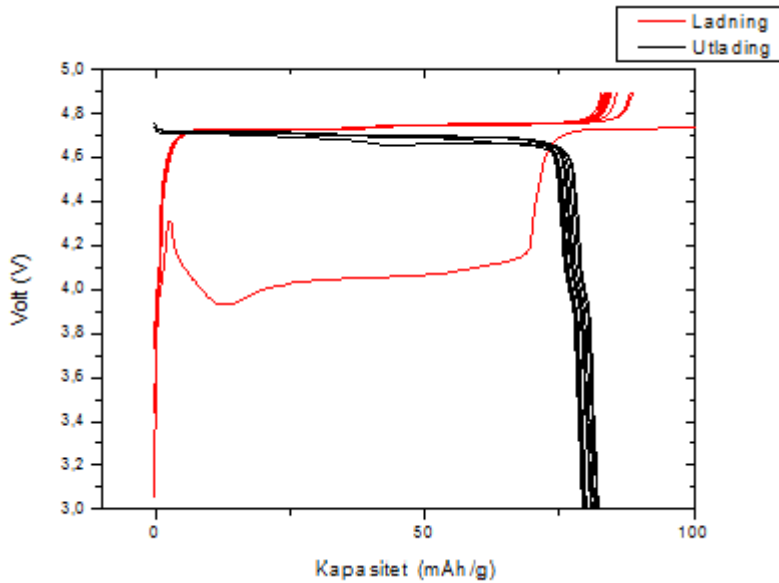
Figur 5.14, viser CV-kurver for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Legg merke til at y-aksen ikke er lik på disse figurene.

For både oppladning og utladning er det tegn på diffusjon ved 3 V reaksjonen. Dette betyr mest sannsynlig at det er diffusjon av litium ved denne spenningsverdien.

Cellesykeltesting

Cellesyklene er tatt ved 0,01 mAh og 0,05 mAh. Siden katodene hadde forskjellig masse er dermed C-verdiene ulike. Derfor blir ikke kapasiteten diskutert for dette materialet.

For $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ er både utladning- og ladekurven for et av batteriene ved 0,1 mAh vist i Figur 5.15. Denne viser et batteri med kapasitet på litt under 80 mAh/g. Den første ladekurven viser en avvikende kurve. Det er normalt og kan vise at det dannes SEI-lag. Formen på utladningskurven viser at dette med stor sannsynlighet er en ordnet struktur, sammenlign med Figur 3.5. Platået på 4,7 volt viser at det er $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$ -overganger i batteriet. Litt før 50 mAh/g er det en liten endring i platået. Sannsynligvis gir dette skille mellom $\text{Ni}^{2+/3+}$ og $\text{Ni}^{3+/4+}$ -overganger. Den lille knekken ved ca. 4 V gir $\text{Mn}^{3+/4+}$ -overgangen. Denne ses både på utladning og oppladningskurven.



Figur 5.15, viser cylesykeltesting av en katode med LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ ved en strømstyrke på 0,1 mAh. Første ladekurven avviker merkbart.

Figur 5.16 viser utladningskurvene for alle materialene i Li(Mn,Ni)₂O₄-serien. De nikkerike fasene er batterier med katodetape laget med NMP-løsemiddel. Celletest for LiMn_{1,3}Ni_{0,7}O₄ med katodetape laget med aceton som løsemiddel er illustrert i Figur 5.18. Denne figuren viser tydelig tegn på å være et batteri med indre kortslutninger[20].

Grafene i Figur 5.16 viser utladningskurver ved 0,1 mAh for (a) de manganrike materiene, (b) de nikkerike materialene, (c) materialene med aluminiumssubstitusjon og (d) en oversikt over alle utladningskurvene. For alle bildene er LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ brukt som referanse.

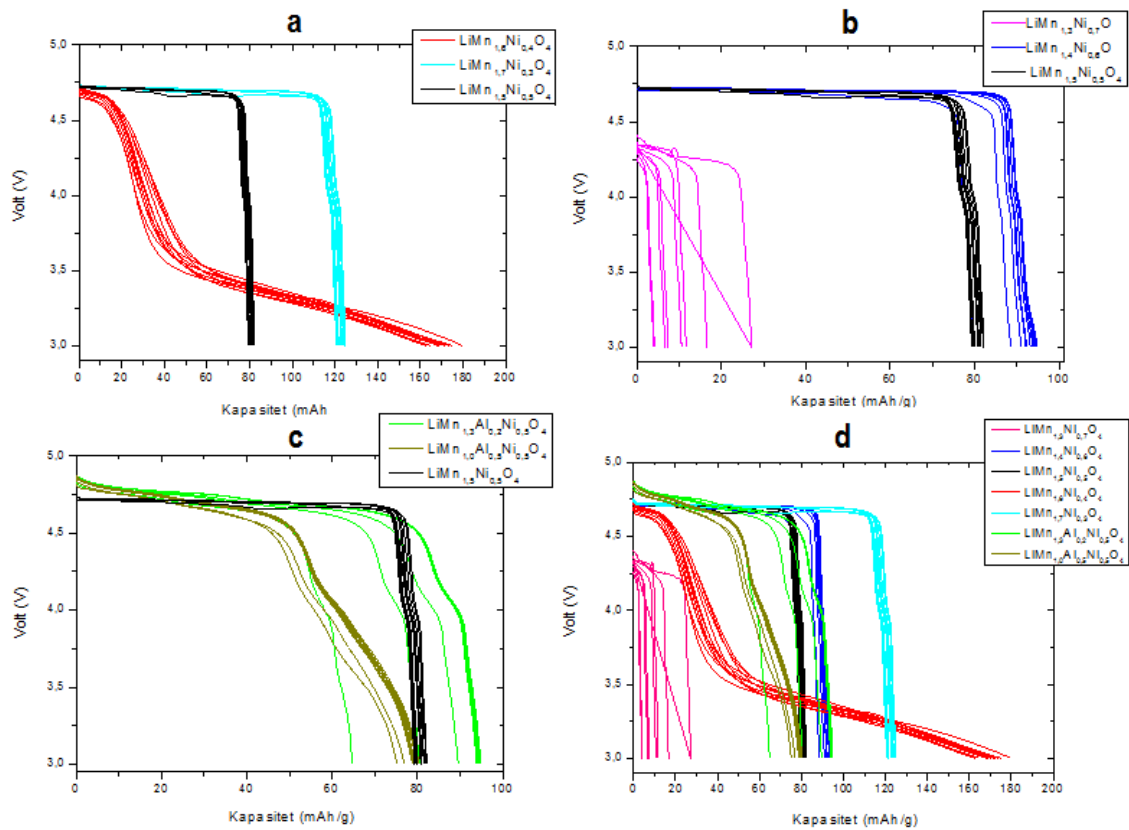
Bilde (a) viser at LiMn_{1,7}Ni_{0,3}O₄ minner om LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄. Forskjellen ligger i kapasiteten som er høyere for LiMn_{1,7}Ni_{0,3}O₄. Dette tyder på at det er de samme reaksjonene som skjer for LiMn_{1,7}Ni_{0,3}O₄ som for LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄. Den største forskjellen sett bort i fra kapasiteten er bredden på området syklene går over. For LiMn_{1,6}Ni_{0,4}O₄ er det en helt annen kurve. Her mangler plataet ved 4,7 V som tyder på at det ikke er noe stort bidrag fra Ni-overgangen, Det er heller ikke et nivå ved Mn^{3+/4+}-overgangen. I motsetning til de andre kurvene ser det ut som om det er en faststoff løsnings reaksjon gjennom hele syklene. Det ser ut som om det ikke er noen klare energirområder som gir reaksjon. Annet enn at kurven flater ut ved 3,5 V. Det kan virke som at batterimaterialet er amorft. Selv om sluttkapasiteten er høyere enn for de andre batteriene er effekten lavere av en slik kurve.

5 Resultater

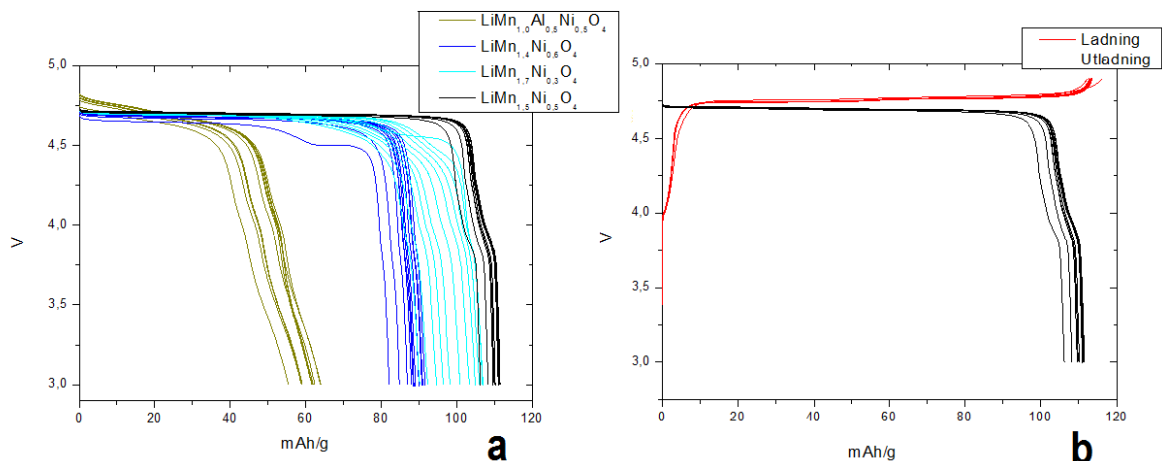
Bilde (b) viser de nikkelrike batteriene. $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ viser ikke en god cellesykelkurve. Dette var det eneste batteriet av dette materialet som viste en sykel. Batteriet viser en lavere colombisk spenning enn ventet og hverken kapasitet eller stabiliteten på utladningskurven er god. Det antas derfor at det er noe galt med batteriet. For $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ er celleutladningskurven ganske lik $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Den har ett litt høyere potensiale ut hele Ni-plataet, og en liten antydning til knekk ved 3,4 V i tillegg til knekken ved 4 V. Første utlading viser lavere kapasitet enn de andre utladningene i syklen. Dette tyder på at materialet har en ordnet struktur, strukturen vil ikke være akkurat P4_332 da denne strukturen krever at forholdet Ni:Mn er 1:3.

Bilde (c) viser materialene med aluminiums substitusjon. Disse skiller seg fra $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ -kurven. For det første starter utladningen ved en høyere spenning som kan tyde på at batteriet har høyere potensiale. Plataene er ikke like flate som for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, det kan tyde på at det er en faststoff løsnings reaksjon og ikke en faseovergang i disse batteriene. Begge batteriene har også en mye tydeligere knekk ved 4 V som gir at disse batteriene har Fd3m struktur. Alt dette gir at det er en bredere redokskjemi for disse batteriene. Det er ikke så spesifikke energinivåer som skal til for å få transport av Li-ioner. Batteriet med $\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ har 3 sykler ved tydelig lavere kapasitet før resten samles ved ca. 95 mAh/g. $\text{LiMn}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ viser en slakere graf som kan tyde på enda flere tillatte energinivåer..

For batteriene som hadde vellykkede sykler ved 0,5 mAh er utladningskurvene samlet i Figur 5.17 (a). Dette gjelder batteriene $\text{LiMn}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. For $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ lade- og utladningssyklene vist i Figur 5.17(b). For $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ viser batteriet ganske lik oppførsel som for 0,1 mAh, men kapasiteten ved utlading er ikke like samlet som for 0,1 mAh, kapasitet er høyere og det er en litt tydeligere knekk ved 4 V. For de andre materialene er kapasiteten lavere ved 0,5 mAh enn ved 0,1 mAh. Alle batteriene har en spredning på kapasiteten ved 3 V. $\text{LiMn}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ viser en annen kurve ved denne syklingen, der er ikke veldig tydelig knekk for lavere volt enn 4,5 V.

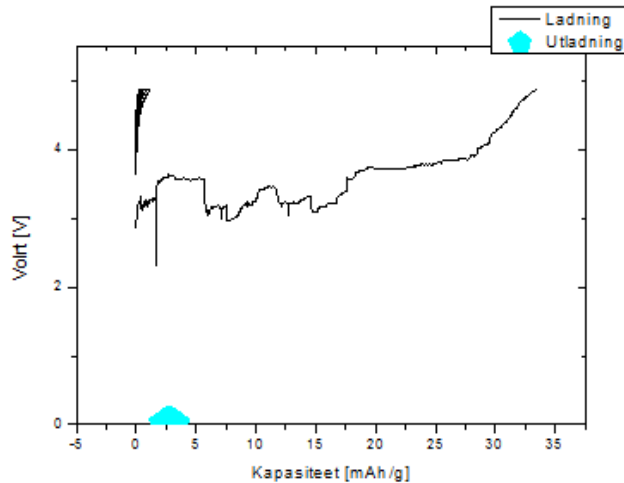


Figur 5.16, viser utladningskurvene for serien Li(Mn,Ni)₂O₄. LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ er med på alle figurene som sorte kurver for innbyrdes referanse. Bilde (a) sammenligner med de manganrike katodene, bilde (b) viser de nikkeliike katodene og bilde (c) viser kurvene for aluminiumsmaterialene. Bilde (d) viser alle grafene.



Figur 5.17, (a) viser utladningskurve ved en strømstyrke på 0,5 mA/h. (b) viser ladning og utladningskurve for LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ ved en strømstyrke på 0,5 mA/h.

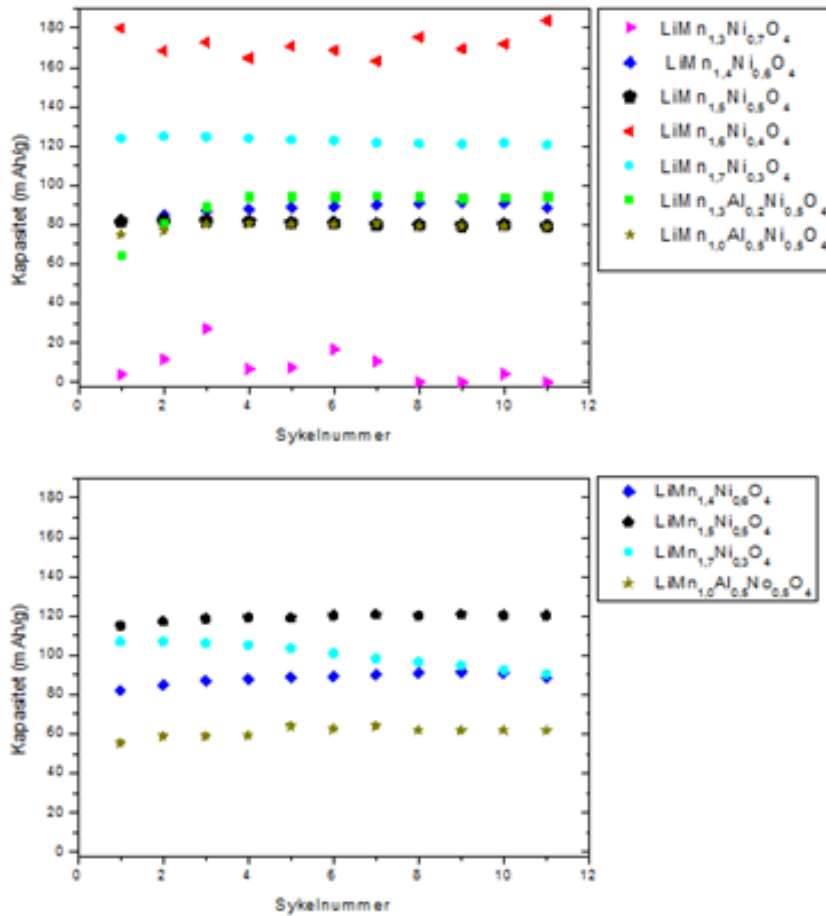
5 Resultater



Figur 5.18, viser cellesykelkurve for $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ fra katodetapen laget med acetone som løsemiddel. Utladningen er skalert opp for at det skal være mulig å se den i plottet.

Sykelstabilitet

For å få et bedre inntrykk av hvor stabil kapasiteten for batteriene er det laget et plott av kapasitet mot sykel, Figur 5.19. For batteriene testet ved 0,1 mAh er det tydelig at $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ har ustabile sykler. $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ har stabile sykler, mens $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ har sykler som først stiger og fra 3-4 sykel virker stabil. For batteriene testet ved 0,5 mAh er det ingen av batteriene som er helt stabile. $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$ har synkende stabilitet mens de andre har stigende kapasitet.



Figur 5.19 viser kapasiteten ved 3 V over 11 syklers for batteriene i $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -serien. $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ er serien.

5.2 LiFePO₄-systemet

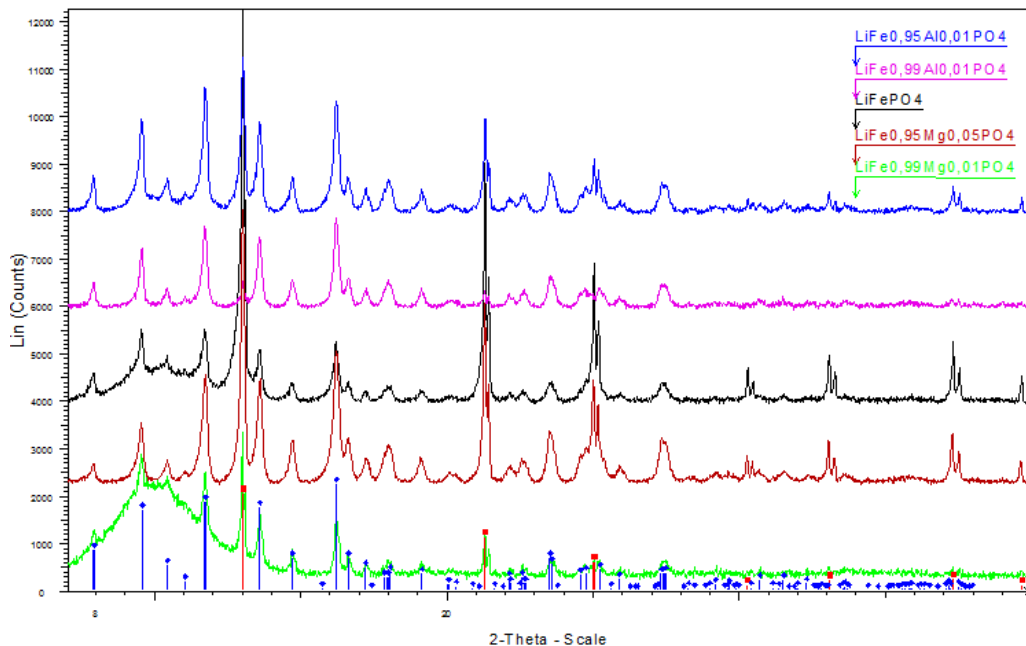
5.2.1 Faserenhet

Målet med syntesen var å lage faserene LiFePO_4 og $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ -prøver. XRD-analyse av alle prøver var derfor sentralt, Figur 5.20 og Figur 5.21. Resultatene for ren LiFePO_4 sammen med $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ hvor M er Al og Mg er vist i Figur 5.20 mens Figur 5.21 viser diffraktogrammene av LiFePO_4 sammen med $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ hvor M er Ni og Co. Inndelingen er gjort fordi Al og Mg er inaktive elementer i strukturen, mens Co og Ni vil kunne være deltagende i batterikjemien. Grunnet en feil på XRD-instrumentet er alle diffraktogrammene med $M=0,01$ gjort på lavere akselerasjonsspenning enn normalt. Dette er grunnen til den lave intensiteten. Faserenheten er også bekreftet ved hjelp av TOPAS.

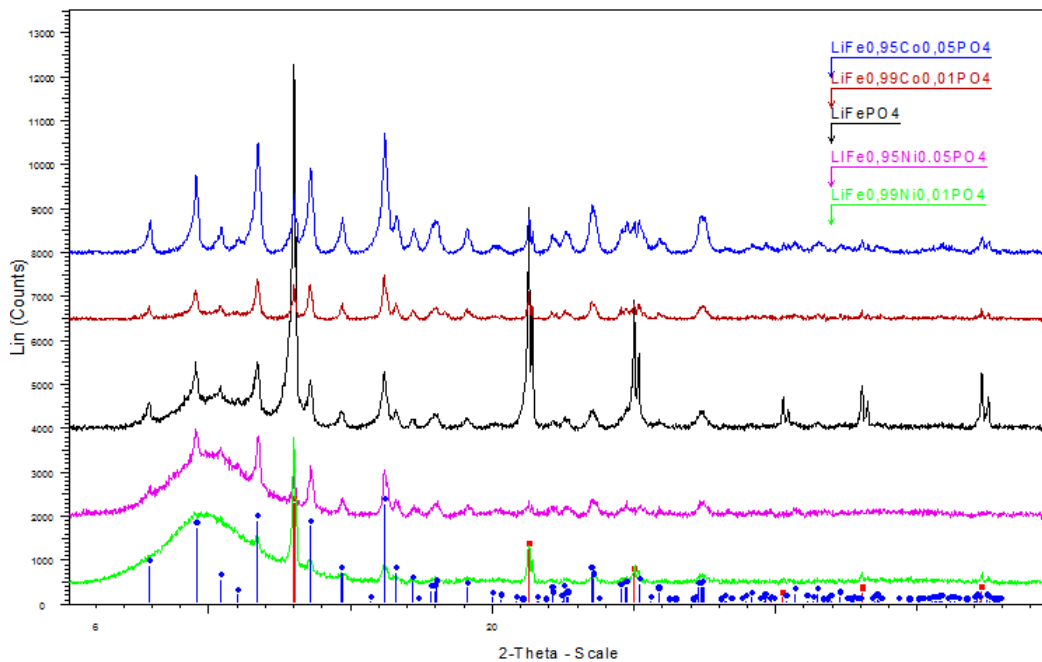
5 Resultater

For de inaktive materialene, Figur 5.20, er materialene i rett struktur. Intensiteten på toppene varierer, og det skyldes flere faktorer. Den første og mest fremtredende er akselerasjonsspenningen, men det er også faktorer som kationordning og bakgrunnsstøy. Bakgrunnsstøyen er for materialene i Figur 5.20 mest fremtredende for materialet med 1 % Mg og for pulveret uten substitusjoner. Denne bakgrunnsstøyen kan skyldes dårlig krystallinitet.

For de aktive materialene, Figur 5.21 bekrefter også diffraktogrammet at pulverne har ønsket struktur. Også her er det faktorer som krystallinitet og kationordning som utgjør forskjell i diffraksjonstoppene. For de aktive materialene er det pulverne med Ni-substitusjoner som har størst bakgrunnsstøy og dermed størst tegn på å ikke være krystallinsk.



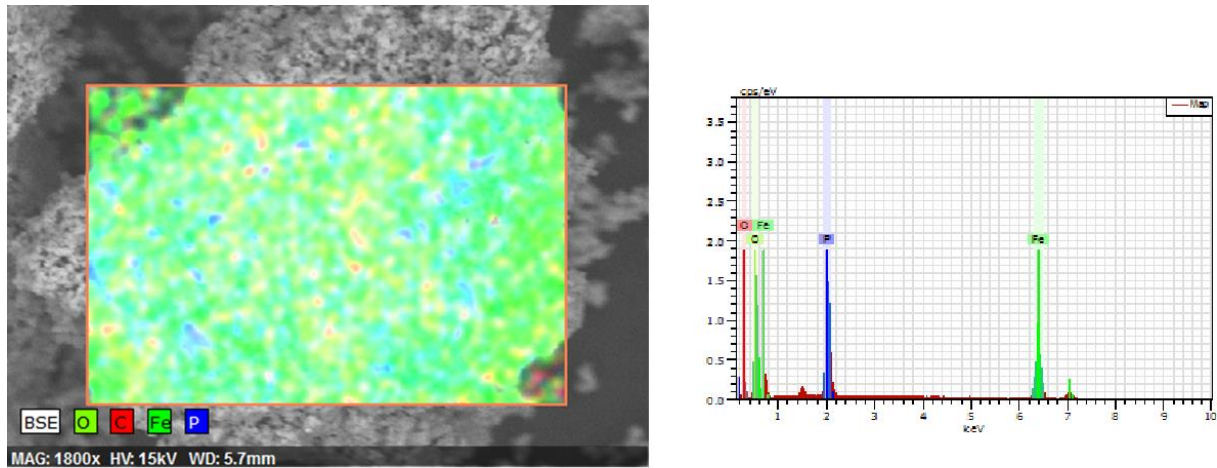
Figur 5.20 viser diffraktogrammene for LiFePO_4 med substituert Al og Mg på Fe-plass. Silisiumtoppene er markert ved røde streken.



Figur 5.21 viser diffraktogrammene for LiFePO₄ med substituering av Ni og Co på Fe- Silisiumtoppene er markert med røde streker. LiFePO₄-strukturen er markert med blå streker.

Homogeniteten til prøvene med tanke på element fordeling ble analysert med EDS. Figur 5.22 viser EDS av en prøve av LiFePO₄ pulver. Denne viser at det ser ut til å være homogen fordeling av atomene. Oversikt over fordelingen element for element finnes i Vedlegg . Det røde området nederst til høyre viser oppsamling av karbon. Dette er mest sannsynlig fra karbontapen. Spektret viser i tillegg til de ønskede elementene karbon og aluminium, dette stammer fra prøveholderen og karbontapen.

5 Resultater



Figur 5.22 EDS-analyse av LiFePO₄. Det bildet og diffraktogrammet viser tilnærmet homogen fordeling av partiklene. EDS-diffraktogrammet viser i tillegg topper av karbon og aluminium. Toppene av aluminium skyldes prøveholderen, mens karbonet kan komme både fra karbontapen og eventuelle rester i pulveret.

5.2.2 Partikkelstørrelse og enhetscelleparametere

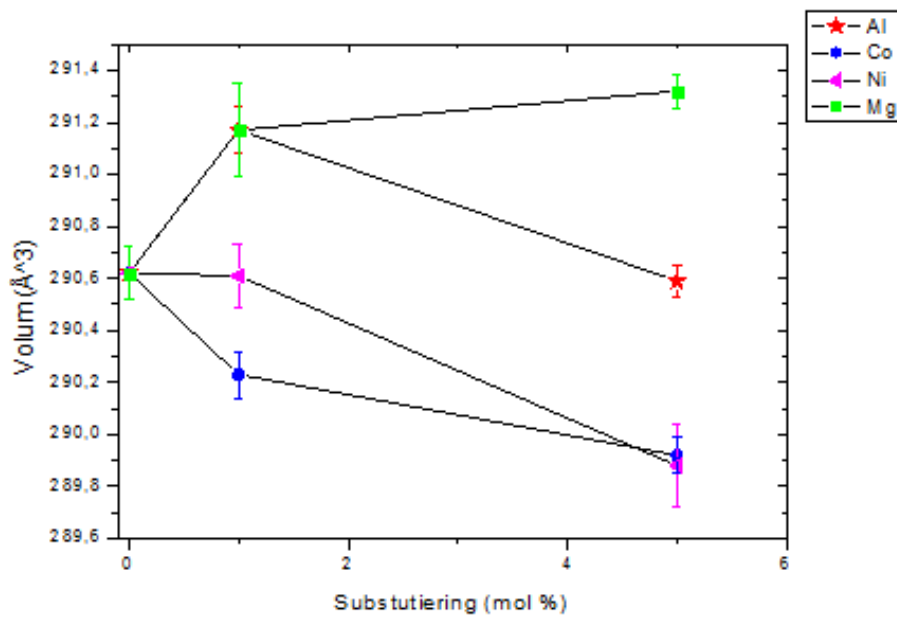
TOPAS ble benyttet til å bestemme størrelse på partiklene og størrelse på enhetscellene, Partikkelstørrelsen er beregnet ved hjelp av Rietveld-raffinering. Størrelsene fra Tabell 5.3 viser at alle prøvene er under 70 nm. Det er stor usikkerhet ved beregningen av størrelsen fordi Rietveld-raffinering bruker Scherrer-ligningen som grunnlag i sin raffinering. Scherrer-ligningen tar utgangspunkt i at partiklene er sfæriske som i seg selv er en grov tilnærming. Scherrer-ligningen har en øvre grense på 1-2 μm , og 70 nm er godt innenfor denne grensen så det er trygt å anta at det er snakk om små partikler.

Verdiene på arealet av enhetscelleparameterne fra Tabell 5.3 er vist grafisk i Figur 5.23.

Materiale	Lengde a (Å)	Lengde b (Å)	Lengde c (Å)	Volum (Å ³)	Partikkel- størrelse (nm)
LiFePO ₄	10,32	6,00	4,69	290,6	47,5
LiFe _{0,95} Al _{0,05} PO ₄	10,32	6,00	4,69	290,6	50,0
LiFe _{0,99} Al _{0,01} PO ₄	10,32	6,01	4,69	291,2	51,3
LiFe _{0,95} Mg _{0,05} PO ₄	10,32	6,00	4,70	291,27	36,9
LiFe _{0,99} Mg _{0,01} PO ₄	10,32	6,01	4,69	291,3	26,1
LiFe _{0,95} Co _{0,05} PO ₄	10,31	6,00	4,69	289,9	40,4
LiFe _{0,99} Co _{0,01} PO ₄	10,32	6,00	4,69	290,2	69,7
LiFe _{0,95} Ni _{0,05} PO ₄	10,31	6,00	4,69	289,9	46,8
LiFe _{0,99} Ni _{0,01} PO ₄	10,33	6,01	4,70	290,6	56,0

Tabell 5.3 viser enhetscelleparameterne og partikkelstørrelse for materialene i serien LiFePO₄

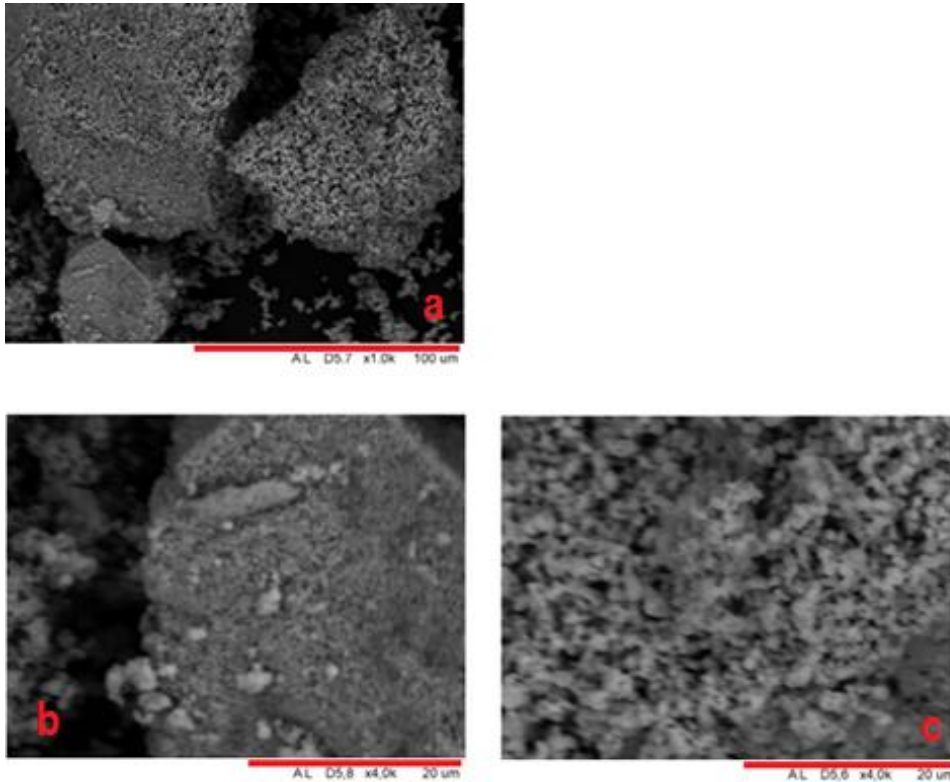
5 Resultater



Figur 5.23 viser endring i volum basert på dataene fra Topas. De inaktive substitusjonene øker cellevolumet, mens de aktive substitusjonene senker volumet.

Figuren at materialene med Co- og Ni-substituering får mindre enhetsceller ved høyere substitusjoner, mens Mg-substituering gir en økning i celleparameterne. For Al-substitueringen er det ikke noen klar trend. Siden Co og Ni har lavere Shannon radii enn Fe er dette forventet. Mg har også lavere Shannon radii, men er også kjent for å sette seg på Li-plass og vil da gi høyere enhetscelleparameterne[54].

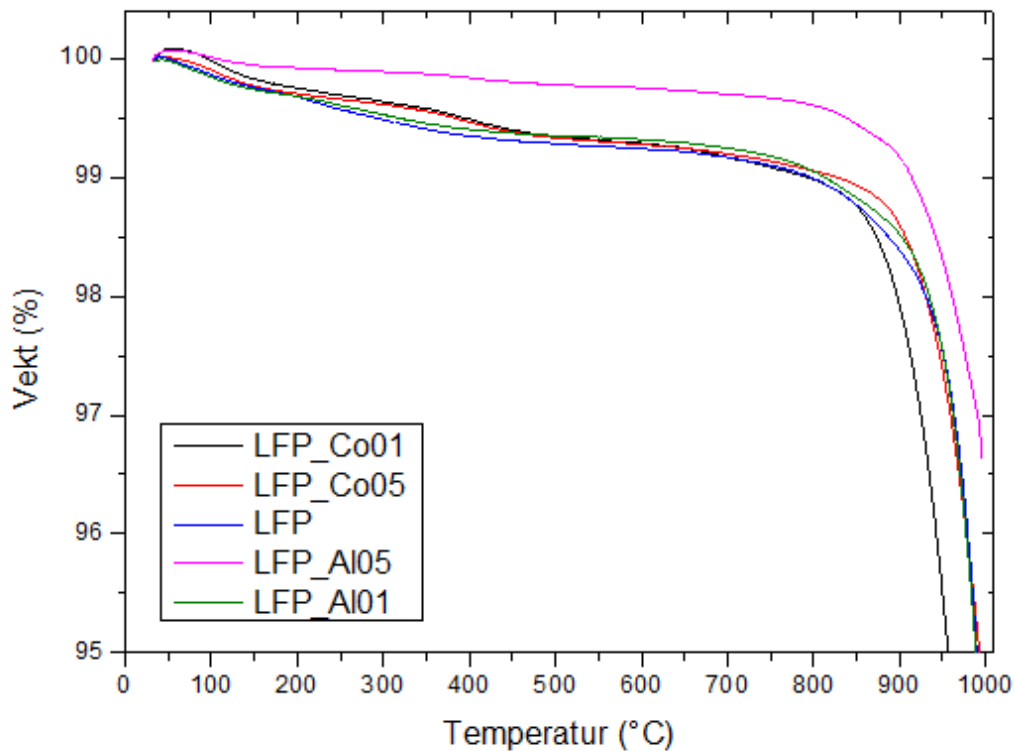
Det ble også tatt SEM-bilder av LiFePO_4 , Figur 5.24. Der vises det at partiklene består av klustre av mindre partikler.



Figur 5.24 SEM-bilder som viser form og størrelse på LiFePO₄ partikler. Disse er tatt med BSE-detektor. De to nederste bildene viser henholdsvis en glatt og en ru overflate fra partiklene på det øverste bildet.

5.2.3 Termogravimetrisk analyse

For denne serie er det gjort TG-analyse på fem prøver. Det er LiFePO₄, LiFe_{1-x}M_xPO₄ med $M = \text{Al, Co}$. Prøvene er valgt ut blant prøver fra både de aktive og de inaktive substitusjoner.

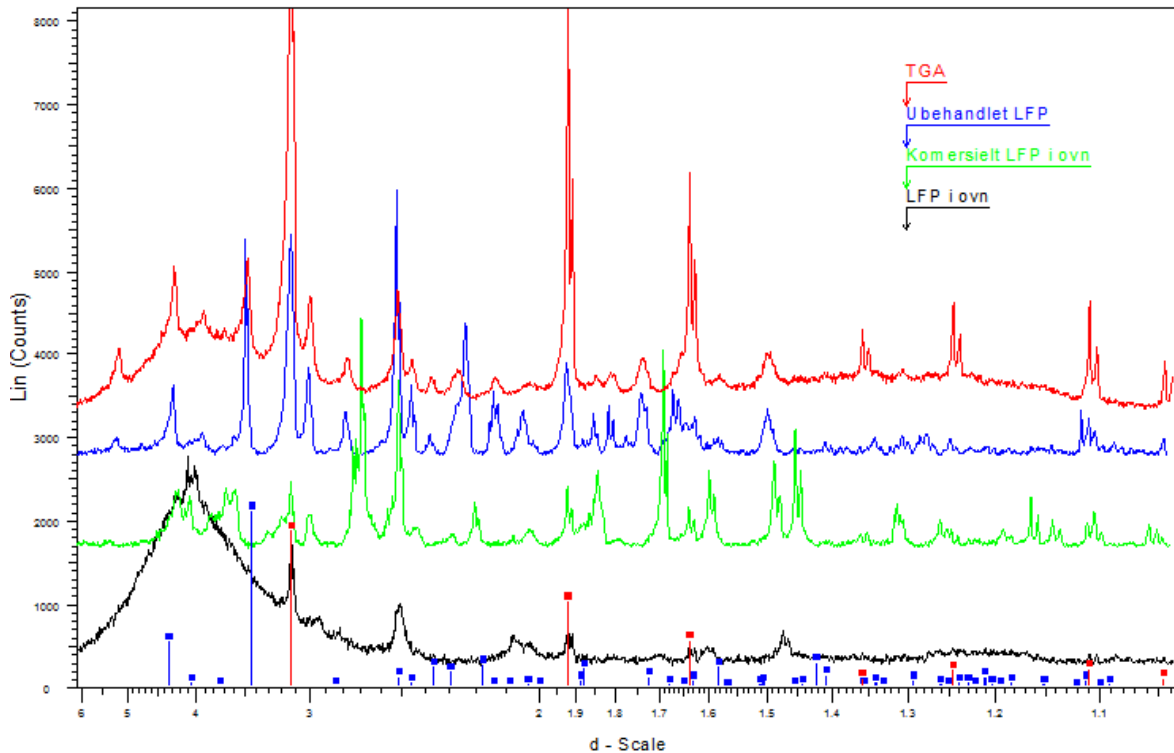


Figur 5.25 TG-graf over LiFePO_4 og begge substitusjonene av Co og Al.

TG-analysene viser lignende oppførsel for alle prøvene. De er noenlunde stabile frem til ca. 800 grader. Der er det en endring i kurven og det er tydelig at det er noe som forsvinner. Mellom 200 og 400 grader er det en liten forskjell mellom de fire materialene som ligger samlet. Denne kurven kan være en begynnende dannelsen av fosfatkjeder. Det er ingen åpenbar grunn til at $\text{LiFe}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{PO}_4$ skal ha en annen kurve enn de andre materialene, men det kan være at det er fordi aluminium er litt mer stabilt og at det skal litt mer til før den reagerer med omgivelse. For TG-analysen er det overaskende at det ikke er noe tegn på at litium forsvinner, men det er andre som rapporterer en lignende oppførsel ved TG-analyse ved inerte betingelser [32, 55].

For å undersøke hva som skjer med materialet i vanlig atmosfære ble det varmet opp pulver i ovn. Dette ble gjort med både laboratoriesyntetisert LiFePO_4 og kommersielt pulver. Begge disse pulverne var smeltet til noe som minnet om mørkt glass etter og vært i ovnen.

XRD-analyse ble gjort på pulver fra TG-analysen og fra pulverne varmet opp i ovn, Figur 5.26.



Figur 5.26 XRD-diffraktogram av LiFePO₄ med de ulike prøvene. Den blå er syntetisert LiFePO₄. Den grønne er kommersielt LiFePO₄ varmet opp til 1150 °C i 10 timer. Den røde viser pulveret etter behandling i TGA og den sorte viser LiFe_{0,95}Co_{0,05}PO₄ med samme ovnsbehandling som den s grønne.

For materialene i diffraktogrammet er det endringer. Det er nesten ingen endring for materialet som har gjennomgått TG-analyse. Det kan tyde på at det var karbon som brant av i TG-analysen

For materialene varmet opp i ovn var det store endringer. Det er ikke lenger LiFePO₄ men lengre kjeder av pyrofosfat. Det er ingen spekter som passer helt, men flere spektre som passer litt.

5.2.4 Batteriegenskaper

Batteriegenskapene til $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -materialene ble karakterisert ved hjelp av CV-testing, cellykeltesting og en analyse over sykelstabilitet

Syklisk voltametri

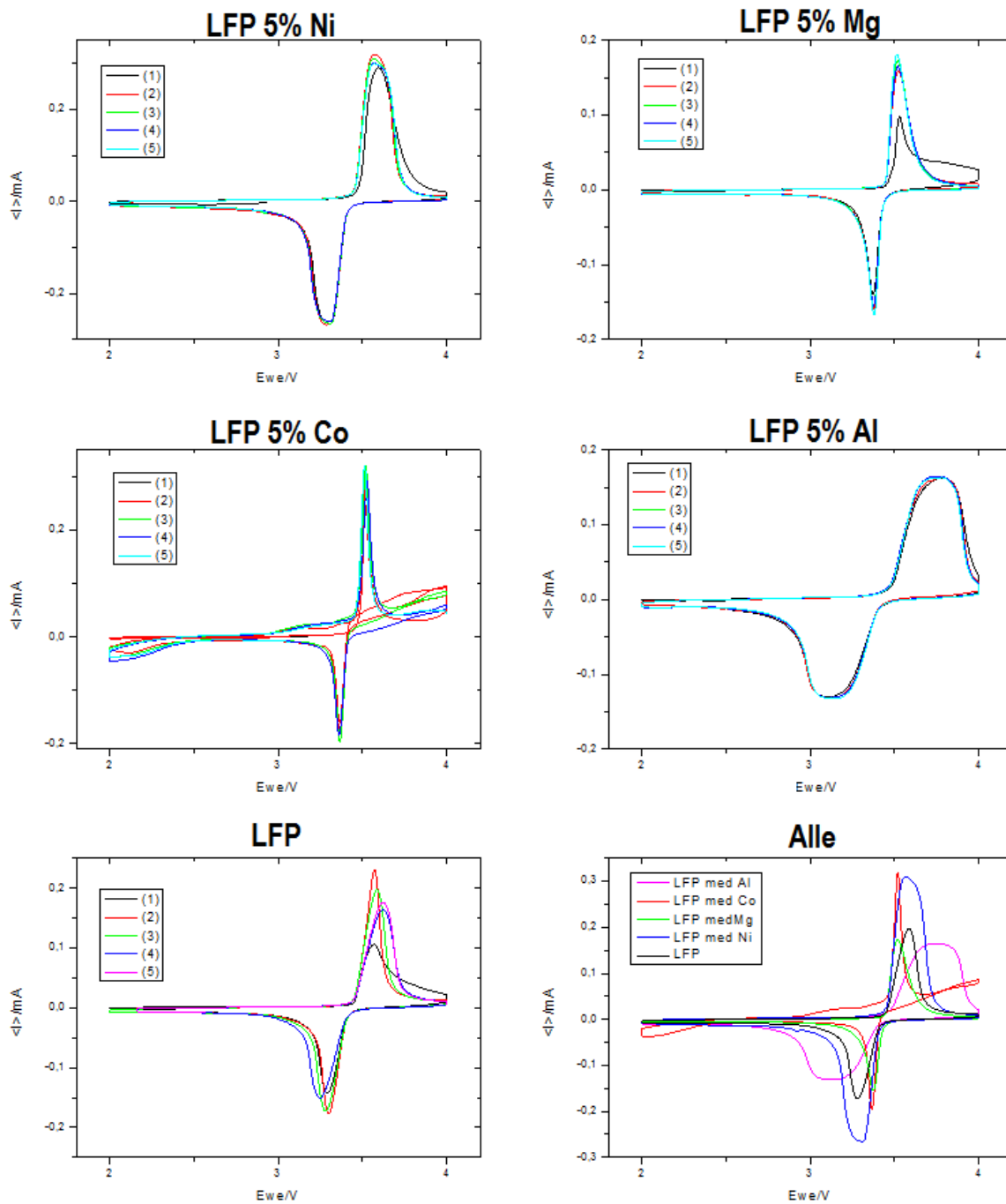
Voltagrammer for LiFePO_4 -materialene vises i Figur 5.27 og Figur 5.28. Figur 5.27 viser CV-kurver for alle fem LiFePO_4 -materialene. Figur 5.28 viser sammenligningen av sykel 3 for LiFePO_4 sammen med henholdsvis de aktive og inaktive substitusjonene.

Alle materialene ser ut til å ha reaksjonen ved rundt 3,5 og 3,25 V. Dette samsvarer med kjente verdier for LiFePO_4 -materialene. Alle prøvene ser også ut til å være stabile ved syklingen, altså at toppene ikke endrer seg vesentlig gjennom syklingen, med unntak av rent LiFePO_4 som viser antydning til en drifting mot høyere volt.

De aktive substitusjonene viser høye kurver for batteriet. For $\text{LiFe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4$ er det en CV-kurve som viser et godt batteri. Den har en høy og fin kurve. Den trekker litt i spenningsretningen ved både katodisk og anodisk kurve. Det tyder på litt diffusjonsreaksjon. For $\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$ er det en fin topp på CV-kurven, men det er ikke en fin kurve ved null strøm. Den kontinuerlige reaksjonen ved ca. 0 ampere viser en mulig reaksjon med elektrolytt. Begge batteriene gir voltagrammer som tilsier spesifikke energinivåer for redoksreaksjonene..

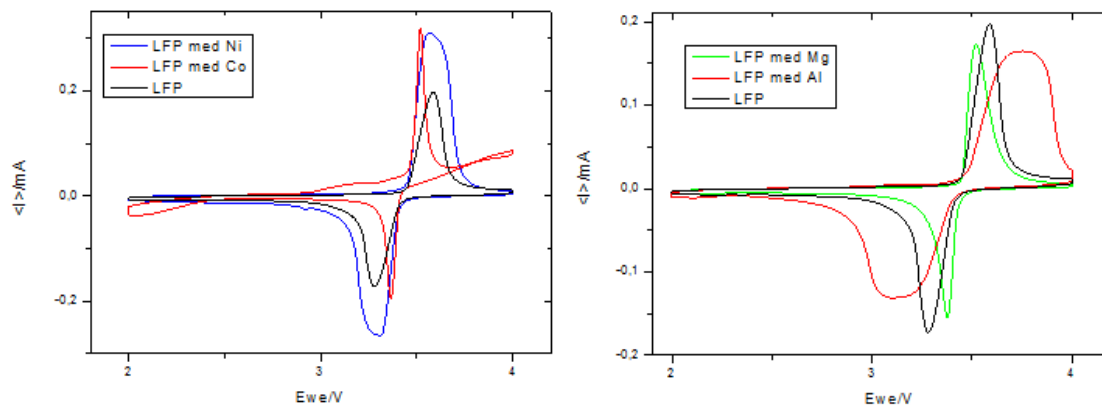
De inaktive substitusjonene har mye lavere topp på voltagrammene. Batteriet med Mg-substitusjon har en spiss kurve som med unntak av første sykel er stabil. Dette viser at det er spesifikke energinivåer, men den totale kapasiteten er lav. For Al-substitusjonen er høyden på toppen i samme skala som for Mg-substitusjonen, men formen er helt annerledes. Den er veldig bred, og det viser at redokskjemien ikke har spesifikke energinivåer.

Det kommersielle materialet har dessverre ingen voltagrammer som var vellykkede. To av voltagrammene for dette materialet vises i Figur 5.29.

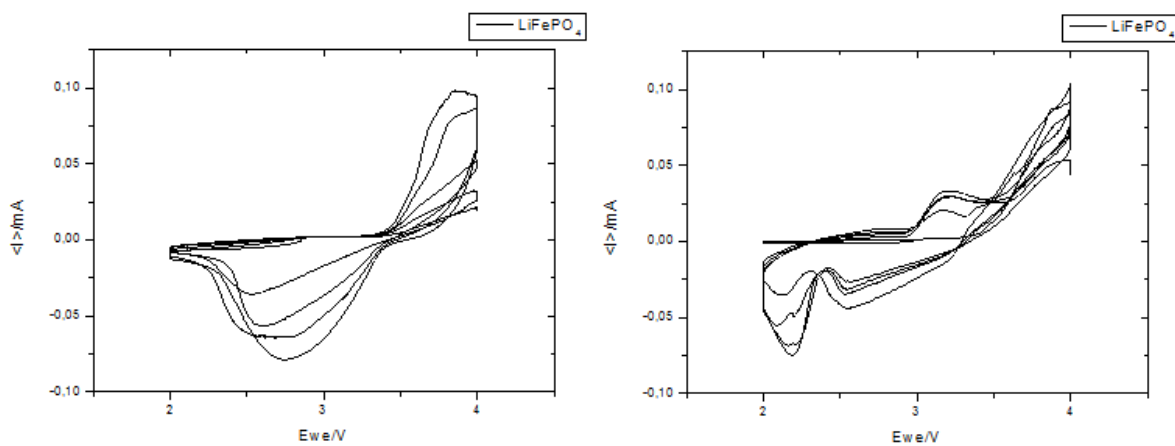


Figur 5.27 Oversikt over CV-data for LiFePO₄-batteriene. De fem første viser 5 sykler for hvert enkelt materiale, mens den siste viser sykel tre for alle fem materialene.

5 Resultater



Figur 5.28 viser CV-dataene for LiFePO_4 -serien. Her er ikke y-skalaen den samme, men LiFePO_4 er referanse som den sorte grafen i begge plott.

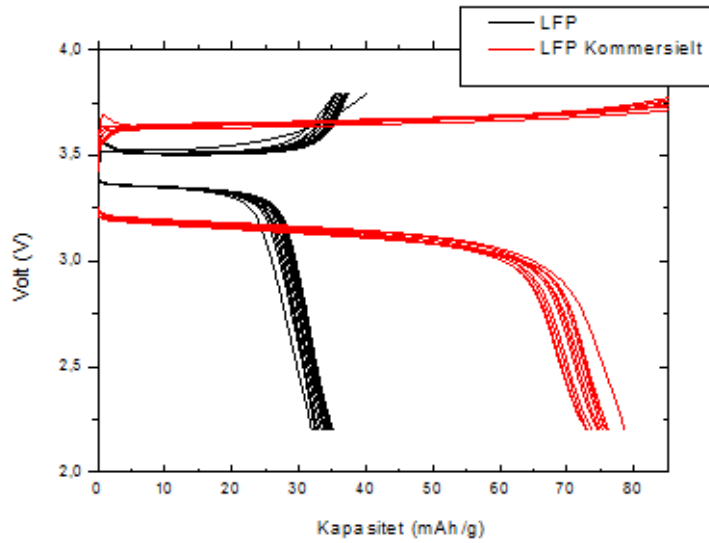


Figur 5.29 viser CV-data for to batterier laget av kommersielt pulver.

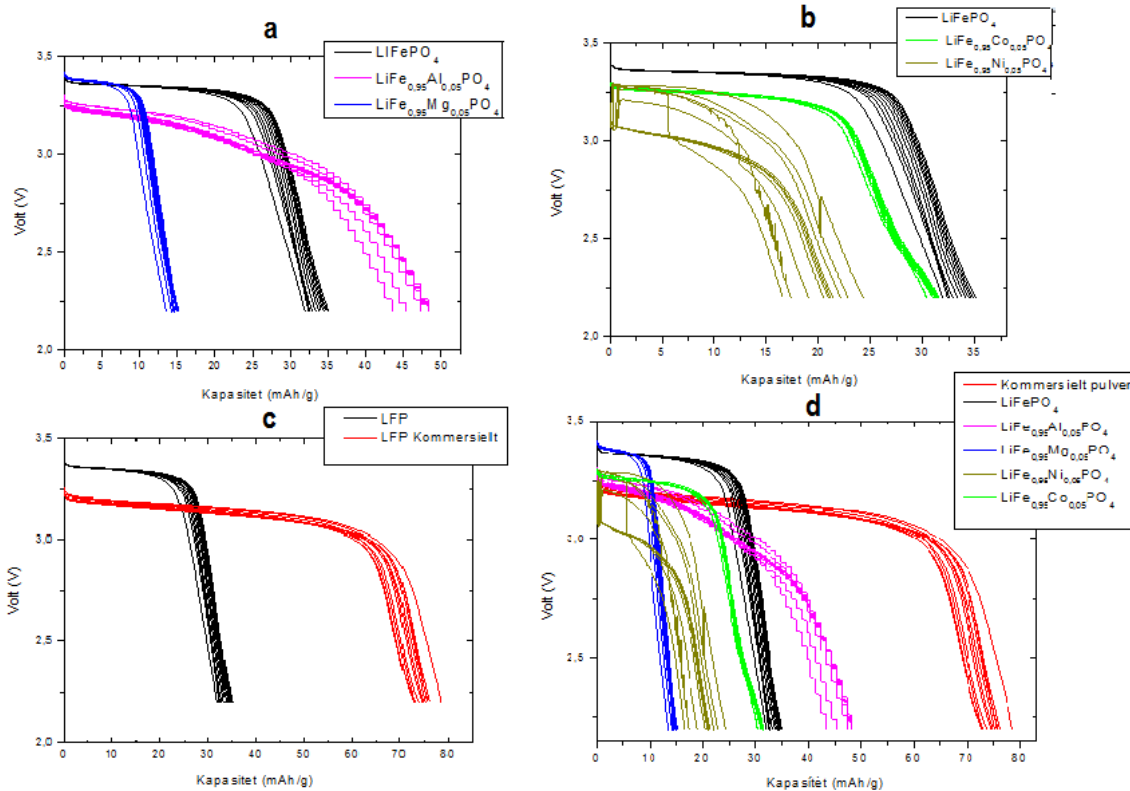
Cellesykeltester

Alle cellesykeltestene for LiFePO_4 -materialene er gjort ved en strømstyrke lik 1C. Verdien er valgt for å ha en strøm som var lett å sammenligne og for å få resultater på den begrensede tiden som var igjen av oppgaven.

Resultatene fra cellesyklusene er presentert i Figur 5.30 og Figur 5.31. Figur 5.30 viser lade- og utladningskurve for LiFePO_4 -pulveret sammen med kommersielt pulver. Figur 5.31 viser utladningskurvene for alle materialene. De er delt opp i et bilde for de aktive substitusjonene, et for de inaktive, et for syntetisert og kommersielt pulver og et siste hvor alle prøvene er samlet.



Figur 5.30 Viser lade og utladnings kurver for LiFePO₄. Den røde er kommersielt LiFePO₄ mens den sorte er LiFePO₄ materialet fra denne oppgaven.



Figur 5.31 viser utladningskurve for LiFePO₄-serien. (a) Viser kurvene for inaktiv substitusjon. (b) viser kurvene for aktiv substitusjon, (c) viser LiFePO₄ sammen med batteriet basert på kommersielt pulver. Alle utladningsgrafene er samlet i (d).

5 Resultater

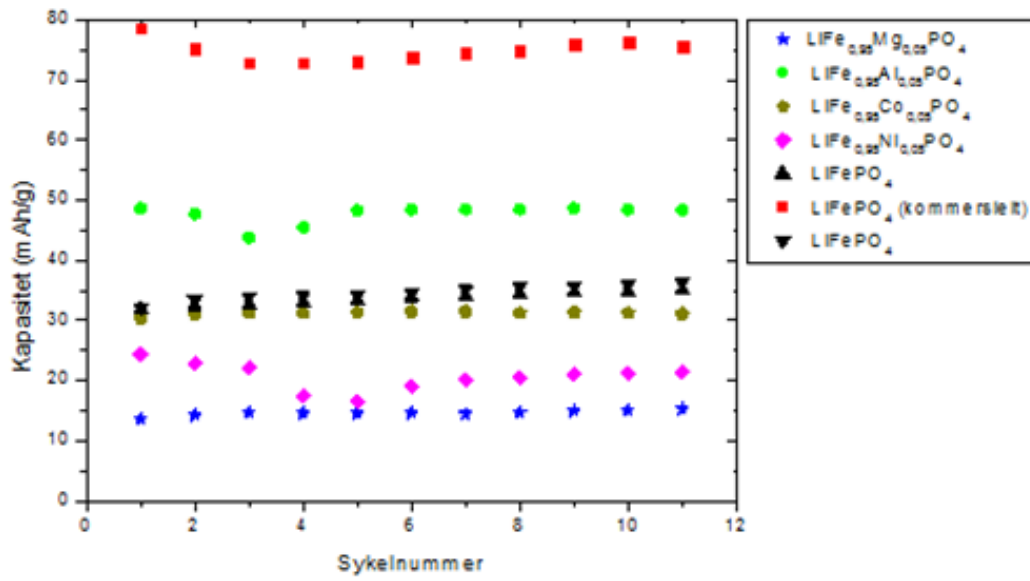
Figur 5.30 viser lade og utladningskurve for batterier av det laboratoriesyntetiserte og det kommersielle pulveret. Det kommersielle viser en mye høyere spesifikk kapasitet enn det det laboratoriesyntetiserte pulveret. Det interessante er at den laboratoriesyntetiserte viser mindre avstand mellom ladning og utladningskurven, noe som betyr bedre kinetikk. Det laboratoriesyntetiserte viser også et rettere platå enn det kommersielle.

De inaktive substitusjonene er vist i bilde Figur 5.31(a). For det Mg-substituerte batteriet er spenningen ved begynnelsen av utladning er på ca. 3,4 V. Det er like mye som det rene LiFePO_4 -batteriet. Kapasiteten derimot er mye mindre. For det Al-substituerte batteri er spenningen ved begynnelsen lavere. Utladningskurven viser heller ikke et flatt platå men en synkende kurve. Dette tyder på faststoff oppløsning heller enn faseovergang. Det at kurven er slik den er tider på at det er en bredere kjemi heller enn spesifikke energi nivåer for batterikjemien.

De aktive substitusjonene er vist i Figur 5.31(b). Det nikkell substituerte batteriet har en utladningskurve det ikke er mulig å få noe nyttig ut av. Det antas at det er noe galt med katode tapen. For det Co-substituerte batteriet er kurven ganske lik det rene LiFePO_4 , det er litt lavere spenning på faseovergangsplatået og syklene er litt mer samlet enn for det rene materialet.

Sykelstabilitet

EN oversikt over sykelstabiliteten for de 11 syklene er presenter i Figur 5.32. Figuren viser at batteriet med Co-substitusjon har relativt lik kapasitet og sykelstabilitet som det rene materialet. Det Mg-substituerte viser også en god stabilitet. Batteriene med Al-substitusjon, Ni-substitusjon og det kommersielle materialet har ikke stabile sykler. Det er gjort to tester av to ulike LiFePO_4 -batterier og her er sykelstabiliteten tilnærmet lik



Figur 5.32 viser kapasitet mot sykelnummer for materialer i LiFePO₄-serien.

6 Diskusjon

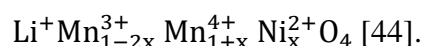
Oppgaven har resultert i en rekke resultater. Dette kapitlet vil forsøke å sette disse i sammenheng sett opp mot målene i oppgaven

6.1 Struktur og faserenhet

Et mål ved oppgaven var å se på strukturelle effekter av substitusjon. For begge systemene av batterimaterialer har substitusjonen gitt strukturelle effekter. Trenden for disse diskuteres i delkapitlene under.

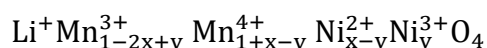
6.1.1 Li(Mn,Ni)₂O₄

Ut i fra XRD-diffraktogrammene ser det ut som LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ og de manganrike har fått ønsket faseren struktur. For alle prøver i Li(Mn,Ni)₂O₄-systemet vil strukturen være gitt av denne formelen:



Ligning 6-1

Fra ligningen gir det at ved 0,5 mol Ni per formelenhet ikke er Mn³⁺-ioner tilstede. Det gir også at for Ni-innhold over 0,5 mol per formelenhet vil det måtte være avvik. Det samme gjelder for Al-substitusjon siden Mn⁴⁺ byttes ut med Al³⁺. Effekter av at Ligning 6-1 ikke stemmer for nikkelrike materialer kan være oksygenvakanser eller at Ni²⁺ blir Ni³⁺. Antar man at det ikke er oksygenvakanser er en mulig sammensetning for de nikkelrike fasene gitt av ligningen:



Ligning 6-2

Denne ligningen krever at Ni²⁺ går over til Ni³⁺. Dette gjør at det i syntesemetoden fra denne oppgaven kan være noe vanskelig å syntetisere nikkelrikt materiale, fordi det brukes forløper med Ni²⁺-ioner. Det samme gjelder Al-substitusjonene. For å få ladningsbalanse må det være Ni³⁺ eller oksygenvakanser. Det kan derfor være en idé å gjøre en syntese med forløpere med både Ni²⁺ og Ni³⁺-ioner.

Det at det er vanskelig å få ladningbalanse i nikkellik og Al-substituerte materialer kan være grunnen til at det er Li_xNiO_2 -faser i disse prøvene. For denne synteseveien er det antatt at Mn ligger som Mn^{3+} over 900 °C, men at hvilesteget på 700 °C gjør at det dannes støkiometrisk orden og at en del Mn går over til Mn^{4+} [45]. Det er mulig at et lenger stabiliseringsplatå vil stabilisere strukturen, og det kan være en idé å gjøre syntesen ved lavere temperaturer.

SEM-bildene viser ingen store opphopninger av Ni. Det kan bety at nikkelfasene er jevnt fordelt i pulveret eller at det er så små opphopninger at det ikke synlig på SEM.

6.1.2 LiFePO_4

Det ser ut som at pulverne i denne serien alle sammen innehar LiFePO_4 struktur fra XRD-dataene. Dessverre ser det også ut som om det en del amorft materiale i pulverprøvene til den rene LiFePO_4 , prøvene med nikkelik og prøven med 1 % Mg. Høy bakgrunnsstøy tyder på tilstedeværelse av amorft materiale. Dette øker dermed usikkerheten bak beregningen fra disse XRD-dataene. Da disse materialene måtte testes for struktur med en annen stråling enn $\text{CuK}\alpha 1$ måtte pulverne stå lenge før den endelige XRD-analysen. Grunnen er at det ikke var ett fungerende XRD-diffraktometer uten $\text{CuK}\alpha 1$ -stråling under store perioder av oppgaven. Dette kan ha ført til at pulveret har reagert med luft og eller vann. Dermed kan det være en idé å teste pulver som ikke har stått en stund.

Det kan allikevel virke som om synteseveien i oppgaven ikke er den ideelle for materialet. Det er laget flere prøver med tegn på amorfe faser, så det kan være en idé å se på litt andre synteseveier. Det er også en mulighet å se om det er hydrogenovnen som er problemet. Det har vært mye utskiftning av deler og det er ikke gitt at kalibrering fortsatt stemmer.

Ved å la Topas selv bestemme relasjonen mellom Fe og M stemmer ikke den ønskede fordelingen. Det er allikevel slik at verdiene og usikkerheten oppgitt i TOPAS er ganske lik om det oppgis ønsket fordeling. Grunnet svake data og liten endring er det derfor antatt at prøvene inneholder rett fordeling ved videre analyse av materialene. Det er allikevel greit å huske på at fordelingen er noe usikker ved den videre beregning.

Det antas at det er karbon i pulveret laget i denne oppgaven, men det er usikkert hvor mye. En heller usikker fargesammenligning gir at det er minst 1 vektprosent karbon i den laboratoriesyntetiserte prøven[11]. Gitt at det er karbon i prøven vil det være en feil i

beregning av spesifikk-kapasitet. Kapasiteten vil være høyere siden kapasiteten er beregnet ut i fra massen inkludert det ekstra karbonet.

6.2 Batteriegenskaper

Hovedmålet ved oppgaven var å få testet batteriegenskapene for materialene. Det skulle også undersøkes om det var effekter av substitusjoner og endinger i elementforhold. Begge systemene har vist endring i batteriegenskaper ved endring av elementer.

Materialene $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ viser cellykelkurver som har en forventet form. Det antas derfor at disse er suksessfulle. Formen tilsier ordnet struktur. En ordnet struktur gir flere Ni-overganger enn $\text{Mn}^{3+/4+}$ -overganger. Fra voltagrammene vises det at det for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ og $\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ nesten ikke er bidrag fra $\text{Mn}^{3+/4+}$ -overgangen. Det er bare $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ som kan ha en helt ordnet struktur, da den ordnede strukturen krever Mn:Ni fordeling 3:1. Fra Raman vises det at selv ikke dette materialet har helt ordnet struktur. Det antas derfor at disse fire materiene har en tilnærmet ordnet struktur.

For $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ er all batterioppførsel annerledes. Det er tydelige tegn på at prøven er amorf, både ved en bred slak kurve i utladningskurven og en ikke stabil topp ved $\text{Mn}^{3+/4+}$ overgangen på voltagrammet. Allikevel er det ikke helt samsvar mellom voltagram og utladning. Voltagrammet tilsier at det vil være reaksjoner i Ni-overgangene, mens utladningskurven viser noe annet. XRD-diffraktogrammene tilsier at pulveret har en krystallinsk struktur. Så med dette batteriet er det skjedd noe uvanlig.

For de to batteriene med Al-substituering er det en annen form på utladningskurvene. Denne formen minner om den uordnede strukturen for $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, Figur 3.5. grunnen er at at Al-substitueringen gjør at det ikke lenger er forholdet 3:1 for Mn og Ni. Al-substitusjon gjør at det er en mye bredere energinivåer for redoksreaksjonene og ikke i det spesifikke energinivåene forventet av $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$. Dette er spesielt tydelig i voltagrammet beskrevet under resultater. Det ses også godt i utladningskurven for $\text{LiMn}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ved 0,1 mAh

For LiFePO_4 viser batterier lavere kapasitet enn batteriet basert på det kommersielle materialet. Det er uvisst hva dette skyldes. Noe av dette kan skyldes ledningsevne. Både det kommersielle og pulveret fra oppgaven skal ha et karbon belegg. Det kan være at belegget for det kommersielle fungerer bedre som elektrisk ledende substitutt enn det belegget gjør for

pulveret fra oppgaven. Det er dermed slik at det er vist dårlige spesifikk kapasitet for begge materialene og forskjellen i kapasitet kan ikke skyldes dette.

Det er variasjon i spenningen for utladningsplataet, men det finne ingen åpenbar grunn til at LiFePO_4 og Mg-substitueringen skal ha høyere potensiale enn de andre pulverne. For alle materialene utenom det substituert med Al viser voltagrammene lavere ΔE enn LiFePO_4 , dette viser at det kan være bedre kinetikk for disse batteriene. For batteriet med Al-substitusjon er det vanskelig å sammenligne kinetikken da toppene er så brede.

Kapasitetsforskjellen i batteriene for LiFePO_4 -materialene stemmer ikke med teoretisk kapasitet. Kapasiteten skal være svakt synkende for de aktive substitusjonene og så vidt høyere for de inaktive substitusjonene. Co-substitusjonen viser en litt lavere kapasitet en LiFePO_4 , både fra cellesyklusen og ved å se på Figur 5.28. Den Ni-substituerte derimot ser ut til å ha høyere kapasitet ut i fra samme figur. Sett bort i fra cellesykeltestingen kan det tenkes at Ni også i dette materialet vi stabilisere strukturen.

For de inaktive materialene viser både voltagram og cellesykler dårligere kapasitet for Mg-substitueringen. Ses dette sammen med celleparameterne for dette materialet er det sannsynlig at Mg tar Li-plass i systemet og dermed stenger for Li-transport. Dette er også rapportert tidligere[56]. Siden Mg ikke vil tette alle kanalene vil det fortsatt være transport av Li-ioner, men ikke i like stor skala som om kanalene ikke var tettet. Al-substitueringen derimot gir bedre kapasitet både i voltagrammet og i cellesykeltestingen. For begge er oppførselen ulik de andre materialene som tyder på at det er en annen indre reaksjon. Det ser ut som om det er faststoff oppløsning og ikke faseovergang. Dette skyldes nok i stor grad at Al^{3+} på Fe-plass danner uorden med mulige defekter. Dette gjør at det ikke er de samme tillatte energinivåer for redoksreaksjonene.

Noe man kan legge merke til er at Al-substituering for begge systemer økte kapasiteten, men senker potensialplataet. Dette gir at det er store strukturendringer for begge systemene.

6.3 Oppvarming

For begge serier av materialer har det vært en oppvarming som kan sammenlignes med opprinnelig syntese og en som ikke kan sammenlignes. For $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ er det ovnsprogrammet i luft som er sammenlignbart og for LiFePO_4 er det TG-analysen. Det er

6 Diskusjon

derfor ikke så rart at det ved begge disse oppvarmingene endte med et tilnærmet likt materiale som ved opprinnelig syntese.

For de andre to oppvarmingene endte det med et annerledes sluttprodukt. For $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ endte materialet opp med å være to materialer, Mn_3O_4 og NiO , se Figur 5.11. Det antas derfor at det er det som skjedde under begge oppvarmingene. Det ble sluppet oksygen fra strukturen. For oppvarmingen i vanlig luft ble oksygen trukket tilbake i materialet ved nedkjølingen[57], men for TG-analysen var det ikke noe ekstra oksygen å ta opp. Dette er grunnen til at det dermed var to ulike stoffer i pulveret. Av dette antas det at det også for denne behandlingen dannes en oksygenfattigfase ved høye temperaturer, men at strukturen tar til seg oksygen igjen slik som blant annet nevnt av Zhong et.al[44]. I tillegg kan det nevnes at LiCO_3 -formasjonen kan tyde på at det er karbon i pulveret som antatt.

For LiFePO_4 i oksygen ble det ble det dannet pyrofosfater. Dette innebærer at Fe har oksidert til Fe^{3+} i stedet for å forbli Fe^{2+} . For TG-analysen var det ikke noe ekstra oksygen å reager med og Fe holdt derfor oksidasjonstallet.

Oppførselen for materialene er derfor lik, ved oppvarming samme omgivelser som synteseveien beholdes strukturen, med oppvarming i annen atmosfære endres den.

6.4 Katodetape

Mye tid ble brukt til å finne måter å syntetisere katodematerialer på. Metoden brukt for begge materialene er usikre, da det ikke blir testet viskositeten med noe annet enn magefølelse og øyemål. Det er derfor sannsynlig at det er ulik tetthet og tykkelse på de ulike katodetapene. For LiFePO_4 er det første tørkesteget sensitivt. Ved å tørke materialet på varmeplate risikeres det en inhomogen oppvarming og fordampning av løsemiddel. Dette kan føre til varierende tykkelse på disse katodetapene.

For syntese av katodetape av de nikkelrike fasene virker det som metoden brukt på de andre $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -materialene ikke fungerer. Allerede etter at katodetapen hadde tørket virket det som det var noe rart. Katodetapene hadde en annen kunstisens, selv forholdene var akkurat de samme for syntese av katodetapene.

For Al-substituert $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ var det noen prøver hvor eteren ble farget grønt under vasking. Det kan derfor tenkes at mer enn bare PC ble løst opp under vaskingen av materialet.

Batteriener basert på katodene med misfarget eter var alle sammen døde og kunne derfor ikke testes.

7 Konklusjon

Ved Pechinimetoden er det syntetisert pulver av LiFePO_4 og $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ til testing av batterier. Det er sett på effekten av substituering av disse materialene. Effekten viste seg å være større en antatt.

Oppgaven har vist at for $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ synker celleparameterne ved høyere andel Al og Ni. Det viste seg at det ikke ser ut til å være mulig å syntetisere nikkelerike faser med valgt syntesevei. Det er også vist at $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ tar en tilnærmet ordnet struktur ved denne synteseveien. Det gjelder ikke prøvene med Al-substitusjon. Substitueringen av LiFePO_4 har også vist endring av celleparametre. For Ni og Co synker celleparameterne, men for Mg øker celleparameterne.

Oppgaven har også vist at det er store forskjeller ved substituering av LiFePO_4 . LiFePO_4 fra denne oppgaven har vist seg å ha bedre kinetikk enn kommersielt pulver. Substitueringen med Mg har vist samme kinetikken. For Co- og Ni-substitusjon er det vist at batteriene øker kapasiteten og effekt. Al-substituerte batterier øker kapasiteten. Det er også vist at Mg-sitter seg på Li-plass og dermed hindrer transport av ioner.

For begge materialer har oppgaven vist at Al-substitusjon lager uorden i strukturen og endrer energinivåene for redoksreaksjonene.

8 Videre arbeid

Målet med denne oppgaven var å lage to serier med batterimaterialer, $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$ og $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, og i tillegg se om substitusjoner ville ha noe å si for egenskapene til batteriet. Dette har oppgaven svart på, men det er likevel en del undersøkelser som kan gjøres videre.

For å kunne sammenligne batteriene i $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$ -serien vil det være ønskelig å teste batteriene ved samme C-rate. Gjerne flere forskjellige C-rater for å ha noe å sammenligne med. Da vil det være mulig å kunne diskutere endringer i spesifikk kapasitet og egenskapene kan diskuteres på et dypere nivå enn det som er gjort i denne oppgaven. Det bør også gjøres en serie av lenger sykler for de ulike batteriene. 11 sykler er ikke nok til å se hvor stabile batteriene er. Det siste gjelder også LiFePO_4 -materialene.

For begge batterisystemene bør det gjøres termogravimetrisk analyse i oksygenatmosfære for å undersøke hva som skjer med materialene. Det er også en idé å la materialene bli på 1000 grader litt lenger enn det ble på de opprinnelige testene. Det ville også vært interessant å se hva som skjedde om dette ble gjort for $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$ med aluminiumssubstitusjoner.

For å kunne vite mer om effekter av partikkelstørrelse ville det vært ønskelig med flere SEM-bilder og også TEM analyse. Dette bør også gjøres for flere av materialene spesielt $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ da SEM-bilder med bedre oppløsning vil kunne avgjøre om det er en annen morfologi i dette pulveret enn det er i de andre. Det kan være en idé å lage nytt pulver for batteritesting for å bekrefte oppførselen

Det vil være lurt å se videre på syntese av katodetape. Det kan være en idé å få testet tykkelsen på katodetapene slik at man kan beregne kapasitet per areal, tetthet på katodetapene osv. Syntesen av katodetapene kan også justeres ved å ha en bedre måte å tørke tapene på. Spesielt katodene på aluminiumsfolie er utsatt for flere steg hvor det er fare for feil. Dette gjelder tørkingen som grunnet mangel på utstyr ble gjort på varmeplate. Varmeplaten er ikke jevnt varm så tapene ble ikke tørket jevn over. Dette kan føre til forskjell i tykkelse. Det er også ett problem at vekten brukt til forsøkene er i et rom med avtrekk slik at veiingen ikke er så korrekt som ønsket. Grunnet luftstrømninger endret for eksempel vekten på aluminiumsbitene seg med opp til 20 % mellom de ulike veiingene.

8 Videre arbeid

Siden LiFePO_4 ser ut til å ha dårlig krystallinitet kan det være en idé å se på andre synteseveier. Det kan være varianter av solgel, men også helt andre metoder.

Denne oppgaven har ikke sett på elektrisk konduktivitet. Dette er noe som bør undersøkes. Spesielt nå som forskningsgruppen har fått utstyr til å måle impedans med.

9 Referanser

1. Patil, A., et al., *Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries*. Materials Research Bulletin. **43**(8–9): p. 1913-1942.
2. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 9.
3. *Voltaic pile*. 2014 [cited 2014 08.01.14]; Available from: [HTTP://EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/VOLTAIC_PILE](http://en.wikipedia.org/wiki/Voltaic_pile).
4. Scherson, D.A. and A. Palencsár, *Batteries and Electrochemical Capacitors*. The Electrochemical Society Interface, 2006. **15**(19).
5. *Daniell Cell*. [cited 2014 08.01.14]; Available from: [HTTP://EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/DANIEL_CELL](http://en.wikipedia.org/wiki/Daniel_cell).
6. Calvert, J.B. *The Electromagnetic Telegraph*. 2000 [cited 2014 25.01.14]; Available from: [HTTP://MYSITE.DU.EDU/~JCALVERT/TEL/MORSE/MORSE.HTM](http://mysite.du.edu/~jcalvert/tel/morse/morse.htm).
7. CIA. *Directorate of Science and Technology Innovations: Lithium-Iodine Battery*. 2010 Apr 30, 2013 12:39 PM [cited 2014 01.02.2014]; Available from: [https://WWW.CIA.GOV/NEWS-INFORMATION/FEATURED-STORY-ARCHIVE/2010-FEATURED-STORY-ARCHIVE/DST-INNOVATIONS-LITHIUM-IODINE-BATTERY.HTML](https://www.cia.gov/news-information/featured-story-archive/2010-featured-story-archive/dst-innovations-lithium-iodine-battery.html).
8. Dell, R.M., *Batteries: fifty years of materials development*. Solid State Ionics, 2000. **134**(1–2): p. 139-158.
9. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries†*. Chemistry of Materials, 2009. **22**(3): p. 587-603.
10. Scrosati, B. and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(9): p. 2419-2430.
11. Doeff, M., *Battery Cathodes*, in *Batteries for Sustainability*, R.J. Brodd, Editor. 2013, Springer New York. p. 5-49.
12. Reddy, T.B. and H. Sohrab, *Rechargeable Lithium Batteries (Ambient Temperature)*, in *Handbook of batteries*, D. Linden and T.B. Reddy, Editors. 2001, McGraw-hill: New York. p. 34.1-34.60.
13. Lund, J., *Sony trekker alle laptop-batterier*, in *Aftenposten*. 2006: Online.
14. Irwing, S.E., *iPhone-brann filmet av overvåkningskamera*. 2012: Mobilen.no.
15. Lina, L.-O., *Brann i mobil arbeidsbrakke*. 2012.
16. Steenbuch, L.K., *Barnnfarlig vekkerklokke?*, in *Dinside.no*. 2010.
17. Risberg, T. *Ikke lad mobilen om natta!* 2010 09.06.2010 [cited 2013 2013.19.11]; Available from: [HTTP://WWW.NRK.NO/LIVSSTIL/--IKKE-LAD-MOBILEN-OM-NATTA_-1.7158778](http://www.nrk.no/livsstil/--ikke-lad-mobilen-om-natta_-1.7158778).
18. Nye, J., *Dreamliner battery did NOT catch fire because it overcharged, say air accident investigators*, in *Daily mail*. 2013.
19. *Amerikanske myndigheter vil granske Tesla-branner*, in *VG.no*. 2013: VG.no.
20. Barnett, B., et al., *Lithium-Ion Batteries, Safety*, in *Batteries for Sustainability*, R.J. Brodd, Editor. 2013, Springer New York. p. 285-318.
21. Balakrishnan, P.G., R. Ramesh, and T. Prem Kumar, *Safety mechanisms in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **155**(2): p. 401-414.
22. *Comparison of battery types*. 01.01.2014 [cited 2014 07.01.2014]; Available from: [HTTP://EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/COMPARISON_OF_BATTERY_TYPES](http://en.wikipedia.org/wiki/Comparison_of_battery_types).
23. Linden, D., *Factors Affecting Battery Performance*, in *Handbook of batteries*. p. 3.1-3.24.

24. Linden, D. and T.B. Reddy, *Lithium Batteries*, in *Handbook of batteries*. p. 14.1-14.106.
25. Whittingham, M.S., *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4271-4302.
26. Song, G.-M., et al., *Influence of AlF₃ coating on the electrochemical properties of LiFePO₄/graphite Li-ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **487**(1-2): p. 214-217.
27. Linden, D., *Basic concepts*, in *Handbook of Batteries*, D. Linden and T.B. Reddy, Editors. 2001.
28. Xing, W., J.S. Xue, and J.R. Dahn, *Optimizing Pyrolysis of Sugar Carbons for Use as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc. , 1996. **143**(10): p. 3046-3052.
29. Zhang, S.S., *A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2007. **164**(1): p. 351-364.
30. Team, M.E.V. *A Guide to Understanding Battery Specifications*. 2008 [cited 2013; Available from: [HTTP://WEB.MIT.EDU/EVT/SUMMARY_BATTERY_SPECIFICATIONS.PDF](http://web.mit.edu/evt/summary_battery_specifications.pdf).
31. Manthiram, A. and T. Muraliganth, *Lithium Intercalation Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*, in *Handbook of Battery Materials*. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 341-375.
32. Shi, Y., et al., *Graphene wrapped LiFePO₄/C composites as cathode materials for Li-ion batteries with enhanced rate capability*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(32): p. 16465-16470.
33. Broadhead, J. and h.C. Kuo, *Electrochemical Principles and Reactions*, in *Handbook of batteries*, D. Linden and T.B. Reddy, Editors. 2001. p. 2.1-2.20.
34. Kam, K.C. and M.M. Doeff *Electrode Materials for Lithium Ion Batteries*. 2012. **7**.
35. *International Tables for Crystallography*. 2012, Wiley: [HTTP://IT.IUCR.ORG/](http://it.iucr.org/). p. 6078.
36. *Crystal Structure*. 2010: [Connexions Web site.
37. Pavel, K., *Link form structure to x-ray powder diffraction*, UiO, Editor. 2012. p. 14.
38. O.B, K., *Forelesningsnotater MENA3100*. 2013.
39. Kunduraciz, M. and G.G. Amatucci, *Synthesis and Characterization of Nanostructured 4.7 V Li_xMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Spinel for High-Power Lithium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 2006. **153**(7): p. A1345-A1352.
40. *advanced ceramics*, in *Encyclopædia Britannica Inc*. 2014, Encyclopaedia Britannica: Encyclopaedia Britannica.
41. Julien, C.M. and A. Mauger, *Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends*. Ionics, 2013. **19**(7): p. 951-988.
42. Fergus, J.W., *Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(4): p. 939-954.
43. *Crystal structure of MgAl₂O₄*, and s.g.F.-m. Figure 33: The crystal structure of cubic MgAl₂O₄ (spinel), Editors.: [HTTP://WWW.HARDMATERIALS.DE/HTML/C-MGAL2O4.HTML](http://www.hardmaterials.de/html/c-mgal2o4.html).
44. Qiming Zhong, et al., *Synthesis and Electrochemistry of LiNiMn₂O₄*. J. Electrochem. Soc., 1997 **144**(1): p. 205-213.
45. Manthiram, A., K. Chemelewski, and E.-S. Lee, *A perspective on the high-voltage LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ spinel cathode for lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2014.

46. Terada, Y., et al., *In Situ XAFS Analysis of Li(Mn, M)2O4 (M=Cr, Co, Ni) 5V Cathode Materials for Lithium-Ion Secondary Batteries*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. **156**(2): p. 286-291.
47. Dompabloa, M.E.A.-d., et al., *Lithium Insertion in the High-Pressure Polymorph of FePO4 Computational Predictions and Experimental Findings*. Electrochem. Solid-State Lett. , 2005 **8**(11): p. A564-A569
48. J. L. Dodd, R. Yazami, and B. Fultz, *Phase Diagram of LixFePO4*. Electrochem. Solid-State Lett., 2006. **9**(3): p. A151-A155.
49. Chen, Z. and J.R. Dahn, *Reducing Carbon in LiFePO4 / C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density*. J. Electrochem. Soc., 2002 **149**(9): p. A1184-A1189
50. Pasero, D., et al., *Oxygen Nonstoichiometry and Phase Transitions in LiMn1.5Ni0.5O4 - δ* . Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(4): p. A282-A291.
51. *CR2032 stainless steel button cell casing*.
[HTTP://WWW.MTIXTL.COM/304STAINLESSSTEEL-CR2032BUTTONCELLSCASES20DX3.2MMFORBATTERYRES-2.ASPX](http://www.mtixtl.com/304STAINLESSSTEEL-CR2032BUTTONCELLSCASES20DX3.2MMFORBATTERYRES-2.ASPX). p. Viser knappcellebatterier.
52. Kingo Ariyoshia, et al., *Topotactic Two-Phase Reactions of Li [Ni1 / 2Mn3 / 2] O 4 (P4332) in Nonaqueous Lithium Cells*. J. Electrochem. Soc. 2004 2004. **151**(2): p. A296-A303.
53. Masquelier, C., et al., *Chemical and Magnetic Characterization of Spinel Materials in the LiMn2O4–Li2Mn4O9–Li4Mn5O12System*. Journal of Solid State Chemistry, 1996. **123**(2): p. 255-266.
54. Molenda, J., et al., *Structural, Transport and Electrochemical Properties of LiFePO4 Substituted in Lithium and Iron Sublattices (Al, Zr, W, Mn, Co and Ni)*. Materials, 2013. **6**(5): p. 1656-1687.
55. Yang, Y., et al., *Superior high-rate cycling performance of LiFePO4/C-PPy composite at 55°C*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(6): p. 1277-1280.
56. Safronov, D.V., et al., *Lithium diffusion in materials based on LiFePO4 doped with cobalt and magnesium*. Inorganic Materials, 2012. **48**(5): p. 513-519.
57. Song, J., et al., *Role of Oxygen Vacancies on the Performance of Li[Ni0.5–xMn1.5+x]O4 (x = 0, 0.05, and 0.08) Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(15): p. 3101-3109.

10 Vedlegg

10.1 Vedlegg 1

Oversikt over prøvene brukt i denne oppgaven

Prøvenavn	Materiale	Av hvem	Brukt i oppgaven til
IAS_LMN	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	Ingunn	XRD
IAS_LMN_2	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	Ingunn	Batteri
IAS_LMN_1307	$\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$	Ingunn	XRD, Batteri, TG
IAS_LMN_1307_2	$\text{LiMn}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$	Ingunn	XRD Batteri
IAS_LMN_1406	$\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$	Ingunn	XRD, Batteri
IAS_LMN_1406_2	$\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$	Ingunn	SEM Batteri
IAS_LMN_1604	$\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$	Ingunn	XRD TG
IAS_LMN_1604_2	$\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$	Ingunn	Batteri
IAS_LMN_1703	$\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$	Ingunn	XRD, SEM
IAS_LMN_1703_2	$\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$	Ingunn	Batteri
IAS_LMN_AI5	$\text{LiMn}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	Ingunn	XRD, Batteri
IAS_LMN_AI2	$\text{LiMn}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	Ingunn	XRD, Batteri
IAS_LFP	LiFePO_4	Ingunn	SEM
IAS_LFP_2	LiFePO_4	Ingunn	XRD, Batteri

IAS_LFP_Co01_2	$\text{LiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{PO}_4$	Ingunn	XRD, TG
IAS_LFP_Co05	$\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$	Ingunn	XRD, Batteri, TG
IAS_LFP_Ni01	$\text{LiFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{PO}_4$	Ingunn	XRD
IAS_LFP__Ni01_2	$\text{LiFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{PO}_4$	Ingunn	XRD, TG
IAS_LFP_Ni05_2	$\text{LiFe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4$	Ingunn	XRD, Batteri, TG
IAS_LFP_AL01	$\text{LiFe}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{PO}_4$	Ingunn	XRD
IAS_LFP_Al05	$\text{LiFe}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{PO}_4$	Ingunn	XRD, Batteri
IAS_LFP_Mg01_2	$\text{LiFe}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{PO}_4$	Ingunn	XRD
IAS_LFP_Mg05	$\text{LiFe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{PO}_4$	Ingunn	XRD, Batteri
PS_LMN_Pec_02_910710	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	Pushpaka	Raman

10.2 Vedlegg 2

Oversikt over C-verdier for L(Mn,Ni)₂O₄-batteriene

Batteriprøve	Strøm brukt mAh	Antall C
LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄	0,1	C/20
LiMn_{1,3}Ni_{0,7}O₄	0,1	C/2
LiMn_{1,4}Ni_{0,6}O₄	0,1	C/4,5
LiMn_{1,6}Ni_{0,4}O₄	0,1	C/5
LiMn_{1,7}Ni_{0,3}O₄	0,1	C/14
LiMn_{1,3}Al_{0,2}Ni_{0,5}O₄	0,1	C/30
LiMn_{1,0}Al_{0,5}Ni_{0,5}O₄	0,1	C/24
LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄	0,5	C/5
LiMn_{1,4}Ni_{0,6}O₄	0,5	0,98C
LiMn_{1,7}Ni_{0,3}O₄	0,5	C/2
LiMn_{1,0}Al_{0,5}Ni_{0,5}O₄	0,5	C/6

10.3 Vedlegg 3

Oversiket over avstanden mellom topper Fo CV av LiFePO_4 og teoretisk kapasitet.

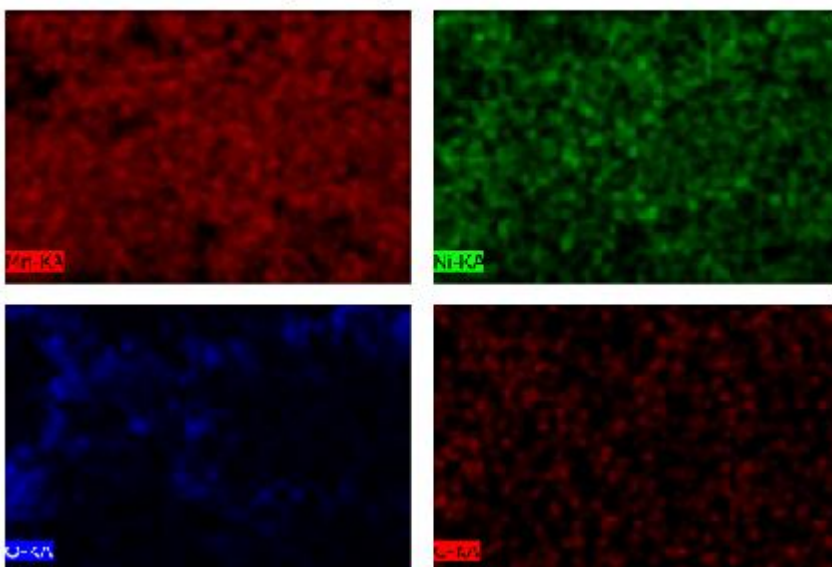
Materiale	Verdi på øvre topp	Verdt på nedre topp	Differanse
LiFePO_4	3,59	3,28	0,31
$\text{LiFe}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{PO}_4$	3,77	3,10	0,67
$\text{LiFe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{PO}_4$	3,52	3,38	0,14
$\text{LiFe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4$	3,55	3,32	0,23
$\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$	3,52	3,39	0,13

Batteri	Teoretisk kapasitet (egen utregning)
LFP	169,9
LFP 5% Ni	168,4
LFP 5% Mg	170,28
LFP 5% Al	170,14
LFP 5% Co	168,4

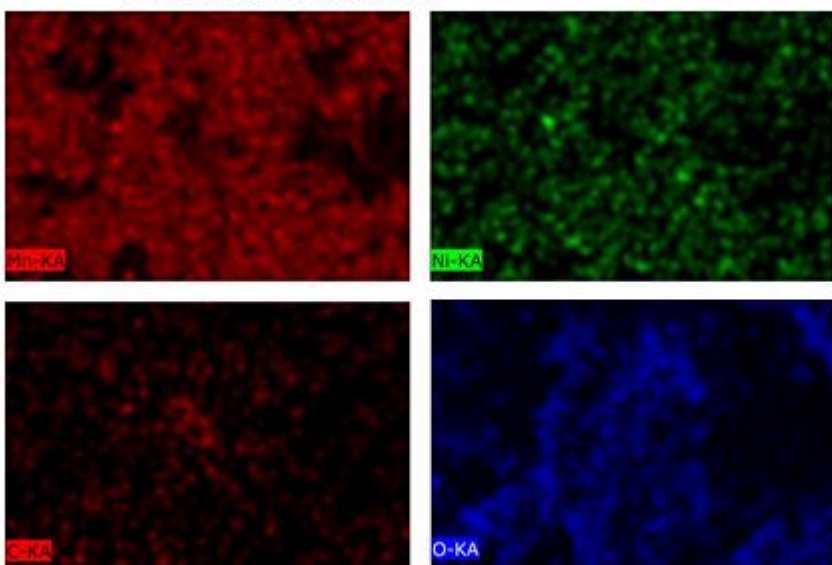
10.4 Vedlegg 4

EDS-bilder.

$\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$



$\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$



LiFePO₄

