

Elektrochemische Energiespeicherung von morgen

Electrochemical Energy Storage Beyond the Horizon

Stefan Freunberger

Lithium-Batterien haben die mobile Elektronik revolutioniert und werden eine Schlüsselrolle bei der Elektrifizierung von Fahrzeugen spielen. Doch auch bei der Lithium-Ionen-Technologie wird man an die Grenzen einer möglichen Verbesserung stoßen und langfristig wird sie die Bedürfnisse nicht stillen können. Am Institut für Chemische Technologie von Materialien werden Grundlagen neuer Batterien erforscht, die über die Möglichkeiten von Lithium-Ionen-Batterien hinausgehen.

Für den Übergang von fossilen zu erneuerbaren Energieträgern ist Energiespeicherung erforderlich. Li-Ionen-Batterien haben die mobile Elektronik revolutioniert, indem sie zumindest das 2,5-Fache an Energie pro Masse und Volumen im Vergleich zu jeder Alternative speichern können. Sie halten Einzug in Elektrofahrzeugen, werden jedoch nur unter der Voraussetzung massiver Fortschritte eine signifikante Rolle spielen können. Li-Ionen-Batterien, die auf Li+-Einlagerungsmaterialien, sogenannten Interkalationsmaterialien, basieren, werden hierbei weiterhin wichtig bleiben. Über deren Grenzen hinauszugehen, ist eine riesige Herausforderung; es bedarf neuer Konzepte, neuer Chemie und neuer Materialien. Langfristig benötigen hochvolumige Anwendungen eine bedeutende Verbesserung der Haltbarkeit, Energiedichte, Sicherheit, Nachhaltigkeit und Kosten. Eine schrittweise Verbesserung jetziger Technologie wird dies nicht erfüllen können. Radikal neue und ehrgeizige Ansätze sind nötig, die Forschung im Bereich „Batterien jenseits der Interkalation“ erfordern. Hier diskutiere ich Richtungen, die sich diesen Grundherausforderungen der Batterieforschung annehmen.

Von jetzigen zu zukünftigen Lithium-Batterien

Jetzige Li-Ionen-Batterien bestehen aus einer positiven Li-Einlagerungsverbindung (Kathode),

Lithium batteries have transformed portable electronics and will play a key role in electric vehicles. However, even the best that can be expected from improved Li-ion technology will be insufficient for society's long-term needs. At the Institute for Chemistry and Technology of Materials fundamental research targets new battery chemistries that go beyond the horizon of current Li-ion batteries.

It is imperative that we reduce our dependence on fossil fuels if we are to combat climate change. This requires electrical energy storage. Lithium-ion batteries have revolutionized portable electronics by storing more energy by weight than competing technology. They are now on the verge of penetrating the electric vehicle market but will only succeed at a significant level under the condition that substantial improvements are achieved. Li-ion batteries based on intercalation materials will continue to be important in this respect. Reaching beyond the horizon of Li-ion batteries is a formidable challenge; it requires the exploration of new concepts, new chemistry and new materials. In the long term high-volume applications such as electric vehicles and the storage of electricity from renewables (e.g. for grid balancing) require a step change in long-term stability, energy density, safety, material sustainability and cost. Stepwise improvement of current Li-ion technology based on intercalation electrodes cannot hope to deliver this. Radical new approaches are required, motivating ambitious and potentially game-changing research 'beyond intercalation chemistries'. Here I discuss research directions dealing with the foremost challenges that lie ahead in battery research: to improve energy density, safety and sustainability and reduce cost.



Stefan Freunberger hat an der ETH Zürich promoviert und u.a. der University of St. Andrews geforscht. Seine Forschungsinteressen beinhalten elektrochemische Energiespeicher, insbesondere neue Konzepte, Reaktionsmechanismen und Materialien. Neben anderen Auszeichnungen erhielt er den „Young Investigator Award“ der Electrochemical Society und eingeladene Gastprofessuren in Frankreich und Großbritannien. Er ist Wissenschaftler am Institut für Chemische Technologien von Materialien.

Stefan Freunberger obtained his Ph.D. from ETH Zürich and did research at the University of St. Andrews. His research interests include electrochemical energy storage, in particular new concepts, mechanisms and materials. Amongst other distinctions he received the Young Investigator Award of The Electrochemical Society and invited guest professorships in France and the UK. He is currently Senior Scientist at the Institute for Chemistry and Technology of Materials.

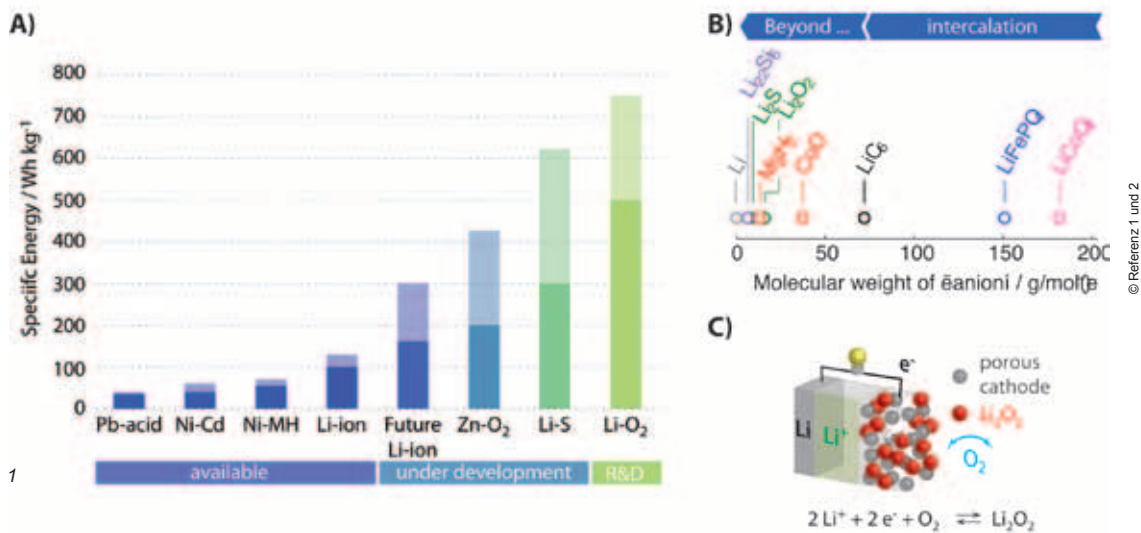


Abb. 1/ Fig. 1

Abb. 1:

- a) Abschätzungen praktischer spezifischer Energien zukünftiger Batteriekonzepte im Vergleich mit etablierten Technologien.
- b) Neben der Elektrodenspannung bestimmt auch vor allem das Äquivalentgewicht der Speicherverbindung je ausgetauschter Ladung die Speicherdichte.
- c) Schematische Darstellung der Li-O₂-Batterie, die eine der höchsten theoretischen spezifischen Energien aufweist.

Fig. 1:

- a) Estimation of practical specific energy of future battery concepts in comparison to established technologies. b) The theoretical specific energy is governed next to the electrode potential by the equivalent weight of the storage material. c) Schematic representation of the Li-O₂ cell that exhibits amongst the highest theoretical energy.

z.B. LiCoO₂, Graphit als negativer Elektrode und einem nichtwässrigen Elektrolyten. Dies ermöglicht ca. 100 bis 120 Wh/kg Energieinhalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Batterie, siehe Abb. 1a.^{1,2} Eine signifikante Erhöhung der Energiedichte erfordert, die Zahl bzw. das Atomgewicht der Atome pro austauschbarem Li+-Ion zu verringern, siehe Abb. 1b. Beispiele solcher Batterien sind Li-Schwefel- und Li-O₂-Batterien, Konversionsmaterialien (z. B. Li-Hydride) und Legierungen (z. B. mit Silizium). Gleichzeitig vermeiden solche Elektroden den Einsatz seltener und teurer Elemente, wodurch Batterien billiger und nachhaltiger werden. Ihre theoretische spezifische Energie übertrifft die von Li-Ionen-Batterien bis ums 10-Fache. Abb. 1a^{1,2} vergleicht die praktisch erzielbare spezifische Energie für verschiedene Li-Batterietypen, wobei die Post-Li-Ionen-Technologien (Li-Schwefel, Li-O₂), die im Grundlagenforschungsstadium sind, nur vorsichtig abgeschätzt wurden. An der TU Graz etabliert der Autor im Rahmen weiterer Batterieaktivitäten im Institut Forschung zu verschiedenen solcher neuer Batterietechnologien, u. a. der Li-O₂-Batterie sowie Konversions- und Legierungsreaktionen. Basierend auf seiner bisherigen Arbeit an der britischen University of St. Andrews ist die Forschung an der Li-O₂-Batterie zurzeit am weitesten gediehen.

Die wiederaufladbare Li-O₂-Batterie könnte die elektrochemische Energiespeicherung revolutionieren, falls ihre theoretische spezifische Energie, die jene von Li-Ionen-Batterien bei Weitem übertrifft, realisiert werden kann. Beim Entladen bildet sich in der positiven Elektrode festes Lithiumperoxid, Li₂O₂, (Abb. 2). Der Prozess wird beim Laden umgekehrt. Während das Grundprinzip, Li₂O₂ elektrochemisch zu bilden/zersetzen, etabliert ist, bleiben viele praktische Hürden. Diese beinhalten die Stabilität von Elektrolyten und

Lithium batteries – from the present to the future

Current lithium-ion batteries are composed of a positive intercalation electrode, typically LiCoO₂, a negative electrode, typically graphite, and a non-aqueous organic liquid electrolyte. Cells are normally capable of supplying about 100-120 Wh/kg in respect to the total weight of the battery, (Fig. 1a^{1,2}). Significantly increasing the energy density requires reducing the number and/or atomic weight of atoms per Li+ ion exchanged (see Fig. 1b). Examples for these “beyond intercalation chemistries” are the Li-sulphur and Li-O₂ battery, conversion materials (e.g. Li hydrides) and Li-alloys (e.g. with silicon or tin). At the same time these battery chemistries avoid the use of scarce and expensive elements making them “greener” and cheaper. Their theoretical specific energy exceeds the one of current Li-ion batteries by up to one order of magnitude. A comparison of practical specific energies for several rechargeable batteries is presented in Fig. 1a^{1,2} with cautious projections for the ‘post-lithium-ion’ technologies (Li-sulphur and Li-O₂) that are presently at the stage of basic research. At Graz University of Technology the author, embedded in the wider battery activities at the institute, is establishing research into a variety of such upcoming chemistries including the Li-O₂ battery, alloying and conversion reactions. Based on his previous work at the University of St. Andrews, UK, research on the Li-O₂ battery is currently the most advanced.

The rechargeable Li-O₂ battery could transform energy storage if its theoretical specific energy, which exceeds significantly that of lithium ion batteries, could be realised in practice. At the positive electrode on discharge, O₂ enters the pores of the electrode where it is reduced and Li+ combines with the Li+ ions from the electrolyte to form solid Li₂O₂, (see Fig. 2). The process is reversed on

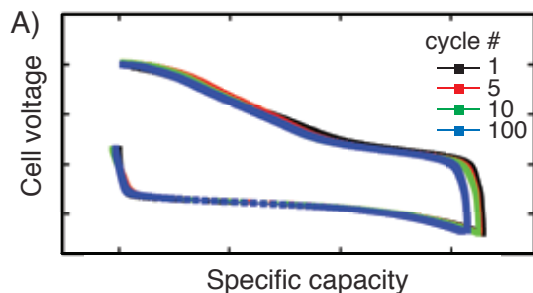
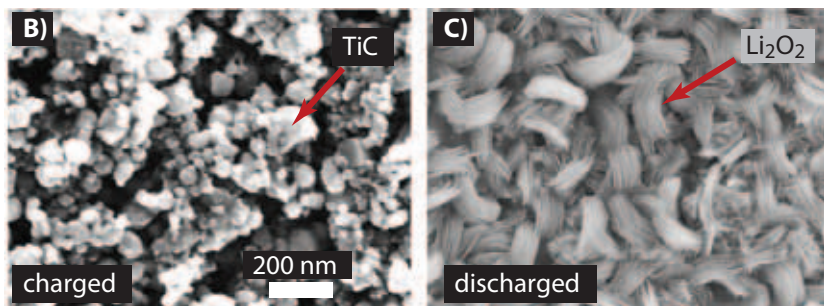


Abb. 2/ Fig. 2



Elektrode, die zu Nebenreaktionen und Lebensdauerproblemen führen können, und die bisher ungenügende Ratenfähigkeit, d. h. Entladeleistung und Wiederaufladezeit. Diese Punkte werden in unserer aktuellen Forschung bearbeitet, wobei jüngste Highlights in Abb. 2 zusammengefasst sind.^{3,4,5} Hoch korrosionsfeste Elektrodenmaterialien und verbesserte Elektrolyten erlauben Zyklisierbarkeit mit sehr hoher Kapazitätserhaltung.^{3,4} Kürzlich konnten wir auch ein neues Ladungsträgerkonzept vorstellen, das massiv verkürzte Ladezeiten und verbesserte Energieeffizienz erlaubt.⁵

Trotz der mit den neuen Batteriereaktionen verbundenen Schwierigkeiten werden nur solche neuen Batterien die Bedürfnisse der Gesellschaft an Energiespeicherung erfüllen können. Mit entsprechendem Engagement kann Batterieforschung an der TU Graz hier an vorderster Front sein. ■

charging. While the principal possibility to electrochemically form and decompose Li_2O_2 in non-aqueous electrolytes is well established, many challenges remain towards practical application. These include stability issues of the electrolyte and the porous electrode that lead to side reactions and compromised cyclability. Moreover, the rate capability is typically too low for practical requirements. All these topics are being considered in current research with recent highlights shown in Fig. 2.^{3,4,5} Using highly corrosion resistant electrode material and an improved electrolyte cyclability over many cycles at very high capacity retention was achieved.^{3,4} Recently, we introduced a new charge transport concept that allows for greatly improved high rate capability and energy efficiency.⁵

Despite the difficulties, our society needs energy storage that may only be achieved with new battery chemistries. With the appropriate dedication Graz University of Technology's research may be in the forefront of this important field. ■

Abb. 2:

- a) Zellspannung während des Entladens und Ladens einer Li-O_2 -Batterie, die sehr gute Kapazitätserhaltung während wiederholter Zyklen zeigt.³
 b) Elektronenmikroskopische Aufnahme einer geladenen Titancarbid-basierten Elektrode.
 c) Dieselbe Elektrode nach der Entladung mit eingelagertem Lithiumperoxid.⁴

Fig. 2:

- a) Cell voltage upon discharge and then charge of a Li-O_2 battery as a function of capacity, shown for a number of cycles with very good capacity retention on cycling.³
 b) Electron micrograph showing a titanium carbide based cathode in the charged state.
 c) The same electrode in the discharged state showing Li_2O_2 .⁴

Literatur/References:

¹ N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, et al., *Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors*. *Angew. Chem.* 51, 9994 (2012).

² P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage*. *Nature Mater.* 11, 19 (2012).

³ Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, P. G. Bruce, *A Reversible and Higher-Rate Li-O₂ Battery*. *Science* 337, 563 (2012).

⁴ M. M. Ottakam Thotiyl, S. A. Freunberger, Z. Peng, Y. Chen, Z. Liu, P. G. Bruce, *A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery*. *Nature Mater.* 12, 1050 (2013).

⁵ Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, O. Fontaine, P. G. Bruce, *Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator*. *Nature Chem.* 5, 489 (2013).