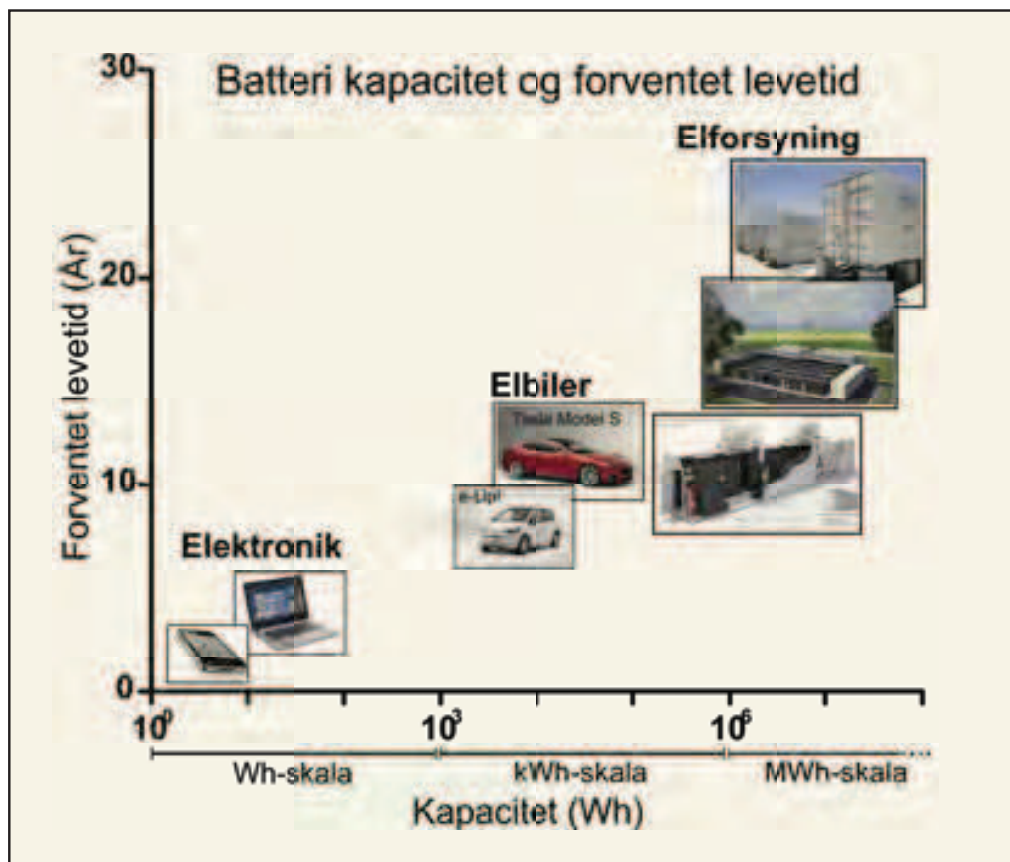

5

ET INDBLIK I BATTERIETS ATOMARE VERDEN

Af
DORTHE BOMHOLDT
RAVNSBÆK
POSTDOC, PH.D. VED
MIT, BOSTON, USA.
MODTAGET STØTTE TIL
PROJEKTET *NOVEL NANO-
MATERIAL FOR IMPROVED
LITHIUM BATTERIES*

Selvom genopladelige lithium ion batterier allerede er en fast del af vores hverdag, er der et stigende behov for videreudvikling af den velkendte teknologi. Ved brug af røntgenstråling kan vi kortlægge de basale strukturelle ændringer i batterielektroderne, og derved opnå helt ny grundvidenskabelig viden, der kan bane vejen for design af nye forbedrede batterimaterialer.



I 1991 sendte Sony deres første håndholdte videokamera på markedet. Heri sad også det første kommercielt tilgængelige lithium ion (Li-ion) batteri. Denne nye type af genopladelige batterier tilbød meget højere energidensitet end datidens nikkel cadmium batterier og muliggjorde derfor udviklingen af håndholdt elektronik. Dermed startede Sony, hvad kan betragtes som en mindre teknologisk revolution. Det er svært at forestille sig, at den udvikling, vi har set gennem de sidste årtier inden for transportabel elektronik som smart phones, tablets og bærbare computere, ville have været mulig uden opfindelsen af Li-ion batteriet.

I dag står Li-ion batteriteknologien over for den næste store udfordring med det stigende behov for

billige, sikre og effektive løsninger til energiopbevaring i hybrid- og el-biler, stabilisering af elforsyningen og opbevaring af vedvarende energi. Vi ser allerede et stigende udbud af el-biler og flere steder opstilles batteriparker til forsøg med opbevaring af vedvarende energi fra vindmøller eller solceller. Der sker således i disse år en udvikling mod større batterier — fra watt skala, som vi kender det fra elektronik, til mega watt skala i anlæg til vedvarende energi (Figur 1). Med denne udvikling vil behovet for Li-ion batterier gå fra at have fokus på elektronik til at blive et fundament i det globale energisamfund.

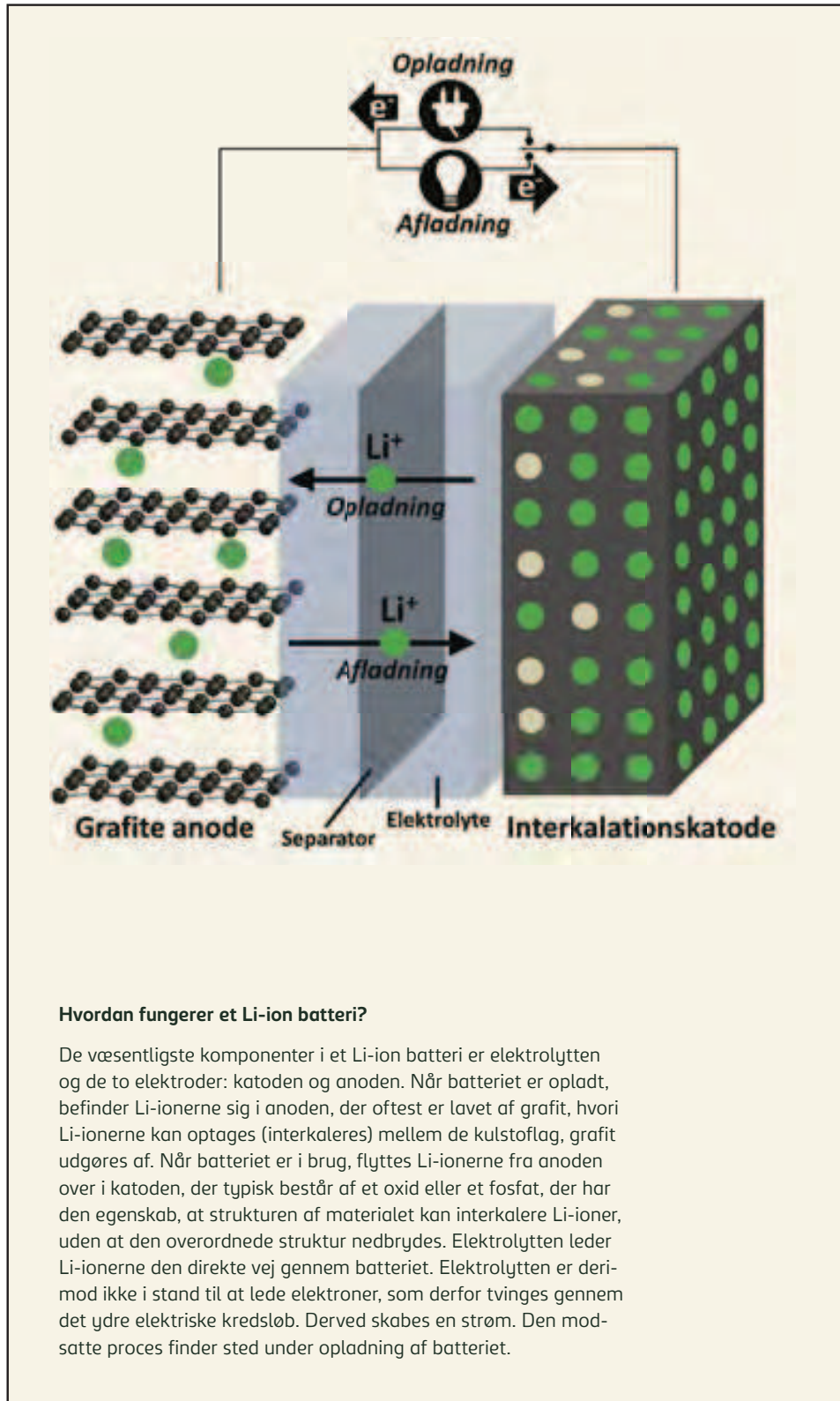
Li-ion batteriets fremtidige succes hviler dog på, at teknologien kan forbedres yderligere mht.

Figur 1
Skematisk oversigt over forventet levetid og kapacitet for Li-ion batterier til elektronik og til nye markeder som elbiler og stabilisering af elforsyningsnettet. De nye markeder stiller nye krav til både øget kapacitet og levetid.

“

Det er svært at forestille sig, at den udvikling, vi har set gennem de sidste årtier inden for transportabel elektronik som smart phones, tablets og bærbare computere, ville have været mulig uden opfindelsen af Li-ion batteriet.

”



“

For at skabe forbedrede elektrodematerialer til kommende generationer af Li-ion batterier er det uhyre vigtigt at forstå de fundamentale processer, der foregår på atomart niveau under af- og opladning.

”

holdbarhed, sikkerhed og pris. Især kravet til holdbarheden ændrer sig radikalt med de nye anvendelser — en typisk smart phone eller bærbar computer forventes ikke at have en levetid på mere end tre år, mens batteriet til en el-bil eller til elforsyning ikke må miste betydelig kapacitet selv efter mere end 10 års konstant brug. Derfor er der til stadighed stor grundvidenskabelig fokus på at udvikle nye elektrodematerialer baseret på billige grundstoffer og med lang levetid. Desuden er der øget fokus på at udvikle materialer, der tillader hurtig af- og opladning uden at mindske batteriets energikapacitet, da fleksibilitet, i forhold til den power (watt) batteriet leverer, er nødvendig for de nye anvendelser.

"Røntgenfilm" af et batteri i brug

For at skabe forbedrede elektrodematerialer til kommende generationer af Li-ion batterier er det uhyre vigtigt at forstå de fundamentale processer, der foregår på atomart niveau under af- og opladning, da reversibiliteten og stabiliteten af disse strukturelle ændringer har stor indflydelse på batteriets kapacitet, effektivitet og levetid. Vi benytter en metode kaldet røntgendiffraction til at studere disse ændringer. Her bestråles elektrodematerialet med en fokuseret røntgenstråle, som derved spredes i forskellige vinkler — spredningsvinklerne af-

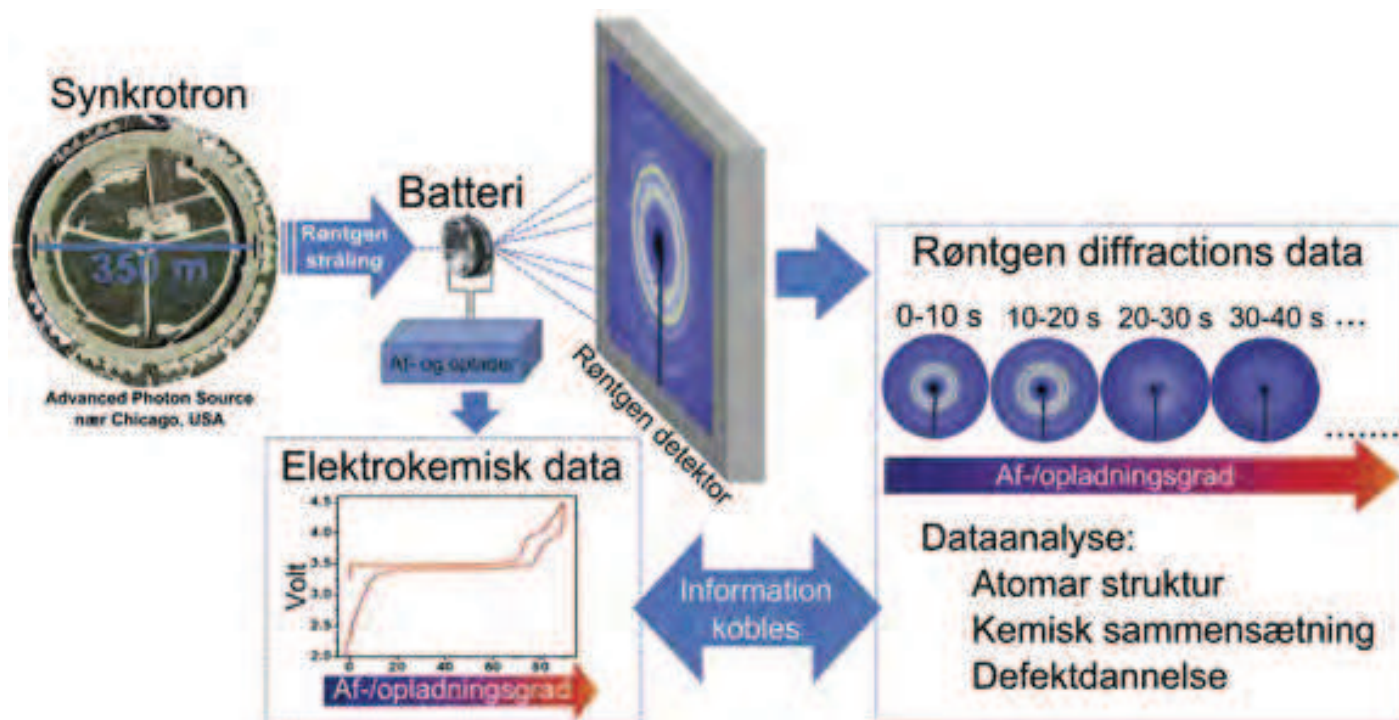
hænger af afstanden mellem atomerne i materialet, mens intensiteten af den spredte stråling bestemmes af hvilke atomer, materialet består af. På den måde har ethvert materiale sit eget unikke "røntgen-fingeraftryk", og selv meget små ændringer i materialets atomare opbygning observeres som ændringer i den spredte røntgenstråling.

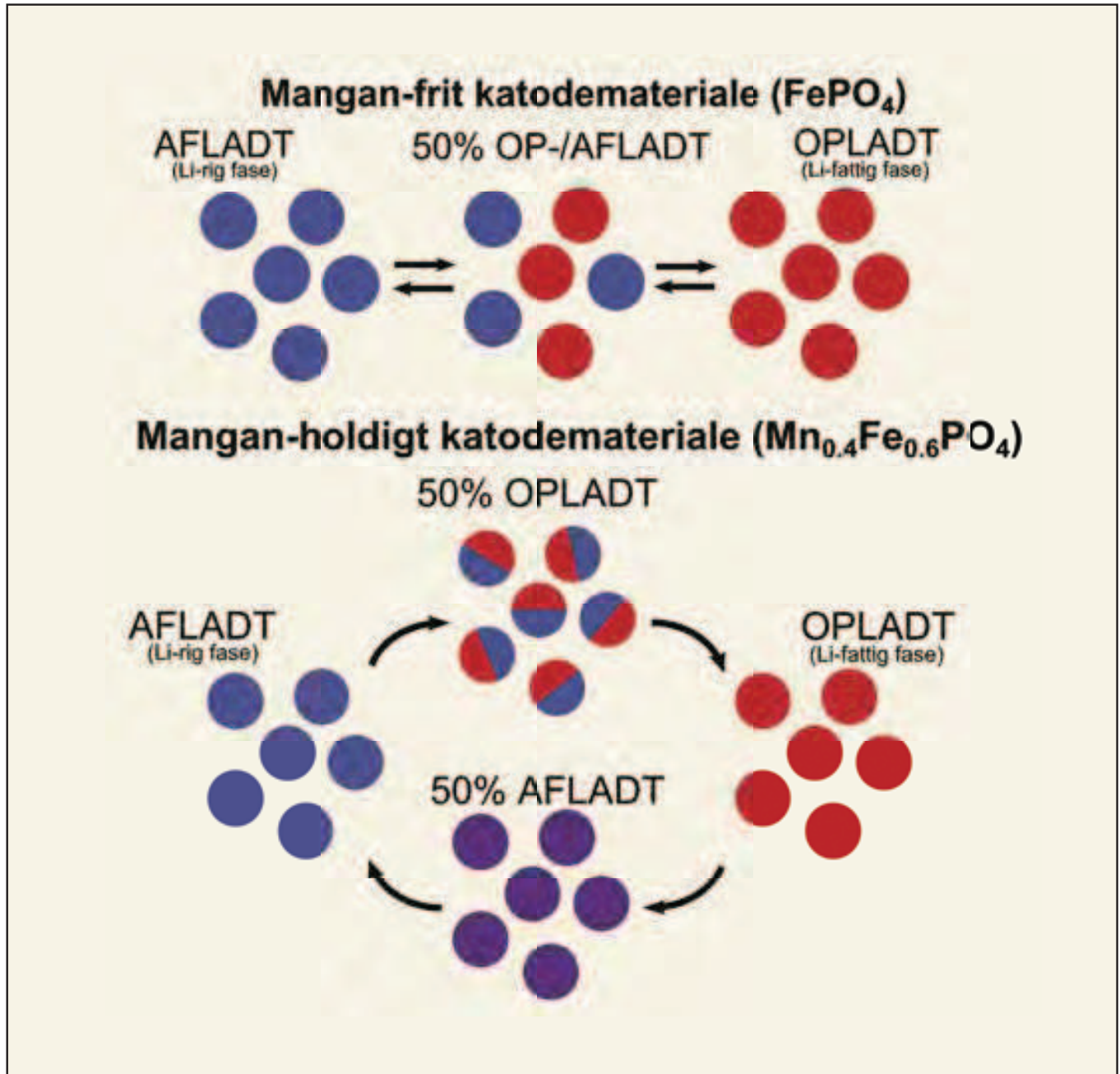
Traditionelt er sådanne undersøgelser af elektrodematerialer blevet foretaget ved at op- eller aflade batterier til forskellige niveauer, skille batterierne ad, tage elektrodematerialet ud for derefter at måle røntgenspredningen. Det siger sig selv, at det er en overordentlig tidkrævende proces, hvorunder der går meget materiale til spilde. Desuden har denne metode tendens til at give et upræcist billede af omdannelsesmekanismerne, da betingelserne i batteriet, mens op- og afladningen foregår, typisk er meget langt fra den ligevægtstilstand, der indtræder, når processen stoppes.

Derfor var et af hovedformålene med dette grundforskningsprojekt, der er udført ved MIT i Boston, at opbygge ekspertise i at måle røntgendiffractionsdata fra et batteri, mens det er i brug. Til disse eksperimenter har jeg sammen med et hold af førende forskere fra Argonne National Laboratory i USA benyttet særlige test-batterier, der er specialdesignet, således at røntgenstrålingen kan trænge

Figur 2

Konceptet bag røntgendiffractionsmålinger på batterier under brug. Høj intensitets røntgenstråling, leveret af en synkrotron, sendes gennem det specielt designede testbatteri, hvorved en del af strålingen spredes. Den spredte stråling opfanges af en røntgendetektor. Samtidig af- og oplades batteriet vha. den tilkoblede lader, som måler det elektrokemiske signal fra batteriet. Gennem kombination af de to datatyper opnås information, der ikke er tilgængelig ved brug af andre metoder.





Figur 3
Skematisk sammenligning af op- og afladningsmekanismerne for mangan-frit og det nye mangan-holdige katodemateriale. Den nye mekanisme mindsker signifikant kapacitetstab under hurtig afladning.

igennem hele batteriet. For at dette kan ske effektivt, er det dog nødvendigt at benytte stråling med meget høj intensitet og høj energi. Derfor foretages eksperimenterne ved internationale synkrotronstrålningsfaciliteter (lagerringe), der kan levere den påkrævede stråling og har den nyeste teknologi inden for røntgendetektorer. Med dette udstyr kan vi tage et højt opløst "røntgenbillede" af batteriet på ca. 10 sekunder — tager vi billederne kontinuert, mens batteriet er i brug, får vi en "røntgenfilm", som kan omsættes til information om, hvordan den atomare opbygning af elektroderne ændrer sig under af- og opladning.

Nyt materiale afslører spændende mekanisme

Et af de nye katodematerialer, vi særligt har fokuseret på i dette projekt, er et fosfat baseret på jern og mangan ($Mn_{0,4}Fe_{0,6}PO_4$). Materialet minder i sin opbygning meget om jernphosphat ($FePO_4$), som i form af nanopartikler har været anvendt i kommercielle batterier i over 10 år. Overraskende viste det sig, at udover som forventet at øge potentialet (volt) for batteriet, bevirkede introduktionen af mangan også, at materialet blev i stand til at levere en meget højere kapacitet under meget hurtig afladning.

Ved hjælp af røntgenspredning har vi fundet ud af, at dette skyldes, at mekanismen for de omdannelser, der sker i materialet under af- og opladning,

ændres markant, når der er mangan tilstede. Uden mangan består nanopartiklerne i katoden typisk enten af $FePO_4$ eller $LiFePO_4$, mens partikler, der indeholder begge faser, kun eksisterer ganske sjældent. Med det mangan-holdige materiale så vi pludselig bevis for, at nanopartiklerne indeholder både Li-rige og -fattige faser på samme tid, samt at der under afladningen dannes faser, der er stabile over et bredt interval af Li-indhold.

Udfra detaljeret dataanalyse ved vi nu, at introduktionen af mangan betyder, at de strukturelle omdannelser, som katoden skal gennemgå, når batteriet af- og oplades, bliver i stand til at forløbe i flere små trin, hvilket effektivt betyder, at omdannelserne kan forløbe hurtigere og uden, at der opstår defekter i materialet. Vores undersøgelser tyder desuden på, at det er muligt at fremstille velfungerende katoder bestående af større partikler, end man traditionelt har benyttet. Dette vil have stor betydning for både produktionsomkostningerne og energidensiteten af batteriet.

Den basale viden, som vi har opnået gennem disse studier, vil naturligvis danne basis for videreudvikling af dette materiale, men vil i høj grad også kunne lede til design af nye nanomaterialer, da vi har opnået en udvidet og langt bedre detaljeret forståelse af hvilke materialekarakteristika, der kan føre til de mekanismer og dermed de egenskaber, vi ønsker at finde hos fremtidens elektrodematerialer.

“

Den basale viden, som vi har opnået gennem disse studier (...), vil i høj grad også kunne lede til design af nye materialer, da vi har opnået en udvidet og langt bedre detaljeret forståelse af hvilke materialekarakteristika, der kan føre til de mekanismer og dermed de egenskaber, vi ønsker at finde hos fremtidens elektrodematerialer.

”

Massachusetts Institute of Technology

Massachusetts Institute of Technology (MIT) er en af verdens førende institutioner inden for naturvidenskabelig og teknisk forskning og har siden 2012 besiddet førstepladsen på listen over verdens bedste universiteter. Udover at have huset i alt 80 nobelprismodtagere siden grundlæggelsen i 1861, er MIT kendt for det tætte samspil mellem grundforskning og industri — alene i 2013 indsendte forskere ved MIT 678 patentansøgninger, og den samlede licensindkomst løb op i 80 millioner dollars.

