

Ion-batterier

- “The Next Generation”

Lithium-ion batterier er strømkilden, der har revolutioneret vores transportable elektronik. Familien af ion-batterier er imidlertid større end som så og har meget, meget mere at byde på.

Forfatterne



Martin Søndergaard er postdoc ved CMC, Aarhus Universitet
mars@chem.au.dk



Jacob Becker er center manager for CMC, Aarhus Universitet
jbecker@chem.au.dk



Yanbin Shen er ph.d.-studerende ved CMC, Aarhus Universitet
yanbin@inano.au.dk



Bo Brummerstedt Iversen er professor og leder af CMC, Aarhus Universitet
bo@chem.au.dk

Man skal tilbage til starten af 1990'erne for at støde på de første virkeligt “mobile” mobiltelefoner – der dog stadig var på størrelse med en lille mursten. Meget af størrelsen skyldtes batteriet, der tilhørte første generation af en helt ny teknologi: Lithium-ion-batterier (forkortet “Li-ion”). De efterfølgende år bød på voldsomme fremskridt, der primært har været investeret i at gøre batterierne små, hurtigere at oplade og med højere energi-indhold. Det er årsagen til, at Li-ion batterier i dag har spredt sig til alle slags lommeelektronik, bærbare computere, tablets, GPS-systemer, osv.

I senere år har der været længere mellem de teknologiske gennembrud indenfor gængse Li-ion-batterier. Det ser vi bl.a. i den triste omstændighed, at elbiler og hybridbiler stadig ikke har fået deres ventede gennembrud. Forskerne er derfor begyndt at se sig om efter nye måder at bruge hele ion-batteri-teknologien på. Det indebærer bl.a. at gå bort fra det snævre fokus på transportabel elektronik og i stedet se på batterierne som en mulig, integreret del af vores elforsyning, fx til opbevaring af elektricitet fra vedvarende energikilder. I dette scenario bliver størrelsen af batteriet uvigtig – batteristationer kan sagtens være store. I stedet er det væsentligt, at batteriernes kernematerialer er så billige som muligt, og de skal kunne op- og aflades ekstremt mange gange, så cellerne i batteristationen ikke skal udskiftes konstant.

Omdrejningspunktet for alle disse nye perspektiver er materialeforskning: Behovet for dybere viden om de faststof-materialer, der er fyldt i næsten alle ion-batterier og giver dem evnen til at holde på elektricitet.

Sådan virker et ion-batteri

Overordnet set er der tre bestanddele i et ion-batteri: Katode-materialet, anode-materialet og elektrolytten. “Katode” og “anode” for den positive hhv. negative pol i batteriet. Ionerne – fx lithium-ioner i et Li-ion-batteri – kommer fra elektrolytten, der normalt er en væske, som udfylder rummet imellem katode- og anodematerialet. Disse to materialer holdes desuden adskilt af en tynd membran, som ionerne vandrer igennem.

Strukturen af katode- og anode-materialerne er alle gennemtrængt af et netværk af meget små kanaler. De er mindre end 1 nanometer (nm) i diameter, dvs. 0,000001 mm og kan løbe både 1, 2 og 3-dimensionelt gennem materialet. Kanalstørrelsen passer netop til størrelsen af de ioner (fx Li-ioner), der kommer fra elektrolytten. Opladningen af et ion-batteri består i, at man med den eksterne (opladnings)strøm tvinger ioner til at diffundere ud af katoden over i elektrolytten og videre derfra over i anodens materiale, som infiltreres via netværket af ion-kanaler.

Processen er ikke spontan og kræver derfor tilførsel af energi. Energien “investeres” i at tvinge Li-ionerne ind i anodematerialet hen imod en slut-situation, hvor kanalerne er tæt pakkede og batteriet fuldt opladet. Diffusionen den anden vej, hvor ionerne vandrer ud af anode-materialet, tilbage gennem elektrolytten og over i katodematerialet, er derimod spontan. Den er derfor forbundet med frigivelse af energi, og det er denne proces, der langsomt finder sted i batteriet, når det bruges. Når alle ioner er vandret fra anoden tilbage til katoden er batteriet fladt – og klart til at blive genopladet.

Foto: Martin Søndergaard



Foto: Jesper Rals

Øverst tv: Et lille overblik over de "hardware" komponenter et almindeligt knap-celle ion-batteri består af ud over elektrolytten og selve batterimaterialerne. Denne type af batterier er meget udbredt (fås bl.a. i almindelige supermarkeder). Den er også nem at samle og derfor god at arbejde med i et laboratorium.

Stort foto: Et kig ind i en handskeboks, som er en kabine indeholdende en beskyttende atmosfære, der er helt fri for ilt og fugt. Flere af materialerne i ion-batterier er meget fugtfølsomme, så dette miljø er nødvendigt indtil de er

lukket til. Lukningen sker med krympe-pressen, der ses øverst i billedet. Nederst ses den måle-celle, CMC har udviklet til krystallografiske "live"-studier af ion-batterier under op- og afladning. Alt udstyret indeni boksen betjenes udefra igennem lange gummihandsker.

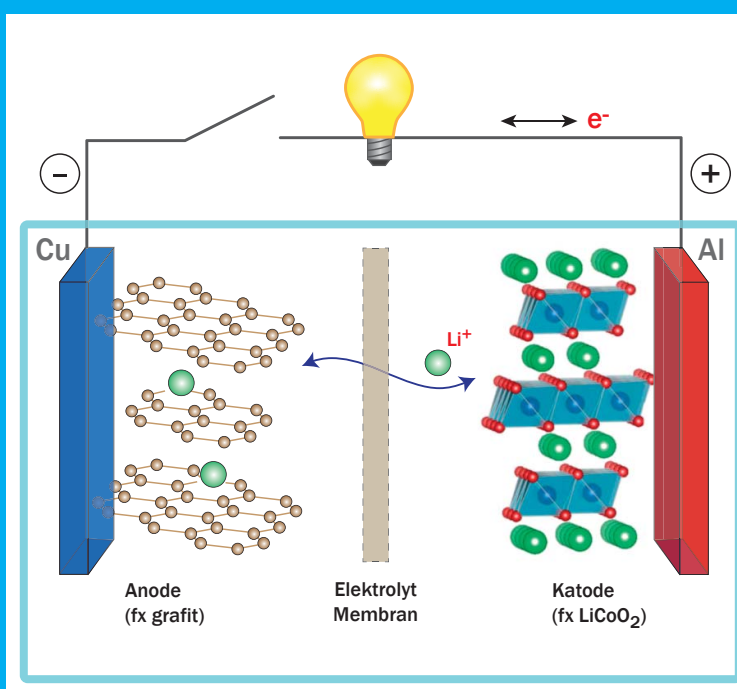
Nederst tv: Et nærmere kig på selve måle-cellen. Bagved ses en kuppel (lavet af grafit), der lukker cellen, så handskeboksens beskyttende atmosfære bevares inde.

Om Li-ion batterier

Ioner er atomer – eller grupper af atomer – med et overskud eller underskud af elektroner, så de får en negativ eller positiv ladning. Ioner findes i både faste stoffer og væsker. I en opløsning er ioner mobile, og når de bevæger sig, flytter de elektrisk ladning med sig rundt. Ioner leder altså strøm, ligesom elektroner gør det i en almindelig ledning. Det er denne elektriske mobilitet, der tilvejebringes af elektrolytten i et ion-batteri.

Li-ion batterier er baseret på ioner af grundstoffet lithium – som benævnes Li^+ . Natrium-ioner, der bruges i natrium-ion batterier (Na^+), har ligeledes en enkelt positiv ladning. Længere ude i fremtiden kommer vi muligvis også til at se ion-batterier baseret på fx magnesium (Mg^{2+}) eller aluminium (Al^{3+}), hvor hver ion bærer to hhv. tre elektriske ladninger.

→ Skematisk tegning af indretningen i et ion-batteri (her et Li-ion batteri). Lithium befnder sig hellere i katodematerialet (her LiCoO_2) end i grafit, så under afladning vandrer Li-ioner gennem elektrolytten og over i LiCoO_2 . Under opladning tvinges Li-ionerne tilbage i grafiten. Elektrolytten er ikke en god elektrisk leder. Elektronerne, der kompenserer den elektriske ladning, som ionerne fører med sig, tvinges derfor gennem det ydre kredsløb som en elektrisk strøm.



Materialieforskning og batterier

På Aarhus Universitet har materialieforskningen i ion-batterier siden 2010 været samlet indenfor *Center for Materialekrystallografi* (CMC efter centerets engelske navn), som er bevilliget af Danmarks Grundforskningsfond.

Omdrejningspunktet for CMC er sammenhængen mellem materials opførsel og deres grundlæggende struktur på det atomare plan. Forskningen fokuserer på, hvordan faste stoffers atomer er placeret i forhold til hinanden og på opførslen af de kemiske bindinger, der holder dem sammen. Det gælder også for batteri-materialer. De egenskaber, man her fokuserer på, er fx energi-indhold, opladnings- og afladningshastighed samt genopladelighed – dvs. det antal op/afladninger, batteriet kan klare, før det er dødt. Hvis et batteri er tilpas godt på blot nogle af disse kriterier, vil det – i den rette anvendelse – være ok, at resten ikke opfyldes ideelt.

Batteristruktur

De fleste faste stoffer er krystaller. Det vil sige, at atomerne sidder velordnet i et 3-dimensionelt gitter kaldet krystalgitteret (eller iongitteret). Gitteret udspændes af et grundlæggende mønster af atomer eller molekyler, som gentages i alle tre dimensioner.

Batterimaterialer har også krystalstrukturer, og denne struktur ændrer sig i takt med, at batteriet op- eller aflades. Fuldt opladt er anodematerialet tæt pakket med fx lithium-ioner, som der kun vil være få tilbage af, når batteriet er fladt. For en krystalstruktur er dette fundamentalt forskellige situationer. Ionernes tilstedeværelse er ikke bare passiv. Det er en af årsagerne til, at ion-batterier ikke kan genoplades uendeligt mange gange. De strukturelle ændringer fra opladning til afladning efterlader hver gang små defekter, som gradvist blokerer de kanaler, ionerne bruger til at diffundere ind i krystalgitteret. Tilsvarende har man også det problem, at elektrolytten kan reagere kemisk med batterimaterialerne og blokere indgangene til kanalerne. Resultatet er i begge tilfælde et dødt batteri.

Fremtidens batterimaterialer

Ved CMC har vi i samarbejde med den danske virksomhed Haldor Topsøe og med støtte fra Højteknologifonden fokus på begge ion-batteriernes elektrodematerialer. Her forsøger vi bl.a. at forbedre forståelsen og egenskaberne af eksisterende materialer, fx lithiumjernfosfat (LiFePO_4), lithium-manganoxid LiMn_2O_4 eller lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Vi har for nyligt udviklet en syntese af $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i blot et enkelt trin. Normalt kræves der to af slagsen – en vådkemisk syntese efterfulgt af tørring og timelang opvarmning til ca. 600°C i en ovn. Den slags gennembrud er lige så væsentlige som udforskning af helt nye materialer.

Et andet projekt udvikler batterier baseret på nanopartikler af det keramiske materiale titaniumdioxid (TiO_2), som bl.a. bruges i solcreme og som pigment i hvid maling. TiO_2 er et meget lovende anode-materiale, der i forhold til state-of-the-art materialet grafit har større sikkerhed, samme kapacitet og pris og kan op- og aflades hurtigere. Desuden har TiO_2 gode lav-temperatur egenskaber, hvilket er en fordel, når batterierne skal bruges udendørs.

Parallelt hermed forsker vi også i batterier baseret på andre ioner, særligt natrium-ion-batterier, der bruger natrium-ioner (Na^+) i stedet for lithium-ioner (Li^+). Natrium er nabo til lithium i det periodiske system, og de to grundstoffer har mange kemiske egenskaber til fælles. Selv om Na-ion-batterier får svært ved at opnå lige så høj energitæthed som Li-ion batterier, kan de potentielt laves meget billigere, da natrium er mindre sjældent end lithium.

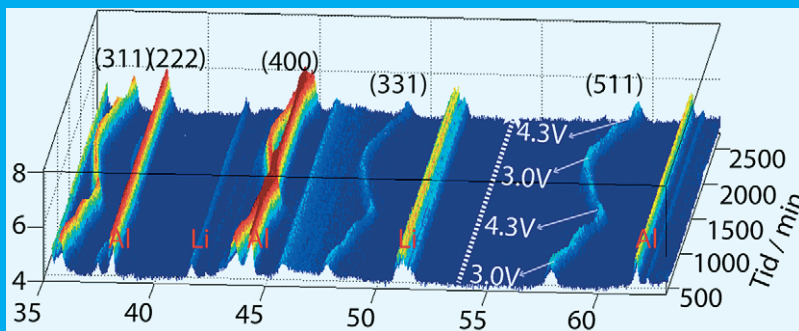
På jagt efter ioner

Et af kernepunkterne i vores forskning ligger i de strukturelle ændringer i batterimaterialerne under op- og afladning. Vores analyseværktøj kaldes krystallografi (oversat: "måling af krystaller"). Metoden favner bredt og rummer mange forskellige måleteknikker. Vi benytter os af den, som hedder pulverdiffraktion. Den er velegnet til batteriforskning, fordi batteriernes katode- og anodematerialer ikke er én ubrudt og sammenhængende krystalstruktur – de er krystallpulvere. Kigger man ind i et batteri, finder man således millioner af bittesmå individuelle krystalkorn.

Pulverdiffraktion producerer et entydigt "finger-aftryk" af et materials krystalstruktur. Det afsløres derfor omgående, hvis materialet ændrer struktur, fx som respons på opvarmning, mekanisk tryk eller kemiske forhold. Teknikken er desuden meget følsom overfor uregelmæssigheder i krystalgitteret. Dermed kan man studere fx urenheder, spændinger i gitteret samt størrelse og facon af krystall-kornene i prøven. Det er nyttigt, når man vil undersøge effekten af mobile ioner, der infiltrerer en stationær krystalstruktur.

Batteristrukturer i "live motion"

Ved CMC har vi for nyligt konstrueret udstyr til at kunne måle batterimaterialernes struktur "live" mens man foretager kontrollerede op- og afladninger og samtidigt måler batteriets elektriske karakteristika. Sådanne studier er i sig selv ret almindelige indenfor feltet. De fleste forskergrupper benytter sig imidlertid af pulverdiffraktion ved store, internationale målefaciliteter, som kræver "tidsbestilling" i skarp konkurrence med andre forskere indenfor feltet. Man får derfor også kun et nøje afmålt tidsrum at udføre



"Live" krystallografiske målinger med pulverdiffraktion samtidig med op- og afladning af et batteri med katodematerialet LiMn_2O_4 . Toppene er et fingeraftryk for krystalstrukturen. Bemærk, hvordan nogle flytter sig i takt med, at der lades op (til 4,3 V) og ned igen (til 3 V). Det afspejler, hvordan strukturen udvider sig. Ved 4,3 V er strukturen tømt for Li-ioner, hvilket medfører en sammentrækning ("afslapning") af krystalgitteret. Hvis krystalstrukturen ændrede sig fundamentalt, ville der dukke helt nye toppe op.

Kilde: Yanbin Shen



Ph.d.-studerende Yanbin Shen i færd med at montere den lukkede målecelle i CMC's "SmartLab" diffraktometer. Under målingerne sendes en kraftig røntgenstråle ind fra venstre, som gennemtrænger grafit-kuplen og spredes af batterimaterialet indeni målecellen. Til højre sidder der et røntgenkamera, som opfanger spredningsmønstret. Det er dette mønster, der bliver til et sæt pulverdiffraktionstoppe – som vist i figuren til venstre.

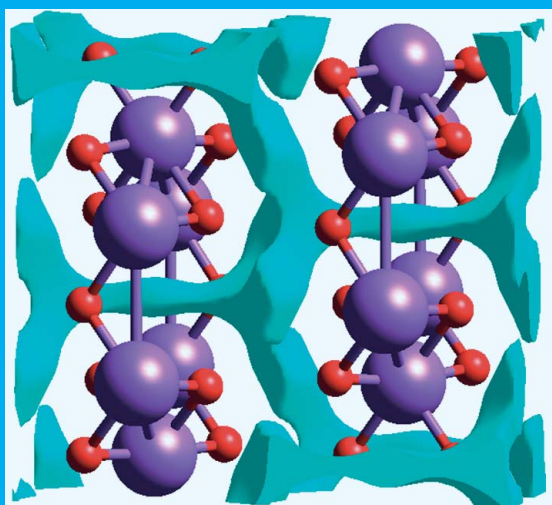
Foto: Jesper Rais

Kanalerne i lithium-ion-batterier

For at finde nye, gode batterimaterialer, kan man vælge forskellige strategier. Man kan gå empirisk til værks og slavisk fremstille materiale efter materiale og måle spænding, strøm, kapacitet osv. Det tager imidlertid lang tid, og der er høj risiko for skuffelser. Ved CMC benytter vi i stedet en computer. Centeret har i en årrække bidraget til udvikling af ny software, der tillader simulering af krystalstrukturer. Den giver mulighed for på forhånd at vurdere materials potentialer som batterimaterialer.

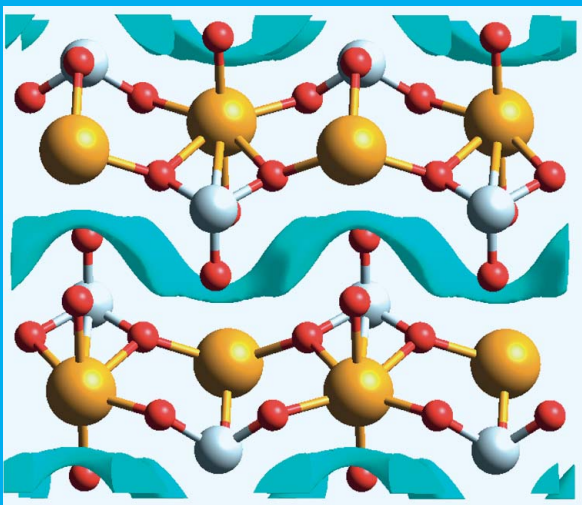
Idéen er enkel: Pga. elektroners indbyrdes frastødning vil Li-ioner fortrinsvis bevæge sig i områder, hvor tætheden af fremmede elektroner (fra nærliggende atomer) er lav. De mobile

ioner vil altså prøve at undgå de stationære atomer mest muligt. Softwaren tegner konturer af elektrontæthederne, der omgiver de stationære atomer, på samme måde som man indtegner højdekurver på et topologisk landkort. Ved hjælp af sådanne 3D-kontur-plots kan man anskue mulige diffusionsveje for Li-ionerne og afgøre, om strukturen giver "plads" til, at de vil kunne vandre ind og ud af krystalgitteret. Man kan også se, om det vil kunne foregå i en eller flere retninger/dimensioner. Det sidste er særligt vigtigt, da det giver et fingerpeg om, hvilken facon der kan være fordelagtig for de batterimateriale-partikler, man fremstiller. Hvis Li-ionerne fortrinsvis kan vandre i én retning, er der fx stor forskel på, om man laver kasseformede, nåleformede eller pladeformede partikler.



Strukturtegnning (udsnit) af anodematerialet Li_2TiO_3 med titanium vist i lilla og ilt i rød. Lithium-atomer er ikke vist, i stedet er ionernes migrations-kanaler tegnet ind i turkis. Der er her tale om 3-dimensionelle kanaler.

Grafik: Martin Søndergaard



Strukturtegnning (udsnit) af katodematerialet LiFePO_4 med jern vist i brun, fosfor i hvid og ilt i rød. Lithium-atomer er ikke vist, i stedet er ionernes migrations-kanaler tegnet ind i turkis. Der er her tale om 1-dimensionelle kanaler.

Grafik: Martin Søndergaard

Troels Christiansen i gang med at tilrettelægge op- og afladningsmålinger for en serie ionbatterier, der monteres med krokodillenæb på analysatoren i baggrunden. Bagest ses SmartLab diffraktometeret, der bruges til de krystallografiske strukturmålinger

Foto: Jesper Rais

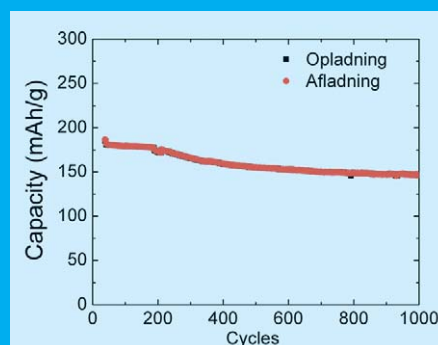


Måling af elektriske egenskaber

Der findes mange slags ion-batterier, og de kan hver især udmærke sig ved forskellige egenskaber. Det kan fx være sikkerhed, levetid, genopladelighed, pris samt energi- og effektivitet. Hvilke man er mest interesseret i, afhænger af hvad batteriet skal bruges til. For at kvantificere egenskaberne for et nyt batterimateriale er det nødvendigt at måle strøm og spænding over tid under gentagne op- og afladninger. Alle batteri-cellerne, vi måler på, indeholder et katodemateriale og et anodemateriale, men i målingerne vil ét af de to være et kendt reference-materiale. Hvis man målte to "ukendte" materialer samtidigt, kunne man ikke bagefter sige noget om deres individuelle egenskaber.

Under en måling kan man fx vælge at lade lithium-ionerne migrere ved konstant strømstyrke mens man måler spændingsforskellen. Det afslører bl.a., hvor let ionerne trænger ind i elektrodematerialet. Ændringer i materialets krystalstruktur viser sig bl.a. ved, at ændringer i spændingsforskellen brat standser. Det sker, fordi energien da pludselig "investeres" i selve strukturændringen i stedet for i opladningen. Man kan også vælge at benytte vekselstrøm og måle den elektriske modstand ved forskellige frekvenser – såkaldt impedans-spektroskopi. Det giver information om hvilke

processer i cellen, der bidrager til den totale modstand. Det kan være fx grænseflader i partiklerne, modstand i elektrolytten, rivaliserende diffusionsprocesser, osv.



Genopladeligheds-målinger på et batteri med anodematerialet $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. "Cycles" er antallet af gentagne op- og afladninger for materialet. Dette holdes op imod materialets kapacitet – den mængde strøm, man kan trække ud af det pr. gram. Materialerne i de Li-ion batterier, der sidder i fx tablets og bærbare computere, har typisk en kapacitet på 150 mAh/g og er normalt anvendelige i 300-500 cykler, afhængigt af batteriets kvalitet. (Figur: Martin Søndergaard)

"Nano-batterier"

Nanoteknologi anvendes i stigende grad indenfor batteriforskning. Man har erkendt, at selv eksisterende batterimaterialer kan gøres væsentligt bedre, alene ved at fremstille materialerne som nanokrystaller. Nanostørrelse gør det nemmere for ioner at komme ind og ud af materialet, simpelthen fordi ion-kanalerne bliver kortere. Størrelsen øger også kontaktflden med den omgivende elektrolyt, da nanopartikler har et stort overfladeareal i forhold til deres rumfang. Det medfører hurtigere op- og afladning af det færdige batteri.

Ved CMC har vi fx for nylig undersøgt anodematerialet lithium-titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) i nano-perspektivet. Ved hjælp af

en pulseret superkritisk syntese (se *Aktuel Nat.* 2-2014) fik vi fremstillet $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ med en hel række forskellige partikelstørrelser i intervallet 2-20 nm. Samtidigt varierede vi den krystallinske orden i partiklerne; nogle var kun ca. 50 % ordnede, mens andre var 100 %, dvs. perfekte krystalgittere. Studiet viste, at kombinationen af 9 nm store partikler med 100 % krystallinitet gav batterier med hurtigere op- og afladning samt bedre genopladelighed. Større partikler gjorde Li-ion kanalerne "for lange", og mindre partikler fik hele krystalgitteret til at udvide sig, så kanalernes netværk mistede kontinuitet. CMC har siden fortsat indsatsen med et "live" studium af $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ faststof-syntese.

eksperimenterne i, hvilket betyder, at man arbejder under tidspres. For at nå mest muligt vælger mange at øge tempoet i studierne, dvs. “tvangsoplade” og -aflade de batterier, man studerer. Det kan imidlertid gå ud over kvaliteten, idet op- og afladning i virkelighedens praksis foregår i et roligere tempo.

Vores tilgang har været at tilpasse hele metoden til et kommercielt måleinstrument (pulverdiffraktometer) som står permanent i vores laboratorium i Aarhus. Det tillader os at vælge ethvert tempo passende for de studier, vi udfører. Tilgangen benyttes meget få steder i verden, da man skal råde over et virkeligt fremragende pulverdiffraktometer, som kan levere gode data selv med kort måletid. Måletiden er vigtig, idet eksperimenterne reelt konstruerer en “film”, der viser udviklingen i materialerne over tid. Og som i enhver film, skal billedfrekvensen være hurtigere end det fænomen, filmen prøver at vise.

Et af de fænomener, vi undersøger, er udvikelse eller sammentrækning i batterimaterialers krystalgitre, når ionerne migrerer ind eller

ud (opladning hhv. afladning). Det er åbenlyst upraktisk for et batteri, hvis materialet indeni fx udvider sig til tredobbelt størrelse i opladningsprocessen.

De stationære atomer i materialet kan også bytte plads, eller helt nye strukturer kan opstå. Den slags fænomener kan hurtigt slå et batteri ihjel, fordi ion-kanalerne ødelægges. Det koster desuden en vis mængde energi at flytte rundt på atomare bindinger, som mistes i den overordnede ydelse, vi får glæde af. Generelt er man derfor interesseret i, at materialet ikke ændrer sig for meget. Netop af disse årsager er det vigtigt, at vi kan måle batteriernes elektriske karakteristika og ydeevne samtidig med pulverdiffraktionsmålingerne. I fællesskab er dette den ideelle bevæbning til at forstå sammenhængen mellem strukturelle og elektriske processer indeni et fungerende ionbatteri – og hermed også den ideelle nøgle til at udklække den “næste generation” indenfor teknologien. ■