

Nye materialer til fremtidens genopladelige batterier

- Et kig ind i batteriets atomare verden

Udnyttelse af genopladelige batterier i el-biler og til opbevaring af vedvarende energi sætter nye krav til batteriets ydeevne, effektivitet, sikkerhed og ikke mindst pris. I udviklingen af nye batterimaterialer er detaljeret forståelse af de processer, der sker på atomar skala, når batteriet af- og oplades, essentielt for udviklingen af designkriterier for fremtidens forbedrede batterier.

Af Christian K. Christensen*, Christian Henriksen* og Dorte B. Ravnsbæk, Institut for Fysik, Kemi og Farmaci, Syddansk Universitet

Da Sony i 1991 lancerede deres første genopladelige Li-ion batteri, startede det, hvad der kan betegnes som en mindre teknologisk revolution. Dette skyldtes, at Li-ion teknologien både ift. spænding og specifik energi, overgår sine genopladelige forgængere, f.eks. NiCd- og Ni-metalhydridbatteriet, se tabel 1 [1-3]. Det er svært at forestille sig, at den udvikling, der har været inden for mobiltelefoner, tablets og bærbare computere, ville have været mulig uden Li-ion-batteriet. Teknologiens succes afspejles blandt andet i, at der i 2014 blev solgt mere end tre milliarder Li-ion-batterier til elektronik alene [4].

det elektriske net. Batterisystemer til dette marked skal kunne levere 20-40 megawatt (MW) og opbevare 5-10 megawatt-timer (MWh) strøm [5,6]. En størrelsesorden, der næppe var tænkelig blot 10 år tilbage. I Danmark, som geografisk er godt placeret i forhold til vindenergi, er udviklingen af effektive, sikre og billige batterier til opbevaring af elektricitet uhyre vigtig for at skabe en fornuftig energiøkonomi baseret på vedvarende energi.

Opbevaring og levering af energi i den størrelsesorden sætter nye krav til batteriernes pris, levetid, sikkerhed og ikke mindst deres effektive ydeevne. Disse karakteristika afhænger i høj grad af de materialer, som batteriets komponenter, særligt elektroderne og elektrolytten, består af. Design af nye forbedrede materialer kræver derfor et indgående kendskab til sammen-

Batteriteknologi	Specifik energidensitet (Wh/kg)	Spænding (V)	Ulemper
Blybatteri	30-40	2.1	Pb er skadeligt for miljøet
Nikkel-Cadmium	40-60	1.2	Cd er skadeligt for miljøet
Nikkel-metalhydrid	60-120	1.2	Dyr, høj selv-afladningsrate
Li-ion m. grafitanode			
<i>Positiv elektrode:</i>			
LiCoO ₂	150-200	3.6	Usikker, Co er miljøskadeligt
LiFePO ₄	90-120	3.3	Lav elektrisk ledningsevne
LiMn ₂ O ₄	100-150	3.7	Kapacitetstab v. T > 55°C
Mg-ion*	400-500	~3.1	Under udvikling
Al-ion*	>1000	~2.6	Under udvikling
*De angivne værdier er projektioner eller højest kendte værdi.			

Tabel 1. Genopladelige batteriteknologier, deres specifikke energidensitet, spænding samt kort beskrivelse af teknologiens væsentligste ulemper [1-3].

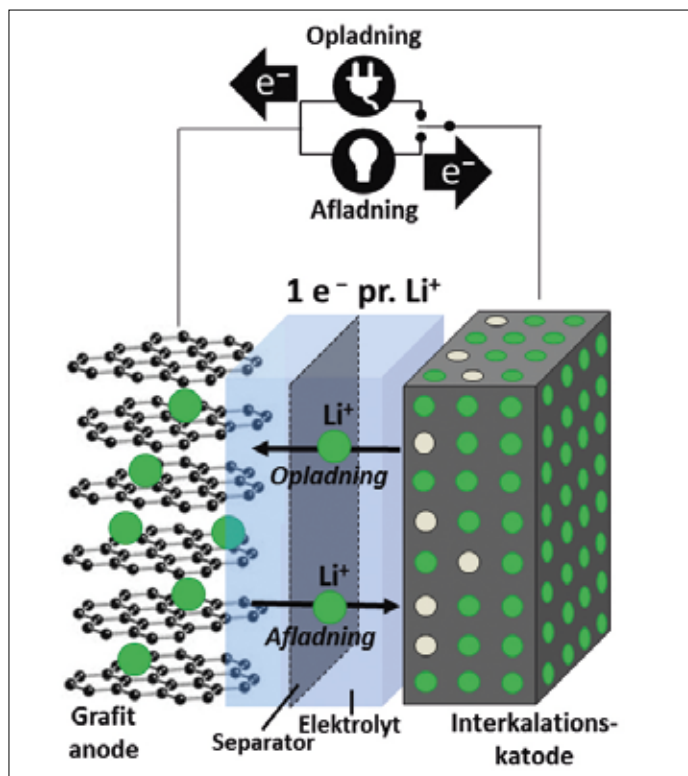
Fra elektronik til energiopbevaring

Genopladelige batterier bliver i større grad benyttet i mere energikrævende anvendelser, som watt-tungt værktøj, husholdnings-apparater og ikke mindst i et stigende antal el-biler. Samtidig står teknologien allerede overfor det næste store marked: Opbevaring af vedvarende energi og stabilisering af fluktuationer på

hænge mellem batterimaterialernes elektrokemiske egenskaber, deres kemiske sammensætning og struktur på atomar skala.

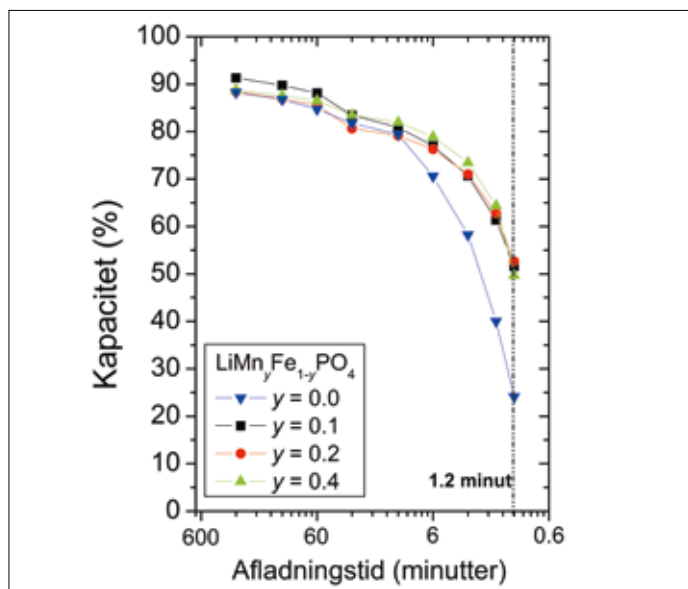
Høj effekt med høj effektivitet

Et vigtigt aspekt for batterier, der skal kunne udligne fluktuationer på det elektriske net eller opbevare energi fra vindmøller,



Figur 1. Schematisk tegning af komponenterne og det overordnede princip i et Li-ion batteri.

er, at de kan af- og oplades hurtigt (typisk inden for 15 minutter). Med andre ord skal de kunne håndtere høje strømstyrker og dermed levere en høj effekt (watt) [5,6]. En høj effekt er også nødvendig for batterier til watt-tunge anvendelser som større typer af værktøj og el-biler.

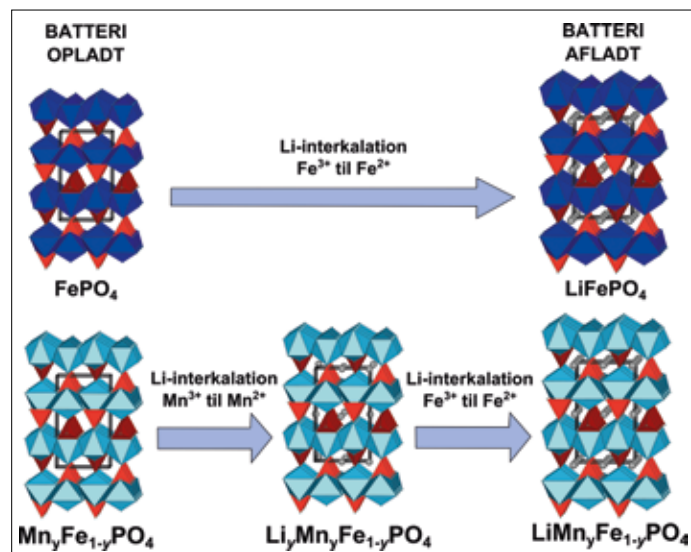


Figur 2. Kapacitet (i % af teoretisk kapacitet) målt ved forskellige afladningstider for Li-ion batterier med positive elektroder af $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$, $y = 0.0, 0.2$ og 0.4 [7].

De positive elektrodematerialer, der i dag anvendes i kommercielle Li-ion-batterier, lider typisk under, at de ved hurtig afladning ikke kan levere deres fulde kapacitet. Et batteri baseret på LiFePO_4 vil f.eks. kun levere ca. 70% af elektrodens fulde kapacitet (170 mAh/g), hvis det aflades på under seks minutter, figur 2 [7]. Dette skyldes både elektronisk modstand i elektrodematerialet og fald i batteriets ledningsevne pga.

overfladereaktioner [2], men i høj grad også kinetikken af den faseomdannelse, der sker, når Li-interkaleres og ekstraheres fra elektroderne [7].

For jernfosfat forløber en første ordens faseovergang mellem FePO_4 og LiFePO_4 , når batteriet aflades. Der har været stor forskningsmæssig opmærksomhed på denne omdannelse, som tyder på, at Li-indholdet i de to faser kun afviger i lille grad fra hhv. 0 og 1, figur 3 og 4. Opbygningen af det krystallinske jernfosfat-netværk ændres ikke signifikant under denne omdannelse, men volumen af strukturen stiger dog med ca. 6,5 volumenprocent primært pga. ændringen af jerns ionradius ved reduktion fra Fe(III) til Fe(II) [7]. Det betyder, at faseovergangen resulterer i dannelse af ufavorable inkohærente fasegrænser i materialets partikler.



Figur 3. Schematisk illustration af de overordnede strukturelle faseomdannelser i LiFePO_4 og $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ under Li-ion batteriets afladning (røde tetraeder: $[\text{PO}_4]$, Mørkeblå oktaeder: $[\text{FeO}_6]$, Lyseblå oktaeder: $[\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_6]$ og Grå atomer: Li).

Øget effektivitet via metastabile faste opløsninger

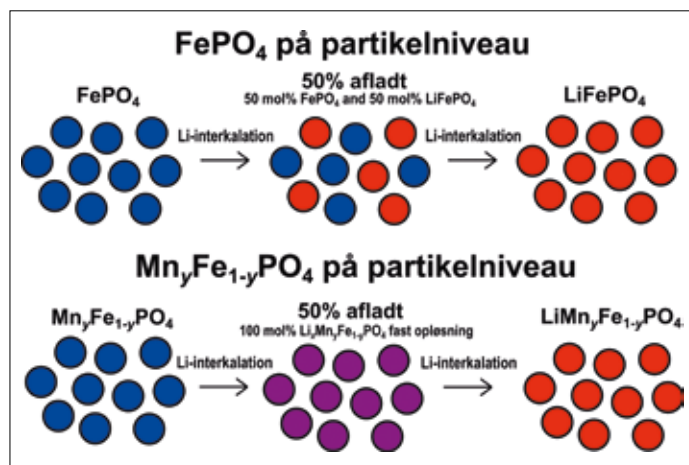
Ved at inkorporere mangan på jern-positionerne i krystalstrukturen af FePO_4 opnås materialer af formen $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$, $0 \leq y \leq 1$. Ved Mn-indhold på 20-40% øges batteriets afladningseffektivitet, så elektrodens kan levere 80% af den maksimale kapacitet, når det aflades på seks minutter og stadig over 50%, når det aflades på bare 1,2 minut mod kun 22% for LiFePO_4 , figur 2.

Denne forbedring kommer som følge af, at mekanismen for faseovergang forbundet med Li-interkalering ændres fundamentalt ved tilstedeværelse af mangan. Overordnet set vil først Mn og derefter Fe reduceres (ved 4.1 og 3.5V for hhv. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ og $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ mod Li/Li^+), når Li interkaleres i strukturen. Li-interkalationen sker derved i to trin, og der dannes et intermedat i faseovergangen med formen $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$, figur 3. Derfor er volumenforskellen mellem de faser, der dannes i elektroden mindre end for FePO_4 , hvor interkalationen og dannelse af den fuldt lithierede fase, LiFePO_4 , sker i et trin.

Reduktionen i volumenændringen betyder, at ved Mn-indhold på 20-40% kan faseovergangene under batteriafladning forløbe som en fast-opløsningsreaktion. Det vil sige, at mængden af Li i materialet kontinuert stiger, figur 4, så elektroden under hele afladningen består af én homogen fase: $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$, $0 \leq x \leq 1$ [7]. Der er en direkte sammenhæng mellem afladningseffektiviteten, og i hvor stor grad Li-interkaleringen kan foregå kontinuert som en fast-opløsning.

Der forskes nu i, om denne tilgang kan benyttes til design af materialer med yderligere forbedret effektivitet under hurtigt

afladning ved at inkorporere andre eller flere metaller samt til nye billigere Li-ion elektrodematerialer med høj effektivitet f.eks. baseret på silica eller hydroxider.



Figur 4. Skematisk illustration af faseomdannelser i LiFePO_4 og $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ ($0.2 \leq y \leq 0.4$) på partikelniveau under Li-ion batteriets afladning.

Operando røntgendiffraction

Forståelsen af disse faseovergange er opnået vha. operando røntgendiffraction, hvor høj-intensitet synkrotron røntgenstråling sendes igennem specialdesignede batteritestceller [8], mens batteriet af- og oplades. Hvert 10-30 sekund optages et røntgendiffraktogram fra cellen, som kan omsættes til information om elektrodens atomare struktur og kemiske sammensætning, figur 5. De faste opløsninger af $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ er metastabile og ville derfor ikke være blevet observeret, hvis elektrodematerialerne var blevet studeret, mens batteriet var i hvile. Det er altså muligheden for at studere de strukturelle omdannelser under dynamiske operando betingelser, der er nøglen til at forstå det fænomen, der lægger til grund for materialeforbedringen.

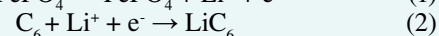
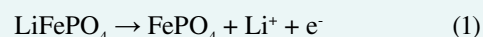
Mg- og Al-ionbatterier er billigere alternativer

Rentabel energiopbevaring i batterier på MWh-skala kræver en signifikant reduktion af prisen. En lovende mulighed er at udskifte den aktive ion, Li^+ med væsentlig billigere alternativer som Mg^{2+} og Al^{3+} , se figur 6 [9]. Reduktionen i prisen kommer bl.a. af, at magnesium og aluminium er lettere at udvinde og forefindes naturligt i langt højere grad end lithium. Dette kan

Li-ion-batteriet

Det klassiske Li-ion batteri, figur 1, består af en positiv (katode) og en negativ (anode) elektrode, der er fysisk adskilt af en ion-permeable membran (separator) samt en flydende elektrolyt bestående af et uorganisk Li-salt (typisk LiPF_6) i et eller flere organiske opløsningsmidler. Den negative elektrode er oftest lavet af grafit, hvori Li-ionerne kan interkaleres mellem karbonlagene i den lagdelte grafitstruktur. Den positive elektrode består af et uorganisk materiale, typisk et oxid eller fosfat af et overgangsmetal, tabel 1. I laveste energitilstand, dvs. den afladte tilstand, forefindes Li-ionerne i den positive elektrode.

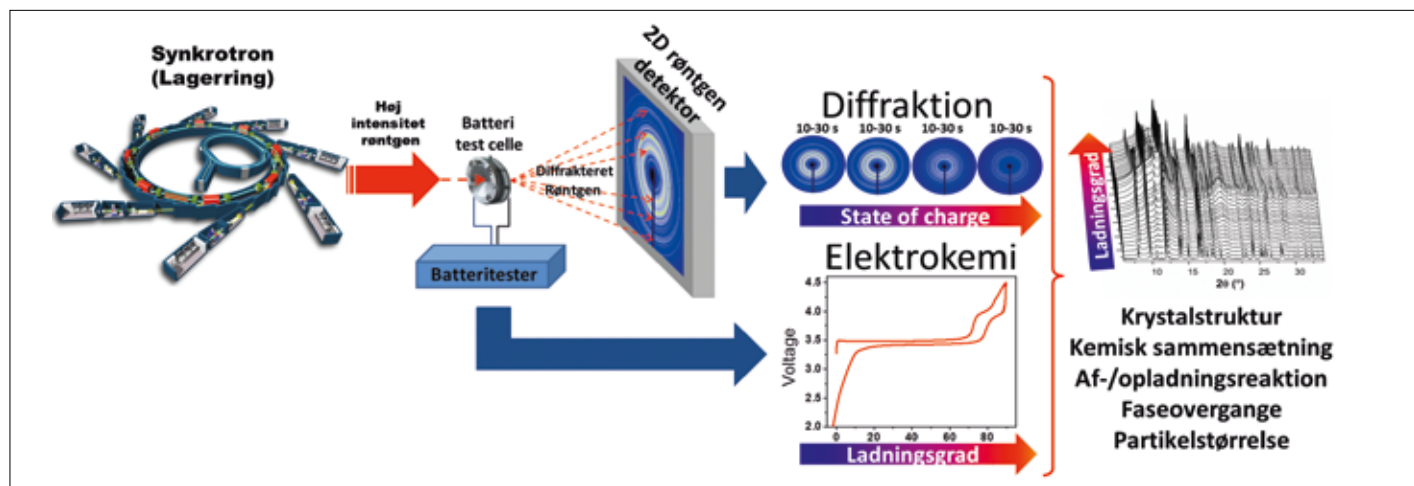
Når batteriet oplades, flyttes elektroner fra den positive elektrode til den negative elektrode gennem det ydre kredsløb. Herved oxideres overgangsmetallet og Li-ioner frigives. Består elektroden f.eks. af LiFePO_4 vil reaktion 1 forløbe. Li-ionerne transporteres via elektrolytten direkte gennem batteriet til den negative elektrode, hvor de interkaleres i grafitstrukturen, reaktion 2. Elektrolytten skal således have høj ionisk ledningsevne, men lav elektronisk ledningsevne. Elektroderne skal derimod ideelt set have høj ledningsevne for både ioner og elektroner.



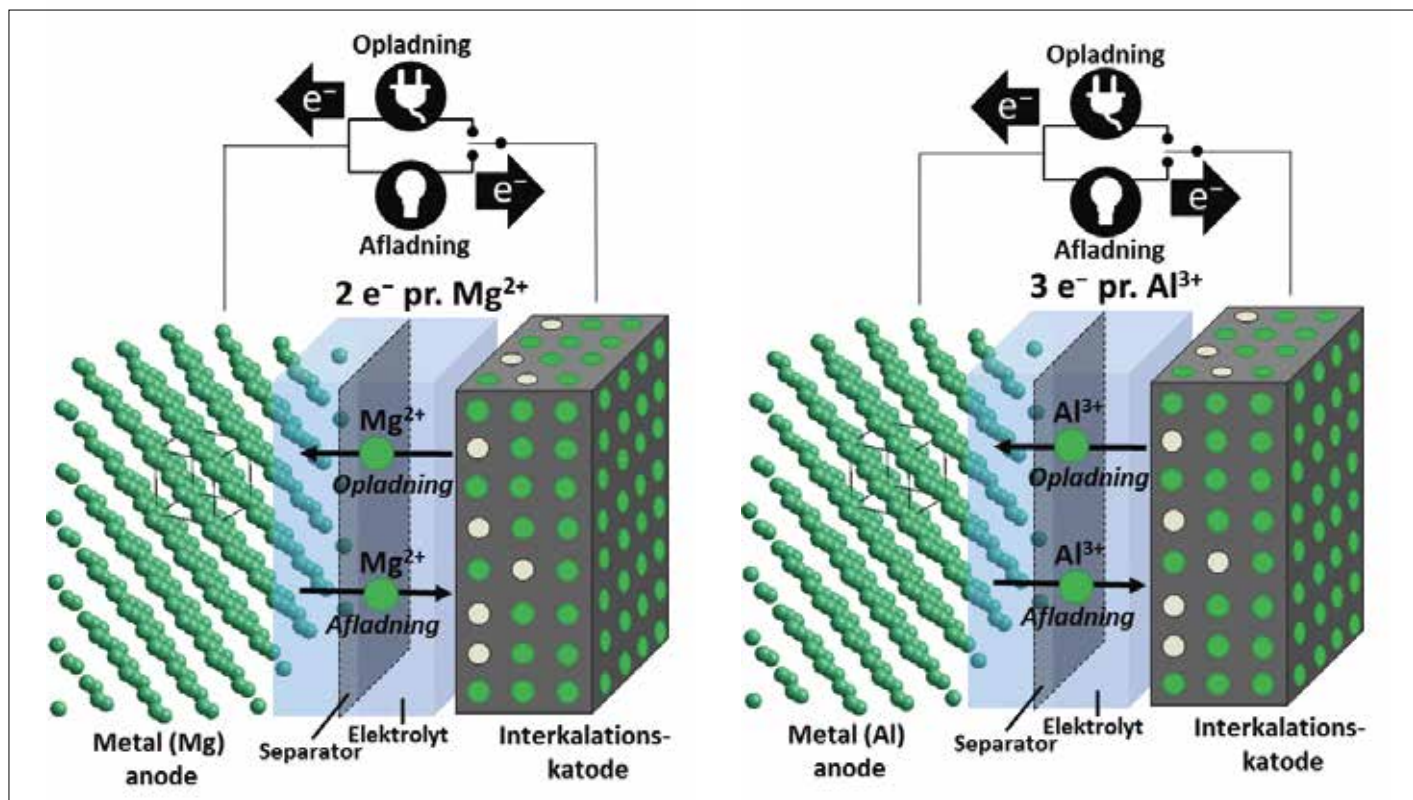
Batteriets overordnede egenskaber vil således være bestemt af overgangsmetallets reduktionspotentiale mod reduktionspotentialet af lithium (spændingen) og antallet af Li-ioner elektroderne kan optage/afgive (specifik kapacitet målt i mAh/g).

også vise sig at blive meget vigtigt, da beregninger tyder på, at forekomsten af lithium ikke vil række til en væsentlig forøgelse af produktionen af Li-ion batterier [10].

Mg^{2+} og Al^{3+} har desuden den store fordel, at fordi de er multivalente, kan de generere hhv. to og tre gange så mange elektroner (strøm) som Li^+ , hver gang en ion transporteres fra den negative til positive elektrode. Derudover tyder forskning på, at Mg- og Al-metal kan anvendes direkte som negative elektroder, da disse ikke, i modsætning til Li-metal, danner



Figur 5. Illustration af princippet bag operando røntgen diffractionsstudier af batterier under af- og opladning, hvor elektrokemiske observationer og diffractionsignaler fra batteriet kobles sammen for at opnå detaljeret forståelse af faseovergangene i elektrodematerialerne.



Figur 6. Skematisk tegning af komponenterne og det overordnede princip i Mg- og Al-ion batterier. Bemærk, at de negative elektroder (anoderne) består af de rene metaller i modsætning til Li-ion batteriet (figur 1), der benytter en grafitanode.

skadelige dendritter under opladningen [11]. Disse egenskaber vil øge energidensiteten betydeligt. Projektioner tyder på, at den specifikke energidensitet vil kunne øges med mindst en faktor tre, se tabel 1.

Flaskehalsen: Velfungerende positive elektrodematerialer

En udfordring på vejen mod velfungerende Mg- og Al-ionbatterier er udvikling af katodematerialer, der tillader effektiv transport af Mg^{2+} og Al^{3+} , som har højere ladningstæthed ($\rho_q(\text{Mg}^{2+}) = 120$ og $\rho_q(\text{Al}^{3+}) = 770 \text{ C/mm}^3$) end Li^+ ($\rho_q(\text{Li}^+) = 98 \text{ C/mm}^3$) og derfor vekselsvirker med de øvrige atomer i elektrodens struktur i langt højere grad. Det resulterer i dårlig interkalationskinetik og i nogle tilfælde fuldstændig nedbrydning af elektrodematerialets struktur, hvorved den reversible kapacitet falder drastisk [12].

Udvikling af nye materialer, der er fundamentalt anderledes end dem, der anvendes i Li-ion batterier er derfor nødvendig. I øjeblikket er der særlig fokus på Chevrel faser, som Mo_6S_8 , MS_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, V}$) samt forskellige krystallinske polymorfer af MnO_2 . Her er særligt lagdelte og porøse strukturer interessante. Anvendelse af titan dioxid (TiO_2) og vanadium pentaoxid (V_2O_5), der er lovende elektrodematerialer til Li-ion batterier, undersøges også som katodematerialer til Mg- og Al-ion batterier [12].

Konklusion

Genopladelige batterier er til stadighed inde i en rivende udvikling, hvor nye forbedrede og billigere teknologier udvikles for at muliggøre brug af batterier i flere og større anvendelser, udligning af fluktuationer på det elektriske net og opbevaring af vedvarende energi. I denne udvikling er præcis forståelse af de strukturelle omdannelser, der sker under dynamiske af- og opladningsbetingelser, uhyre vigtig for at skabe designkriterier for nye materialer. Derfor er operando diffraktionsstudier et

essentielt værktøj i denne forskning, ikke kun til forståelse af krystallinske faseovergange, men også i studier af nedbrydning af krystallinske elektrodestrukturer eller i fremtiden – endda til studier af ionopbevaring og transport i amorfe materialer.

E-mail:

Dorthe B. Ravnsbæk: dbra@sdu.dk

*) Disse forfattere har bidraget ligeligt til denne artikel

Referencer

- Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 2001, 414, 359-367.
- Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 176-184.
- Rechargeable magnesium battery: Current status and key challenges for the future, P. Saha, M. K. Datta, O. I. Velikokhatnyi, A. Manivannan, D. Al-man, P. N. Kumta, *Prog. Mater. Science* 2014, 66, 1-86.
- Ifølge U.S. Securities and Exchange Commission (tilgængelig på www.sec.gov/Archives/edgar/).
- www.a123energy.com/grid-energy-storage-system.htm.
- Batteries for energy generation and storage: A perspective from MIT professor and entrepreneur Yet-Ming Chiang, *MRS Bulletin* 2011, 36, 681-682.
- Extended Solid Solutions and Coherent Transformations in Nanoscale Olivine Cathodes, D. B. Ravnsbæk, K. Xiang, W. Xing, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, P. Gionet, K. W. Chapman, P. J. Chupas, and Y.-M. Chiang, *Nano Lett.* 2014, 14, 1484-1491.
- The AMPIX electrochemical cell: a versatile apparatus for in situ X-ray scattering and spectroscopic measurements, Olaf J. Borkiewicz, Badri Shyam, Kamila M. Wiaderek, Charles Kurtz, Peter J. Chupas and Karena W. Chapman, *J. Appl. Cryst.* (2012). 45, 1261-1269.
- A Better Battery - Chemists are reinventing rechargeable cells to drive down costs and boost capacity, Richard van Noorden, *Nature*, 2014.
- The trouble with lithium—Implications for future PHEV production for lithium demand: Meridian International Research, W. Tahlil, 2007. Tilgængelig på: www.meridian-int-res.com/Projects/Lithium_Problem_2.pdf.
- Progress in rechargeable magnesium battery technology, D. Aurbach, G. S. Suresh, E. Levi, A. Mitelman, O. Mizrahi, O. Chusid, M. Brunelli, *Adv. Mater.* 2007, 19, 4260-4267.
- Recent Advances in Rechargeable Magnesium Battery Technology: A Review of the Field's Current Status and Prospects, M.-S. Park, J.-G. Kim, Y.-J. Kim, N.-S. Choi, & J.-S. Kim, *Isr. J. Chem.* 2015, 714, 572-585.