



Foto: Roberto Sorin, unsplash.com.

Fremtidens bæredygtige batterier

Det kommercielle Li-ion-batteri fejrede for nylig sin 30-års fødselsdag og har allerede sat et stort aftryk på vores samfund. I dag giver teknologien liv til stort set al elektronik, vi omgiver os med, og har dertil fundet vej ind i elbiler. Genopladelige batterier står nu overfor den næste landvinding: Lagring af vedvarende energi. De nye anvendelser og det stigende forbrug af Li-ion-batterier sætter store krav til ydeevne, levetid, pris og bæredygtighed.

Af Bettina Pilgaard Andersen og Dorthe Bomholdt
Ravnsbæk, Institut for Kemi, Aarhus Universitet

I 2019 modtog de tre hovedmænd bag Li-ion-batteriet Michael S. Whittingham, John B. Goodenough og Akira Yoshino Nobelprisen i Kemi for deres opfindelse. Med rette! For siden Sony i 1991 lancerede deres første genopladelige Li-ion-batteri

har teknologien taget fart [1]. Det afspejles for eksempel i det enorme verdensomspændende salg af smartphones, tablets og bærbare computere og et stadigt stigende salg af el- og hybridbiler. Det genopladelige batteri finder dog ikke kun sin anvendelse i hverdagens transportable enheder, men er også en mulig løsning på miljømæssige problemstillinger som lagring af vedvarende energi.

I 2020 producerede Danmark 28 TWh el ved afbrænding af kul, olie, naturgas, biobrændsler, affald samt brug af vind-, sol- og vandenergi. Heraf kommer 58 procent fra vindenergi. I dette regnskab eksporteres 1,8 TWh, mens 8,6 TWh importeres fra vores nabolande [2]. Denne ubalance skyldes, at der endnu ikke er mulighed for effektiv lagring af den lokalt producerede grønne energi - en problemstilling, som det genopladelige batteri kan være med til at løse, og dermed effektivisere vores brug af grøn vedvarende energi.

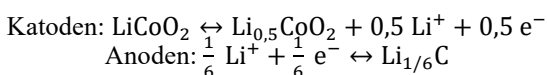
Hvordan virker et genopladeligt Li-ion-batteri?

Et genopladeligt Li-ion-batteri (figur 1) har tre essentielle komponenter: En negativ elektrode (anode), en positiv elektrode (katode) og elektrolyt. Det er i de to elektroder, som består af fast stof, at elektrisk energi (strøm) omsættes til kemisk energi under opladning og tilbage til elektrisk energi igen under afladning.

Når batteriet er i den afladte tilstand, befinder Li-ionerne og de tilhørende elektroner sig i katoden. Ved opladning bruges elektrisk energi (fra stikkontakten) til at tvinge elektroner ud af katoden og via det elektriske kredsløb over i anoden. Da elektronerne er negativt ladede, vil der samtidig tvinges Li-ioner (som er positivt ladede) ud af katoden. Li-ionerne kan ikke løbe i det elektriske kredsløb, og de vil i stedet overføres til den flydende elektrolyt, der ligger mellem de to elektroder. Elektrolytten, der er designet til at transportere ioner, vil nu sørge for, at Li-ionerne bringes over til anoden, hvori de forenes med elektronerne, der kom gennem det elektriske kredsløb. Batteriet indeholder nu den elektriske energi, som denne proces har ”kostet”, og kan opbevare energien, indtil vi slutter det elektriske kredsløb til igen for at benytte strømmen. Når dette sker, forløber den modsatte proces og den elektriske energi frigives igen.

Mere spænding

I de første kommercielle Li-ion-batterier bestod katoden af litiumkoboltoxid, LiCoO₂, mens anoden bestod af grafit. De kemiske reaktioner, der sker i disse materialer, når batteriet af- og oplades, kan beskrives som:

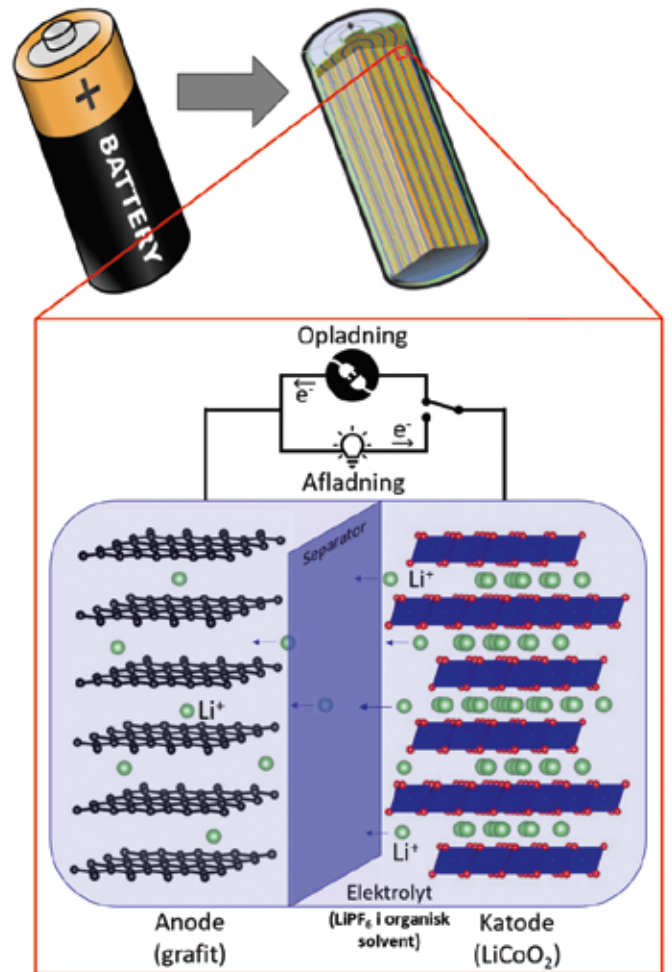


Som det ses, oxideres kobolt (Co), mens karbon (C) reduceres ved reaktion mod højre (opladning). Den elektriske energi, der benyttes til at flytte elektroner fra katoden til anoden, omdannes således til kemisk energi ved at drive disse reaktioner [3].

I dag, 30 år efter Li-ion-batteriets kommercialisering, består anoderne i kommercielle Li-ion-batterier stadig hovedsageligt af grafit, men andre materialer såsom Li₄Ti₅O₁₂ og silicium vinder også ind (se tabel 1, side 14). På katodesiden benyttes typisk materialer, der minder om LiCoO₂, hvori en del af kobolten er udskiftet med andre metaller [4,5].

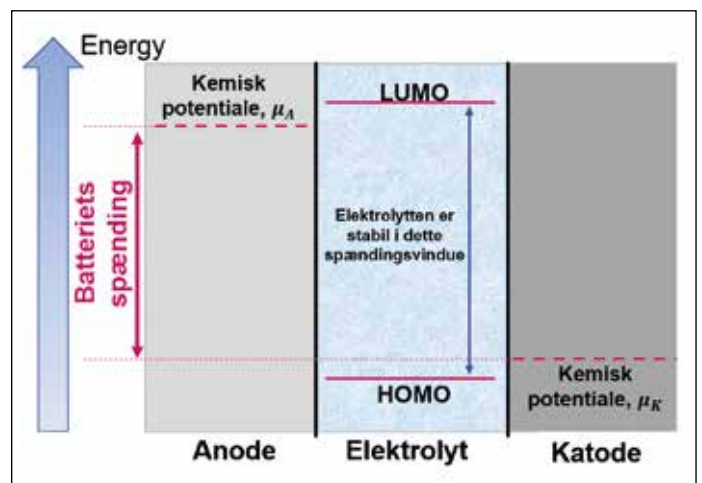
Reaktionerne, der forløber i katoden og anoden under af- og opladning, danner baggrund for spændingen af batteriet, som afhænger af forskellen i kemisk potentiale mellem de to elektroder (figur 2). Med andre ord er forskellen i energi forbundet med de to reaktioner (forskellen i reduktionspotentialerne for reaktionerne) [13]. Det betyder, at batteriets spænding kan øges ved at vælge katoder og anoder med stor forskel i kemisk potentiale. Et batteri baseret på LiCoO₂ og grafit leverer en spænding på cirka 3,6V.

Derfor fokuserer forskningsaktiviteter blandt andet på at udvikle nye elektrodematerialer, der øger spændingen af batteri-

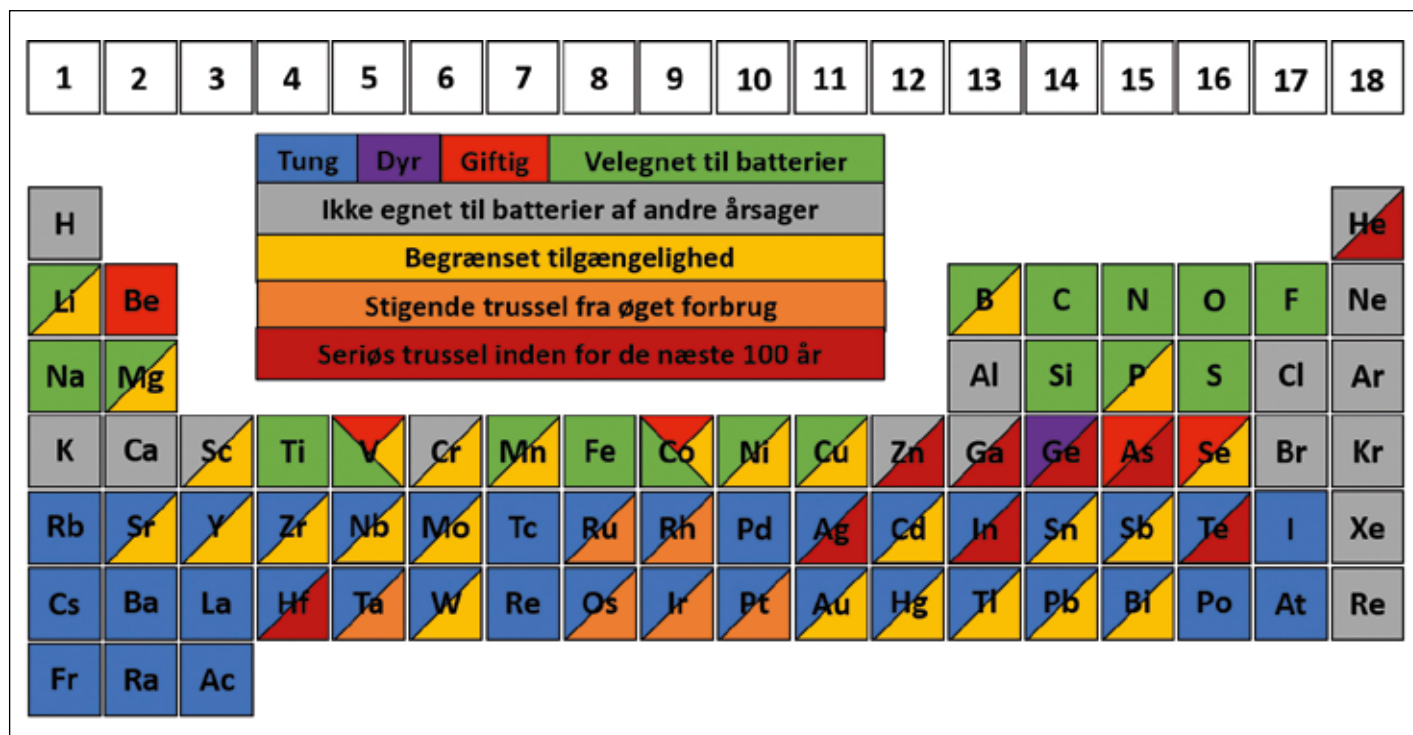


Figur 1. Zoom af et batteri med skematisk illustration af opbygningen af et klassisk Li-ion-batteri. For hver Li-ion, der bevæger sig fra katoden til anoden under opladning, flyttes én elektron (dvs. strøm) via det ydre kredsløb.

erne. Det kan for eksempel gøres ved at benytte andre metaller end kobolt eller udskifte oxid (O) med andre mere elektronegative ioner, som for eksempel fluorid (F). Teoretisk kunne man forestille sig Li-ion-batterier med en spænding på op mod 5,9V. Dog begrænses spændingen også af den elektrokemiske stabilitet af elektrolytten. Denne er bestemt af energiforskellen mel-



Figur 2. Sammenhæng mellem de elektrokemiske potentialer af elektroderne i forhold til de relative energier af HOMO og LUMO for elektrolytten. Disse tre komponenter bestemmer batteriets spænding.



Figur 3. Inddeling af det periodiske system efter elementernes vægt, pris, giffighed, tilgængelighed og egnethed til brug i batterier [13,18].

lem elektrodens højest besatte og lavest ubesatte molekyllære orbital (de såkaldte HOMO og LUMO). Det kemiske potentiale for anoden skal derfor være placeret under LUMO, mens det for katoden skal være placeret over HOMO, som illustreret på figur 2, side 13. Hvis dette ikke er opfyldt, vil elektrolytten blive reduceret eller oxideret på henholdsvis anoden eller katoden. Den elektriske energi, der tilføres batteriet under opladning, vil derved blive forbrugt i denne proces og vil ikke kunne frigives igen, da processen er irreversibel [13]. Derfor er der også, forskningsmæssigt, stor fokus på at udvikle nye elektrolytter til batterier med høj spænding.

Højere kapacitet

Hvor meget strøm et Li-ion-batteri kan levere, inden det skal genoplades (for eksempel hvor langt en elbil kan køre på en opladning), dvs. batteriets kapacitet, afhænger altså af, hvor mange elektroner, og dermed hvor mange Li-ioner, der kan flyttes mellem de to elektroder. Eller med andre ord, hvor mange Li-ioner og elektroner, der kan frigives og genindsættes i de faste materialer, der udgør elektroderne (for eksempel grafit og LiCoO_2).

Den teoretiske kapacitet af et elektrodemateriale, givet i mAh/g, kan beregnes ud fra formel (1), hvor n er antal elektroner (eller Li-ioner), der kan frigives og genindsættes i materialet, F

er Faradays konstant (96485,3 C/mol) og M er elektrodematerialets molarmasse [13].

$$C_t = \frac{nF}{3,6 \cdot M} \quad (1)$$

Formlen fortæller os, at materialer med lave molarmasser vil give en højere kapacitet. Derfor fokuserer udviklingen af nye batterimaterialer primært på grundstoffer, der ligger forholdsvis højt i det periodiske system (figur 3). Samtidig vil man naturligvis gerne øge n i formelen, dvs. øge antal elektroner (eller Li-ioner), der kan frigives og genindsættes i materialet. Det kan opnås ved at vende sig mod helt nye elektrodematerialer. For eksempel kan alle tre Li-ioner (og dermed tre elektroner) i katodematerialet $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [14] udnyttes i modsætning til kun $\frac{1}{2}$ Li i LiCoO_2 , hvorfor kapaciteterne er hhv. 197 og 137 mAh/g. Derfor undersøges brugen af silicium (Si) som anode også intenst, da det kan optage >5 Li per Si, hvilket giver en teoretisk kapacitet på >4.000 mAh/g. Desværre er Si-anoder ikke stabile og mister hurtigt deres evne til at levere den høje kapacitet [15].

Længere levetid

Vi kender alle frustrationerne forbundet med ældre telefo-

Specifik anvendelse	Li-ion batteriteknologi	Batteristørrelse	Antal enheder forventet produceret i 2016-2050
Smartphones	LCO-G, NCM-G	5-15 Wh	8 milliarder
Tablets og bærbare computere	NCM-G, LCO-G	20-150 Wh	5 milliarder
Elværktøj	NCM-G, LMO-G	15-50 Wh	400 millioner
Elcykler	NCM-G, LMO-G	150-400 Wh	2 milliarder
Hybridbiler, elbiler og varebiler	NCM-G, LMO-G, NCA-G	5-250 kWh	1,25 milliarder
Andre enheder i hjemmet	NCM-G, LFP-LTO	3-30 kWh	100 millioner

Tabel 1. Type af Li-ion batteriteknologi, der anvendes i forskellige apparater. Katodematerialer: LCO, LiCoO_2 , NCM; $\text{Li}_{1,05}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})_{0,95}\text{O}_2$; LMO, LiMn_2O_4 ; NCA, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$. Anodematerialer: G, grafit; LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [3].

ner eller computere, der skal lades konstant, fordi batteriet er slidt. Men hvad sker der egentlig inde i batteriet, når det slides? Spørgsmålet har desværre ikke et simpelt svar, da forringelse af batteriers ydeevne skyldes en række komplekse fænomener, der er forbundet med hinanden og påvirkes af mange parametre [16]. Dog tyder alt på, at tab af ydeevne har tre hovedårsager [17]:

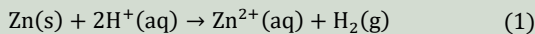
- 1) En del af Li-ionerne forbruges af uønskede kemiske reaktioner (for eksempel nedbrydning af elektrolytten).
- 2) En del af elektroderne bliver inaktive, fordi de for eksempel mister elektrisk kontakt med kredsløbet eller opløses i elektrolytten.
- 3) Batteriet mister sin evne til at transportere ioner og elektroner gennem elektroderne og elektrolytten. Det kan for eksempel ske ved dannelsen af passiverende lag på overfladen af elektroderne eller på grund af omdannelser i elektrodernes struktur [18].

Disse processer påvirkes naturligvis af, hvordan batteriet bruges. Hvis der for eksempel trækkes en høj strøm (dvs. forbruger

Batteriets historie

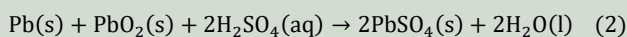
Ordet "batteri" har eksisteret siden slutningen af 1740'erne. Her brugte Benjamin Franklin ordet for første gang til at beskrive et system, der kan lagre elektricitet. Dette er blot første gang, at ordet er blevet brugt, men det menes, at det første batteri blev fremstillet allerede 250 f.Kr. Dette batteri kendes i dag som Bagdadbatteriet [5].

I 1800 fremstillede Alessandro Volta dét, der i dag er anerkendt som det første batteri. Voltasøjlen bestod af skiftende lag kobber og zink med en klud gennemvædet af en saltopløsning mellem hvert lag [5]. Herfra kunne H⁺ fra saltopløsningen reduceres ved oxidation af zink-katoden, og derved danne brint ved reaktionen givet i ligning (1) [6].



Grundet udviklingen af gasformig H₂ øgedes den indre modstand og resulterede i kortslutning. Derfor udviklede John Frederic Daniell i 1836 et Daniell-element. Denne elektrokemiske celle forbedrede voltasøjlen ved at løse brintproblemet, idet en ion-permeabel separator blev introduceret, og elektroder, samt elektrolytter, blev adskilt [7].

I 1859 udviklede Gaston Planté blysyre-batteriet, det første genopladelige batteri, som i dag stadig anvendes i blandt andet transportmidler [5,8]. Blysyre-batteriet består af en anode af metallisk bly og en PbO₂-katode, adskilt af en separator og nedsunket i svovlsyre. Ved afladning finder reaktionen givet i ligning (2) sted, mens opladning omfatter den modsatte reaktion [9]:



I 1899 opfandt Waldemar Junger et nyt genopladeligt batteri: Nikkel-cadmium-batteriet (NiCd). 90 år senere, i 1989, kom den mere miljøvenlige afløser: Det genopladelige nikkel-metalhydrid-batteri (NiMH), som stadig benyttes i et vist omfang i dag [10].

Dog er det langt mest benyttede genopladelige batteri i dag Li-ion-batteriet, som blev opfundet i 1970'erne af Michael Stanley Whittingham. I det første Li-ion-batteri blev Li-metal og titaniumdisulfid (TiS₂) anvendt som elektroder, og derved blev det første interkalationsbatteri skabt [11,12]. Herefter er udviklingen fortsat, nye elektrodematerialer og teknologier bliver udforsket og er i dag et stort forskningsområde i hele verden.

	Natrium	Litium
Redoxpotentiale (V vs. S.H.E)	-2,70	-3,04
Størrelse af kation (Å)	1,16	0,90
Atomvægt (amu)	22,99	6,94
Mængde i Jordens overflade	2%	0,002%
Pris (karbonater i 2011, €/kg)	4,11-4,49	0,07-0,37

Tabel 2. Forskelle mellem natrium og litium, som har indflydelse på blandt andet størrelse, kapacitet og pris af batteriet [19,20].

mange watt), vil risikoen for, at batteriet ældes hurtigt være større. Her skal det dog bemærkes, at nogle batterier er designet til at levere mange watt og derfor ikke påvirkes af dette i samme grad. Batteriets levetid er desuden meget påvirket af temperatur, særligt fordi processerne (1-3) forløber hurtigere ved højere temperatur. Dog kan kulde også skade batteriets levetid. Sidst, men ikke mindst, bør batterier ikke udsættes for mekanisk stress, dvs. bøjes eller udsættes for tryk, da det kan føre til uønskede reaktioner på elektrodernes overflader, og

ET CENTRALT VAKUUMSYSTEM. UTALIGE FORDELE.

Afhængigt af applikationen kan energibesparelser på op til 70 % opnås med et centralt vakuumssystem. Dette er ikke den eneste fordel. Sammen med dig kan vi identificere mange andre fordele, du kan opnå baseret på dine krav.

Lad vores eksperter rådgive dig!

Busch Vakuumenteknik A/S
87 88 07 77
info@busch.dk
www.buschvacuum.com

BUSCH
VACUUM SOLUTIONS

den elektriske kontakt mellem elektroder og kredsløb kan blive ødelagt [17].

Jagten på koboltfrie materialer

Det første kommercielle genopladelige batteri, som Sony lancerede, bestod som nævnt af en grafit anode og LiCoO_2 katode. Dog blev den høje pris, lave tilgængelighed og høje toksicitet af kobolt hurtigt et problem, hvorfor materialeforskere har arbejdet ihærdigt på at finde alternativer til LiCoO_2 . Dette har ført til udvikling af en række LiCoO_2 -lignende materialer, hvor en del af kobolten er udskiftet med andre metaller som nikkel og mangan, for eksempel $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (tabel 1, side 13). Disse materialer har forholdsvis høje energidensiteter og god stabilitet. Desværre er det ikke lykkedes at slippe helt af med kobolt i disse materialer.

Et kobolt-frit alternativ er LiFePO_4 , hvilket er et meget billigt, stabilt og miljøvenligt materiale. Dog har den forholdsvis lave spænding, og dermed lave energitæthed, begrænset brugen af materialet, men på grund af de stigende Co-priser, spås LiFePO_4 en lys fremtid. Udover disse materialer, arbejder forskere på at finde helt nye elektrodematerialer som anvender gængse overgangsmetaller, så som jern (Fe) og titanium (Ti), samt byggesten, for eksempel fosfat og silikat, som forefindes i store mængder i naturlige mineraler (figur 3, side 14) [3].

Fra litium til natrium

Det er dog ikke kun kobolt i batterierne, der kan vise sig at blive et problem. Den stigende batteriproduktion øger fokus på pris og miljøet. Det udfordrer også brugen af litium (Li), da det er en relativt begrænset ressource (figur 3, side 14). Men hvad er alternativet? Her vendes blikket mod grundstoffer som natrium (Na), magnesium (Mg), calcium (Ca) og aluminium (Al).

Natrium har mange egenskaber tilfælles med litium og grundstoffet har en høj naturlig forekomst i vores natur, hvilket betyder, at prisen på natriumholdige råstoffer er meget lavere end for tilsvarende litiumforbindelser. Derfor er natrium en potentiel meget lovende kandidat som aktiv ion i fremtidens batterier. De åbenlyse udfordringer, som er forbundet med brugen af natrium, er den øgede ionstørrelse, hvilket besværliggør iontransport i batteriet, natriums vægt og det højere reduktionspotentiale i forhold til litium. Disse forskelle er blandt andre opsummeret i tabel 2 på forrige. Udfordringerne vil resultere i et tungere batteri med en lavere kapacitet. Kort sagt indskrænker kemien, hvor effektivt et batteri, der kan produceres, og Na-ion-batteriet kan derfor aldrig komme til at leve op til Li-ion-batteriet, når det gælder ydeevne. Men ønsket om lave priser og høj grad af bæredygtighed giver Na-ion-batteriet sin berettigelse og teknologien er i disse år ved at finde vej til det kommercielle marked [21].

Fremtidens batteriteknologier

Hvor Li-ion-batteriet i dag benyttes til stort set alle anvendelser, der kræver et genopladeligt batteri, vil fremtiden sandsynligvis byde på en vifte af batteriteknologier, der er tilpasset til den enkelte anvendelses krav om ydeevne, levetid og pris. I fremtidens batteriteknologier kommer bæredygtighed ufravigeligt til at spille en stor rolle både i forhold til, hvilke ressourcer der benyttes i batteriets komponenter og i forhold til, hvor effektivt og nemt batterierne kan genbruges.

Udviklingen af fremtidens batteriteknologier kræver en stor global forskningsindsats, hvori der skal designes og fremstilles nye funktionelle batterimaterialer, som efterfølgende skal undersøges i stor detalje for at optimere batteriernes spænding, energitæthed, kapacitet, levetid, bæredygtighed og ikke mindst deres sikkerhed.



E-mail:

Dorthe Bomholdt Ravnsbæk: dorthe@chem.au.dk

Referencer

1. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 359-367.
2. Energinet, *Miljøredegørelse 2020*. 2020: <https://energinet.dk/EI/Gron-el/Deklarationer>.
3. Li, M., et al., *30 Years of Lithium-Ion Batteries*. Advanced Materials, 2018. **30**(33): p. 1800561.
4. Vaalma, C., et al., *A cost and resource analysis of sodium-ion batteries*. Nature Reviews Materials, 2018. **3**(4): p. 18013.
5. MarketsandMarkets, *Lithium-Ion Battery Anode Market by Materials (Active Anode Materials and Anode Binders), Battery Product (Cell and Battery Pack), End-Use (Automotive and Non-Automotive), and Region (Europe, North America, and Asia Pacific) - Global Forecast to 2026*. 2021.
6. Bobby, *History of Batteries: A Timeline*. 2014 [cited 2022 23 Februar]; Available from: <https://www.upsbatterycenter.com/blog/history-batteries-timeline/>.
7. Bellis, M. *History and Timeline of the Battery*. 2019 [cited 2022 22 Februar]; Available from: <https://www.thoughtco.com/battery-timeline-1991340>.
8. Nave, R. *Lead-Acid Battery*. [cited 2022 22 Februar]; Available from: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/leadacid.html>.
9. Alarco, J. and P. Talbot. *The history and development of batteries*. 2015 [cited 2022 22 Februar]; Available from: <https://phys.org/news/2015-04-history-batteries.html>.
10. Decker, F. *Volta and the "pile"*. 2005 [cited 2022 22 Februar]; Available from: <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-v01-volta.htm>.
11. Buchmann, I. *When Was the Battery Invented?* [cited 2022 23 Februar]; Available from: <https://batteryuniversity.com/article/bu-101-when-was-the-battery-invented>.
12. *The Nobel Prize: M. Stanley Whittingham - Facts*. 2019 [cited 2022 23 Februar]; Available from: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/whittingham/facts/>.
13. Liu, C., Z.G. Neale, and G. Cao, *Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries*. Materials Today, 2016. **19**(2): p. 109-123.
14. Sørensen, D.R., J.K. Mathiesen, and D.B. Ravnsbæk, *Dynamic charge-discharge phase transitions in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathodes*. Journal of Power Sources, 2018. **396**: p. 437-443.
15. Feng, K., et al., *Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications*. Small, 2018. **14**(8): p. 1702737.
16. Hu, X., et al., *Battery Lifetime Prognostics*. Joule, 2020. **4**(2): p. 310-346.
17. Dubarry, M., C. Truchot, and B.Y. Liaw, *Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model*. Journal of Power Sources, 2012. **219**: p. 204-216.
18. ACS, *The Periodic Table's Endangered Elements*.
19. Palomares, V., et al., *Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(3): p. 5884-5901.
20. Yabuuchi, N., et al., *Research Development on Sodium-Ion Batteries*. Chemical Reviews, 2014. **114**(23): p. 11636-11682.
21. Muñoz-Márquez, M.Á., et al., *Structure, Composition, Transport Properties, and Electrochemical Performance of the Electrode-Electrolyte Interphase in Non-Aqueous Na-Ion Batteries*. Advanced Materials Interfaces: p. 2101773.