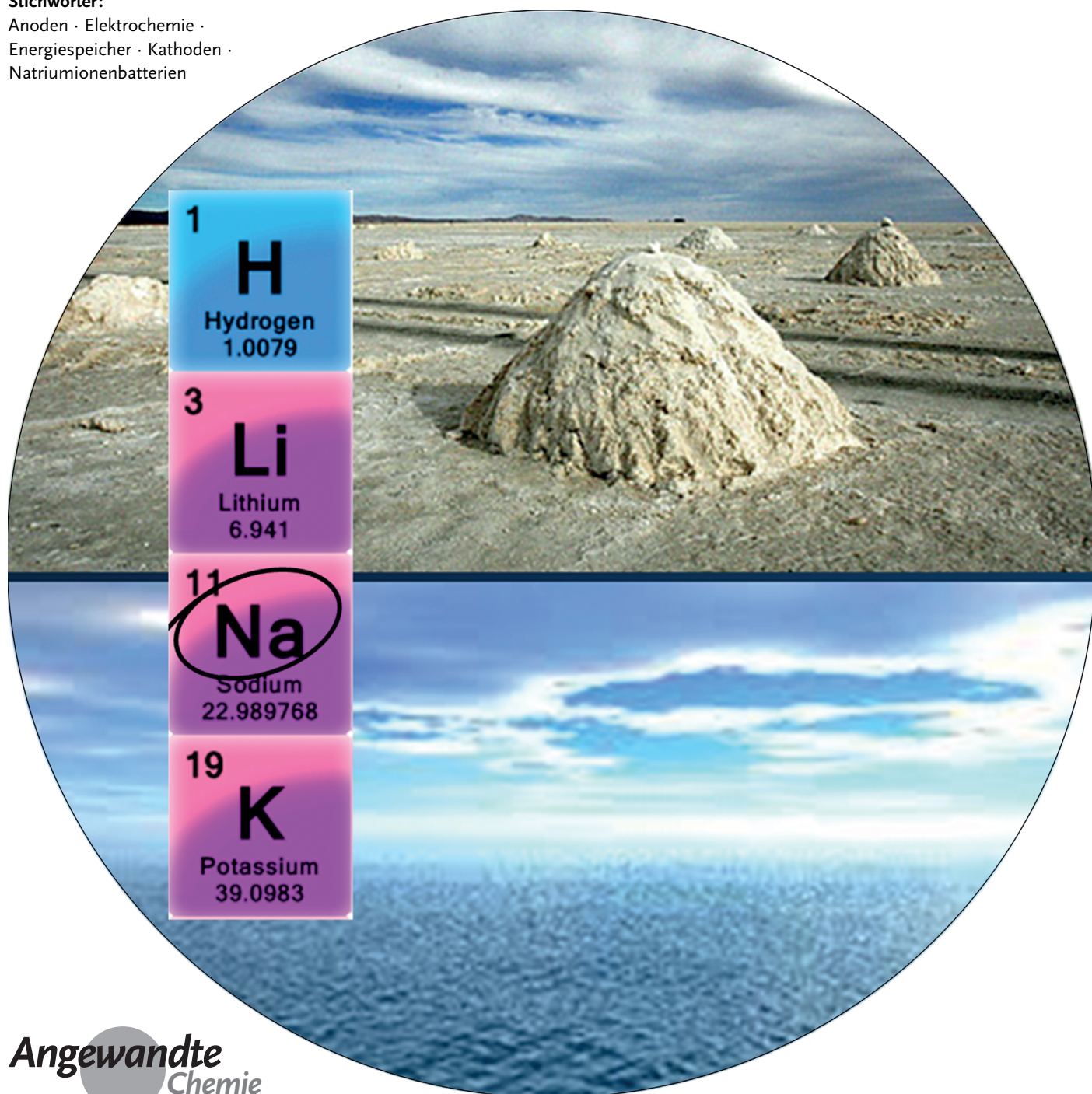


Natriumionenbatterien für die elektrochemische Energiespeicherung

Dipan Kundu, Elahe Talaie, Victor Duffort und Linda F. Nazar*

Stichwörter:

Anoden · Elektrochemie ·
Energiespeicher · Kathoden ·
Natriumionenbatterien



Fortschrittliche Energiespeichertechnologien sind von immenser Bedeutung für tragbare elektronische Geräte, Elektrofahrzeuge, die Stromspeicherung in Kraftwerken und den Lastausgleich von Stromnetzen auf der Basis erneuerbarer Energien wie Solarenergie und Windkraft. Für die ersten zwei dieser Anwendungen haben sich Lithiumionenbatterien erfolgreich bewährt. Für die zwei letzteren Fälle scheint es jedoch sinnvoll, einen Schritt weiterzugehen – hin zum nächsten Alkalimetall im Periodensystem, dem Natrium. Eine flächendeckende Einführung von Natriumionenbatterien erfordert deren intensive Erforschung, einschließlich der Entdeckung neuer Materialien und ihrer Elektrochemie. Dieser Aufsatz fasst den aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Natriumionenbatterien zusammen.

1. Einführung

Der steigende weltweite Energiebedarf und die Verknappung fossiler Brennstoffe haben im letzten Jahrzehnt eine intensive Suche nach Energiespeichertechnologien ausgelöst. Unter den verfügbaren Technologien für die großangelegte Energiespeicherung werden Pumpspeicherkraftwerke gegenwärtig am häufigsten genutzt, an zweiter Stelle folgen Druckluftspeicher. In jüngster Zeit treten nun auch elektrochemische Energiespeicher (EES) auf der Basis von Batterien als vielversprechende Technologie hervor, nachdem in den letzten Jahren etliche Durchbrüche auf diesem Gebiet erzielt worden sind. Zu den attraktiven Eigenschaften dieser Systeme zählen ihre hohe Gesamteffizienz („round-trip efficiency“), ihre flexiblen Leistungs- und Energiemerkmale, die auf spezifische Einsatzbereiche zugeschnitten werden können, lange Lebensdauer und geringer Wartungsbedarf. Batterien bieten sich insbesondere als Energiespeichertechnologie für die Integration erneuerbarer Energien in die Stromnetze an (Abbildung 1). Aufgrund ihrer kompakten Größe sind Batteriesysteme für die Verwendung an verteilten Standorten (netzunabhängig oder in lokalen Stromnetzen) gut geeignet. Beispiele sind lokale Solaranlagen zur Aufladung von Elektro- und Hybridfahrzeugen, Solaranlagen für Häuser oder auch die Elektrifizierung ländlicher Kommunen durch lokale Kleinststromnetze. Im Stromnetz werden Batterien zur Speicherung und zum Management der Spitzenlastenergien aus großen Photovoltaikkraftwerken und zum Lastausgleich der Stromschwankungen aus Windparks eingesetzt. Die Speicher können so geschaltet werden, dass sie zu Spitzenzeiten Energie bedarfsgerecht in das Stromnetz einspeisen und außerhalb der Spitzenzeiten etwa zum Aufladen von Elektrofahrzeugen dienen.

Die Erforschung von Energiespeichern für Stromnetze konzentrierte sich bislang auf Lithiumionen-, Redox-Flow- und Hochtemperaturbatterien. Der Bedarf an Lithiumionenbatterien (LIBs) als Energiequelle für tragbare elektronische Geräte und Elektrofahrzeuge wächst rasant, und es wurde prognostiziert, dass diese Technologie das Energiespeichersystem zukünftiger Generationen sein wird.^[1] Gleichzeitig wurden aber Bedenken bezüglich der weltweiten Lithiumressourcen und möglicher Preisanstiege geäußert, da

Aus dem Inhalt

1. Einführung	3496
2. Die Natriumionenzelle: Überblick	3498
3. Kathodenmaterialien für hochleistungsfähige Natriumionenbatterien	3498
4. Computerstudien der Natriumionenmobilität	3505
5. Anodenmaterialien	3506
6. Elektrolyte	3509
7. Zusammenfassung und Ausblick	3510

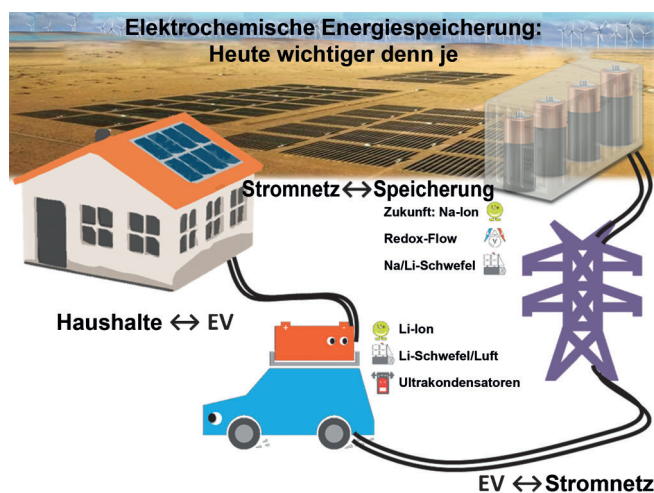


Abbildung 1. Modell für die nachhaltige Elektrizitätsversorgung durch Strom- und Mikrostromnetze. Erneuerbare Energien werden über Energiespeicher bei Bedarf in das Stromnetz eingespeist oder „vor Ort“ erzeugt.

der Großteil der Lithiumvorkommen in entlegenen oder politisch prekären Gegenden liegt.^[2–4] Eine steigende Lithiumnutzung für Energiespeicheranwendungen wird unweigerlich den Preis für Lithiumverbindungen in die Höhe treiben, woran auch flächendeckende Recyclingprogramme wenig ändern werden. Die finanzielle Tragfähigkeit großangelegter Speichertechnologien auf Lithiumbasis wird damit in Frage gestellt. Zusätzliche Bedenken gibt es bezüglich der

[*] Dr. D. Kundu,^[‡] E. Talaie,^[‡] Dr. V. Duffort,^[‡] Prof. L. F. Nazar
Department of Chemistry & Waterloo Institute for Nanotechnology
University of Waterloo
200 University Avenue West, Waterloo, Ontario, N2L 3G1 (Kanada)
E-Mail: lfnazar@uwaterloo.ca

[‡] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.

Verfügbarkeit von Übergangsmetallen für Kathodenmaterialien, was die Entwicklung hin zu leicht verfügbaren Elementen wie Eisen oder Mangan vorantreibt.

Angesichts der problemlosen Verfügbarkeit und niedrigen Kosten von Natrium sowie dem sehr geeigneten Redoxpotential ($E^\circ_{(\text{Na}^+/\text{Na})} = -2.71 \text{ V}$ gegen die Standardwasserstoffelektrode) sind wiederaufladbare elektrochemische Zellen auf Natriumbasis deutlich attraktiver für EES-Anwendungen. Das Redoxpotential von Natrium liegt nur 0.3 V über dem von Lithium, weshalb nur geringe Abstriche in der Energiedichte in Kauf zu nehmen sind. Die Elektrochemie von Natriummaterialien hat eine lange Geschichte. Vor fünfzig Jahren sorgte die Entdeckung des Hochtemperatur-Natriumionenleiters $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (β'' -Aluminiumoxid) für einen großen Sprung auf den Gebieten der Festkörperionenleiter und der Elektrochemie des Natriums,^[5] ebenso die Entdeckung von NASICON (natrium super ion conductor; $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$; $\text{X} = \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{S}^{6+}, \text{Mo}^{6+}, \text{As}^{5+}$) eine Dekade später.^[6] Als ein Festkörperelektrolyt war β'' -Aluminiumoxid entscheidend für die Entwicklung von zwei Arten von Natriumionenbatterien: die Natrium/Schwefel(Na/S)-Zelle und die ZEBRA-Zellen („zero-emission battery research activities“), die auf Na/NiCl₂ basieren. Diese Zellen, insbesondere die erstgenannte, sind heute kommerzialisierte Technologien für die Netzenergiespeicherung. Ihre Betriebstemperatur liegt bei knapp 300 °C, wo Natrium und die positiven Elektroden geschmolzen sind und die Ionenleitfähigkeit der Natrium- β'' -Aluminiumoxid-Membran erhöht ist. Sicherheitsbedenken bei der Na/S-Technologie und der kostspielige Heizbedarf sowie Probleme mit dem Temperaturmanagement bei den ZEBRA-Zellen haben zu intensiven Anstrengungen geführt, die Betriebstemperaturen zu senken. NASICON wurde als Festkörperelektrolytmembran für Natriumbatterien mit Betriebstemperaturen zwischen 110 und 130 °C

verwendet, die ebenfalls eine geschmolzene Natriumelektrode beinhalten.^[7] Weitere Grundlagenforschung über Festkörper-Natriumionenleiter ermöglichte ein weiteres Absenken der Betriebstemperaturen. Der Betrieb einer wiederaufladbaren reinen Festkörper-Natriumbatterie bei Raumtemperatur basierend auf einem Sulfidglaskeramikelektrolyten wurde kürzlich aufgezeigt.^[8] Dieses Ergebnis rückt die interessante Möglichkeit einer Raumtemperatur-Na/S-Zelle in greifbare Nähe, obwohl weitere Entwicklungen nötig sind.

Ionische Varianten der Natriumbatterie, d.h. Natriumionenbatterien (NIBs) basierend auf Interkalationsmaterialien, die nichtwässrige Elektrolyte einsetzen, wurden erstmals Mitte der 80er Jahre erforscht. Sie haben in den letzten Jahren eine Renaissance erfahren, und eine bemerkenswerte Zahl an neuen Materialien und Ansätzen wurde beschrieben. NIBs bieten eine höhere Energiedichte als wässrige Batterien und sind kostengünstiger als LIBs, deren Energiedichte sie teilweise schon erreichen. Wir diskutieren hier aktuelle Forschungsergebnisse zur Elektrochemie von Natriumionensystemen mit einem Schwerpunkt auf jüngsten Arbeiten über Interkalationsverbindungen für Kathodenmaterialien (schichtartige Übergangsmetalloxide und polyanionische Verbindungen), Computerstudien der Na^+ -Mobilität in Festkörpergittern, Entwicklungen bei Materialien mit offener Gerüststruktur und Anodenmaterialien (Hartkohlenstoffe, Legierungen und Metalloxide). Wir merken an, dass 2012 und 2013 einige exzellente Übersichtsartikel zu diesem Thema erschienen sind,^[9–12] sodass wir uns auf die neueste Forschung konzentrieren wollen. Obwohl wässrige NIBs ebenfalls einige spezifische Vorteile für die großangelegte Energiespeicherung bieten, wurde ein umfassender Aufsatz zu diesem Thema erst vor kurzem veröffentlicht,^[13] auf den wir den Leser hiermit verweisen wollen.



Dipan Kundu promovierte 2012 an der ETH Zürich bei Prof. Reinhard Nesper. Er ist derzeit Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Linda F. Nazar an der University of Waterloo. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung von funktionellen Materialien für die elektrochemische Energiespeicherung, insbesondere für Natriumionen- und Li-O₂-Batterien.



Victor Duffort promovierte 2012 an der Université de Caen Basse-Normandie, Frankreich, über die Sauerstoffstöchiometrie und strukturelle Charakterisierung von magnetischen Eisenoxiden. 2013 schloss er sich der Gruppe von Prof. Linda Nazar an und beschäftigt sich seither mit der Entwicklung alternativer Technologien zur Lithiumionenbatterie. Sein Schwerpunkt ist die Entwicklung von neuen Kathodenmaterialien für Natrium- und Magnesiumbatterien.



Elahe Talaie ist Doktorandin (Electrical Engineering) an der University of Waterloo in der Gruppe von Prof. Linda F. Nazar, wo sie seit 2010 über Kathodenmaterialien für Lithium- und Natriumionenbatterien forscht. Ihr Schwerpunkt ist die Synthese und Charakterisierung von Schichtoxiden als potentielle Kathoden für NIBs.



Linda Nazar wurde in Vancouver, Kanada, geboren und promovierte an der University of Toronto. Nach einem Postdoktorat bei Exxon Corporate Research in Annandale, New Jersey, wechselte sie an die University of Waterloo auf eine Professur für Chemie und Elektrotechnik. Sie hält den Senior Canada Research Chair in Solid State Energy Materials. Ihre Forschungen betreffen nanostrukturierte Interkalationselektroden für Natriumionenbatterien, Festkörperelektrolyte und -batterien sowie Li-S- und Li-O₂-Batterien.

2. Die Natriumionenzelle: Überblick

Die Entwicklung der Natrium- und Lithiumionenzellen verlief in den 1980er Jahren zunächst parallel.^[14–21] Die höhere Energiedichte der Lithiumsysteme – aufgrund ihres höheren Arbeitspotentials und geringeren Gewichts – führte dazu, dass die Lithiumionenbatterie in der Forschung und Kommerzialisierung die Überhand gewann und in den 90er Jahren einen riesigen Aufschwung als Energiespeicher für tragbare Elektronik erlebte. Für stationäre Anwendungen hingegen, wo die gravimetrische Energiedichte keine so große Rolle spielt (z.B. in Stromnetzen), sind NIBs eine gleichermaßen praktikable Technologie. Jüngste Studien haben sogar gezeigt, dass diese Zellen bezüglich ihrer Energiedichte den LIBs gleichkommen können (siehe Abschnitt 3.1). Allerdings gilt es etliche Hürden zu überwinden, bevor solche Zellen praxistauglich sein werden. Derzeitige Herausforderungen betreffen die ungenügende Batterielebensdauer und die geringe Leistung der derzeit verfügbaren Anoden- und Kathodenmaterialien. Die Forschung über NIBs ist in den letzten Jahren rasant angewachsen, und man darf davon ausgehen, dass in den kommenden Jahren eine anwendungstaugliche Technologie entwickelt werden wird.

Das Funktionsprinzip der Natriumionenzelle ist im Prinzip das gleiche wie bei der LIB. Natriumionen fließen beim Entladen und Laden durch einen nichtwässrigen (oder wässrigen) Na^+ -Elektrolyten von der negativen („Anode“) zur positiven Elektrode („Kathode“) und umgekehrt („Shuttling“) (Abbildung 2).^[11] Ein Beispiel für einen typischen Na^+ -Elektrolyten ist ein nichtwässriges System bestehend aus NaClO_4 in einem polaren Lösungsmittel wie Propylencarbonat. Beim Ladevorgang werden Natriumionen aus der positiven Elektrode herausgelöst und in die negative Elektrode eingelagert. Das Arbeitspotential der positiven Elektrode beträgt ungefähr 3.0 V oder darüber (gegen Na^+/Na), das der negative Elektrode liegt idealerweise unterhalb von 1.0 V (siehe Abbildung 2b). Thermodynamisch ausgedrückt werden die Elektronen beim Laden über den äußeren Schaltkreis von der positiven zur negativen Elektrode „bergauf“ gepumpt. Der umgekehrte Vorgang spielt sich bei Entladen ab: Die freie Energie des Redoxpaarung lässt die Reaktion „bergab“ laufen, und Energie wird an das von der Batterie betriebene Gerät abgegeben.

Die negative Elektrode in Natriumionenzellen besteht nicht aus elementarem Natrium, sondern aus Natriuminterkalationsverbindungen auf der Basis von Hartkohlenstoffen oder Metalloxiden. Die negative Elektrode ist eine der problematischsten Komponenten, da die typischen graphitischen Kohlenstoffe, die in LIBs eingesetzt werden, keine Na^+ -Ionen interkalieren (siehe Abschnitt 5.1). Die Suche nach geeigneten Anodenmaterialien ist darum eine wichtige Aufgabe. Des Weiteren treten Nebenreaktionen zwischen dem Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche auf, die bewirken, dass das reversible Shuttling der Na^+ -Ionen zwischen den Elektroden nicht mit 100% Coulomb-Effizienz erfolgt. Zum Beispiel kann der Elektrolyt mit dem an der Kathode gebildeten oxidierenden Übergangsmetalloxid und/oder mit dem an der Anode gebildeten reduzierenden Kohlenstoff reagieren. Für

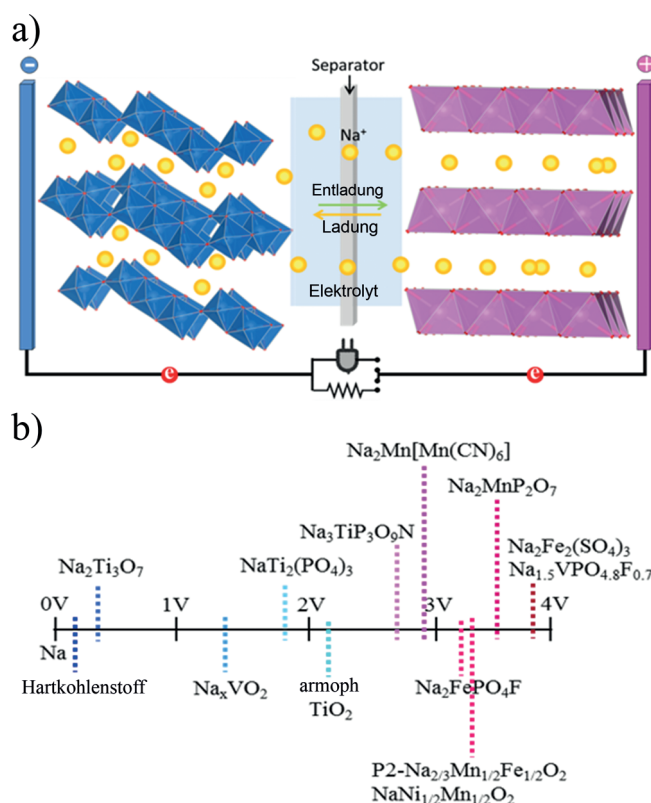


Abbildung 2. a) Funktionsprinzip einer typischen nichtwässrigen oder wässrigen Natriumionenbatterie. Natriumionen wandern im Elektrolyten beim Entladen und Laden zwischen der negativen und positiven Elektrode; der Ionenfluss wird durch einen Elektronenfluss innerhalb der Elektrodenmaterialien sowie über den äußeren Schaltkreis ausgeglichen. Die Potentialdifferenz zwischen der positiven und negativen Elektrode legt die Zellspannung fest. b) Relative Arbeitspotentiale typischer Elektrodenmaterialien für nichtwässrige und wässrige NIBs.

eine praktische Umsetzung müssen diese Hindernisse überwunden werden. Wir betrachten im folgenden Abschnitt jüngste Entwicklungen im Bereich der Kathodenmaterialien, einschließlich der noch zu bewältigenden Herausforderungen.

3. Kathodenmaterialien für hochleistungsfähige Natriumionenzellen

3.1. Schichtartige Natriumübergangsmetalloxide

Es wurden große Anstrengungen unternommen, um hochleistungsfähige Kathodenmaterialien in der Klasse der schichtartigen Oxide vom Typ AMO_2 (feste Lösungen aus NaCoO_2 , NaMnO_2 , NaFeO_2 und NaNiO_2) zu finden.^[22–25] Diese Materialien zeichnen sich durch hohe Redoxpotentiale und Energiedichten aus. Besonders interessant sind die Eisen- und Manganverbindungen aufgrund des häufigen Vorkommens dieser Elemente.

Natriummetalloxide treten als verschiedene Polytypen auf, die sich in der Stapelung der dicht gepackten Sauerstoffschichten unterscheiden. Gemäß der Nomenklatur von Delmas^[26] bezeichnet man die Polytypen als O3 (ABCABC–

Stapelung), P2 (ABBA-Stapelung) und P3 (ABBCCA-Stapelung). Das Na^+ -Ion kann je nach Polytyp in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen vorliegen (P = prismatisch und O = oktaedrisch). Im Gegensatz zu den entsprechenden Lithiumspezies bilden die NaMO_2 -Materialien bereitwillig den „idealen“ O3-Polytyp, da der große Unterschied der Ionenradien zwischen Na^+ und den Übergangsmetallkationen die Segregation von A und M in alternierende Schichten befördert. Die leerstellendominierten Oxide vom P2-Typ mit der Formel $\text{Na}_{0.67}\text{MO}_2$ sind ebenfalls von beträchtlichem Interesse. Frühe Studien haben gezeigt, dass sich $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ bei der Extraktion des Natriums wie eine feste Lösung verhält.^[27] Neuere Berichte befassen sich vor allem mit Mangan- und Eisenoxiden und deren festen Lösungen mit einem ternären Element; diese Materialien sind derzeit am verheißungsvollsten für die Verwendung als positive Elektroden und werden im Folgenden besprochen.

Schichtförmiges NaMnO_2 , eines der ersten untersuchten Materialien, kommt in zwei Strukturen vor,^[28,29] von denen $\alpha\text{-NaMnO}_2$ die stabilere ist.^[30] Die Verbindung kristallisiert im O3-Typ. Abermalige Studien der elektrochemischen Eigenschaften von $\alpha\text{-NaMnO}_2$ zeigten, dass 0.8 Na bei gutem Kapazitätsbehalt reversibel interkaliert/deinterkaliert werden können, entsprechend einer Kapazität von 200 mAh g^{-1} .^[31] Die Spannungsprofile zeigen ausgeprägte Stufen, die eindeutigen Strukturübergängen zugeordnet werden können. Die Stufen sind wesentlich klarer zu erkennen als bei den Li-Interkalationsoxiden, da die Umordnung der Na-Fehlstellen aufgrund des größeren Ionenradius des Natriums mit stärkeren Gitterumlagerungen einhergeht. So kommt es z. B. zu einer Gleitbewegung der Sauerstoffebenen, die dazu führt, dass Na in sowohl oktaedrischer als auch trigonal-prismatischer Umgebung koordiniert wird. Letztere Koordinationsform kann nur durch eine O3-Stapelung erreicht werden, die ein Gleiten einiger der Sauerstofflagen erfordert. Dieses Gleiten der Sauerstofflagen ermöglicht für jede Stöchiometrie die Ausbildung einer optimalen Na-Koordination; bei den Lithiumoxiden ist dieser Prozess deutlich weniger ausgeprägt.

$\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$, eines der aussichtsreichsten Kathodenmaterialien für NIBs, wurde erstmals von Komaba et al. untersucht.^[32] Abgesehen von den niedrigen Kosten des Mangans und Eisens, liefert $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2/\text{Na}$ eine hohe spezifische Kapazität von etwa 190 mAh g^{-1} und eine

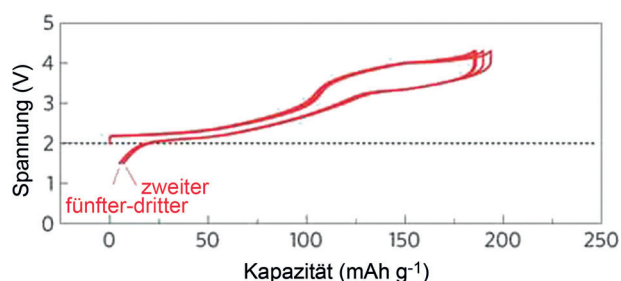


Abbildung 3. Galvanostatische Lade/Entladekurve von $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ in einer Natriumionenzelle beim Durchfahren des Spannungsbereichs 1.5–4.3 V bei einer Rate von 12 mA g^{-1} . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [32]. Copyright 2012, Nature Publishing Group.

spezifische Energie von über 520 Wh kg^{-1} (Abbildung 3). Die Werte sind vergleichbar mit denen von LiFePO_4 , das eine praktische kathodische Energiedichte von ca. 530 Wh kg^{-1} aufweist.

Bei Erhöhung der Lade/Entladerate von C/20 auf 1C behält die Zelle rund 70 % ihrer Kapazität bei. Die bessere Zyklenhaltbarkeit von $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ im Vergleich zu vielen anderen schichtartigen Übergangsmetalloxiden korreliert mit dem glatten Spannungsprofil des Lade- und Entladevorgangs, das eine leichte Interkalation/Deinterkalation ohne stark ausgeprägte Strukturübergänge wiedergibt. Bei Na_xCoO_2 werden z. B. deutlich stärkere Übergänge beobachtet.^[33] $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ behält nach 30 Zyklen über 75 % seiner ursprünglichen Kapazität. Der Kapazitätsschwund wird auf den Phasenübergang von P2 zu OP4 beim Ladevorgang zurückgeführt. Wie durch Röntgenabsorptions- und Mößbauer-Spektroskopie aufgezeigt wurde, ist das $\text{Fe}^{3+/4+}$ -Redoxpaar aktiv an den Natriumdeinterkalationsprozessen in $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ beteiligt – dies steht im Gegensatz zu den Lithiumeisenoxiden, bei denen Sauerstoffentwicklung der bevorzugte Prozess bei hohen Arbeitspotentialen zu sein scheint.^[34] Das Material $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ bietet interessante Perspektiven für zukünftige Entwicklungen, allerdings ist der genaue Mechanismus der Ladungskompensation noch nicht vollständig geklärt. Nimmt man einen Mn^{4+} -Oxidationszustand in der geladenen Probe an (4.2 V , $x = 0.13$ in $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$), so müssten gemäß Ladungsbilanz ($\text{Na}_{0.13}\text{Mn}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{4+}_{0.37}\text{Fe}^{3+}_{0.13}\text{O}_2$) mehr als 70 % der Eisenionen oxidiert sein. Tatsächlich wurde durch Mößbauer-Spektroskopie in der auf 4.5 V geladenen Probe sehr viel weniger Fe^{4+} nachgewiesen. Deshalb geht man davon aus, dass die Extraktion von Natrium in $\text{P2-Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ von einem oder mehreren Ladungskompensationsmechanismen begleitet wird. Am wahrscheinlichsten ist eine Sauerstoffauslagerung und/oder die Oxidation von Manganionen in Oxidationszustände größer +4. Diese ungelösten Fragen lassen Spielraum für die weitere Erforschung dieser Systeme.

Zur Suche nach Elektrodenmaterialien mit akzeptablen Stabilitäten für praxistaugliche NIBs untersuchten Meng und Mitarbeiter den Einfluss der Lithium-Substitution auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften eines binären Systems vom P2-Typ, $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$).^[35] Die Phase $\text{Na}_{0.8}[\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}]\text{O}_2$ zeigt ein glattes Spannungsprofil über den gesamten Lade/Entlade-Bereich, was darauf hinweist, dass die Interkalation/Deinterkalation mechanistisch in einer festen Lösung abläuft – ganz anders als beim strukturell analogen $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. Die Zelle liefert eine Kapazität von 115 mAh g^{-1} zwischen 2.0 und 4.4 V , mit exzellentem Kapazitätsbehalt (91 % nach 50 Zyklen) und Ratenfähigkeit. Mit In-situ-Synchrotronröntgenbeugung wurde kein Phasenübergang beim Aufladen auf 4.4 V festgestellt, obwohl die Signalverbreiterung auf die Bildung von lokalen Stapelfehlern durch Gleitbewegungen der Atomenebenen hindeutet. Die zeitliche Verzögerung beim Auftreten des P2-O2-Phasenübergangs wird dadurch erklärt, dass niedervalente Li-Ionen durch Na^+ -Ionen ersetzt werden (auch im geladenen Zustand) und die Struktur dadurch mehr Na^+ -Ionen enthält ($\text{Na}_{0.8}\text{Li}_y\text{Me}_{1-y}\text{O}_2$ bzw. $\text{Na}_{0.67}\text{MeO}_2$). Mit Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass die Li-Ionen

überwiegend in den Übergangsmetallschichten lokalisiert sind, bei höheren Spannungen aber in die Na-Schichten wandern, da mit der zunehmenden Bildung von Stapelfehlern oktaedrische und tetraedrische Positionen verfügbar werden. Allerdings ist der Lithiummigrationsprozess reversibel.

Komaba et al. berichteten kürzlich über eine hohe reversible Kapazität von 200 mAh g^{-1} für $\text{P2-Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$ bei einem Spannungszyklus von 1.5–4.4 V, was höher ist als die theoretische Kapazität auf Basis des $\text{Mn}^{3+/4+}$ -Redoxvorgangs. Das System ist durch ein langes erstes Spannungsplateau bei 4.1 V charakterisiert,^[36] ähnlich wie es bei schichtartigen lithiumreichen Oxiden beobachtet wurde.^[37,38] Ähnlich wie bei der oben diskutierten $\text{P2-Na}_{0.8}[\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}]\text{O}_2$ -Phase findet kein Übergang zur O2- oder OP4-Phase im vollständig geladenen Zustand statt. Interessanterweise verschwinden die von den Li/Mn-Übergittern stammenden Signale, wenn die Zelle auf 4.4 V geladen wird, was auf eine Umlagerung der Kationen innerhalb der Atomebenen hinweist. Aufgrund der Ähnlichkeiten zu lithiumreichen Li_2MnO_3 -basierten Elektroden (hohe Kapazitäten einhergehend mit Plateaus bei hohen Spannungen und dem Verschwinden einer Überstruktur durch Kationenumlagerung) wird vorgeschlagen, dass die Ladungskompensation in diesem Material durch den teilweisen Austrag von Sauerstoff aus dem Gitter erfüllt wird. Zu den attraktiven Eigenschaften dieses Materials für mögliche Anwendungen in NIBs gehören die hohe spezifische Kapazität, die moderate Zyklenstabilität und der relativ hohe Natriumgehalt.

Bruce et al. untersuchten $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0.05, 0.1, 0.2$), das ausschließlich aus häufig vorkommenden Elementen besteht.^[39] Elektrochemische Studien zeigten, dass die Substitution von Mn gegen Mg (bis zu 25 %) die Zyklenstabilität erhöht, die Polarisation senkt und die Phasenübergänge, denen reines $\text{P2-Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ beim Laden/Entladen unterliegt, unterdrückt. Der Einfluss der Abkühlrate während der Synthese auf die Kristallstruktur und das elektrochemische Verhalten der Verbindung wurden untersucht. Sowohl Substitution durch Mg als auch langsames Abkühlen unterdrücken die orthorhombische Gitterverzerrung. Beide Vorgänge erhöhen den mittleren Oxidationszustand des Mangans – oder anders ausgedrückt: erniedrigen die Konzentration der Jahn-Teller-aktiven Mn^{3+} -Ionen –, was zu einer verbesserten Zyklenstabilität auf Kosten eines geringen Kapazitätsverlustes führt. $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_2$ liefert eine anfängliche Entladekapazität von 150 mAh g^{-1} im Bereich 1.5–4 V mit einem exzellenten Kapazitätsbehalt von 96 % über 25 Zyklen. Andererseits berichteten Komaba et al. über eine überraschend hohe Entladekapazität für die ähnliche Zusammensetzung $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$,^[40] nämlich 220 mAh g^{-1} im Bereich 1.5–4.5 V. Dies ist höher als die auf dem $\text{Mn}^{3+/4+}$ -Redoxprozess basierende Kapazität, allerdings tritt beim Laden/Entladen ein deutlicher Kapazitätsschwund zu Tage. Ein großer Teil dieser reversiblen Kapazität ist mit einem wohldefinierten Spannungsplateau bei 4.2 V assoziiert (Abbildung 4). Es wird vorgeschlagen, dass diese anormale reversible Kapazität dadurch verursacht wird, dass Mg-Ionen die Redoxreaktion der Oxidionen aktivieren, ähnlich dem Effekt des Lithiums in Li-reichen Manganoxiden oder im oben diskutierten $\text{P2-Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$. Dies ist der erste

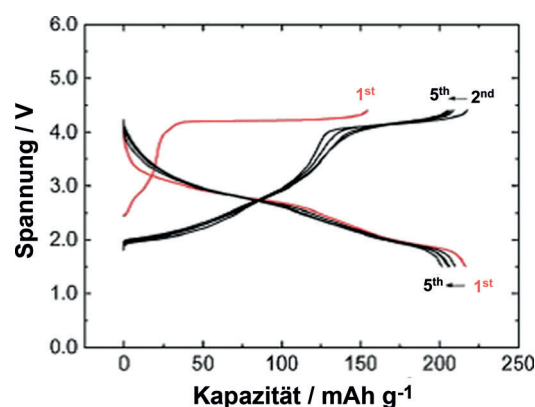


Abbildung 4. Galvanostatische Lade/Entladekurve von $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$ in einer Natriumionenzelle beim Durchfahren des Spannungsbereichs 1.5–4.4 V bei einer Rate von 10 mA g^{-1} . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [40]. Copyright 2014, The Royal Society of Chemistry.

Fall, dass über die Aktivierung durch Mg^{2+} berichtet wurde. Während das Problem des Spannungsabfalls bei den in LIBs eingesetzten Li/Mn-reichen Materialien bislang ungelöst ist,^[41] bleibt die Frage offen, ob die Strukturen der Natriumbasierten Schichtoxide genügend stark abweichen, damit dieser Effekt nicht auftritt. Die weitere Erforschung dieses Konzepts dürfte lohnend sein.

Um mit den natriumdefizienten P2-Phasen eine volle Kapazität zu erzielen, ist eine Kompensation des Natriums erforderlich. Hierfür geeignete Strategien sind die Vorentladung mit metallischem Natrium oder die Verwendung von „Opfersalzen“. O3-Phasen bieten hingegen den Vorteil eines vollständigen Natriumgehalts. Johnson et al. untersuchten die Eigenschaften einer schichtartigen Natriummetalloxid-Elektrode in einer vollständigen Batteriezelle basierend auf $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Hartkohlenstoff}$.^[42] Die Kapazität der Zelle ist limitiert, da es zu irreversiblen Prozessen an der negativen Kohlenstoffelektrode kommt, die durch die Bildung einer festen passivierenden Grenzschicht (SEI; solid electrolyte interphase) im ersten Zyklus verursacht wird. Davon abgesehen zeigt die Zelle eine exzellente Stabilität und ein glattes Lade/Entlade-Profil sowie eine beeindruckende Ratenfähigkeit. Die Zelle liefert eine spezifische Kapazität von 100 mAh g^{-1} über 150 Zyklen im Spannungsbereich 1.5–4 V bei einer Lade/Entladerate von 0.5C. Röntgenbeugungsanalysen ergaben, dass die $R\bar{3}m$ -Struktur des positiven Elektrodenmaterials über 123 Zyklen stabil blieb.

Die Suche nach preiswerten hochleistungsfähigen O3-Schichtoxiden ist von besonderem Interesse. Yamada und Mitarbeiter untersuchten den Einfluss der Ni-Substitution auf die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften von O3-NaFeO_2 .^[43] Feste Lösungen von O3-NaFeO_2 und NaNiO_2 wurden nur in einem schmalen Zusammensetzungsbereich gebildet ($0.5 \leq y \leq 0.7$ in $\text{NaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$). Das Auftreten von Phasentrennungen bei anderen Zusammensetzungen wird der großen lokalen Gitterspannung zugeschrieben, die bei der Substitution des sphärischen High-Spin- Fe^{3+} durch anisotropes Low-Spin- Ni^{3+} entsteht. Elektrochemische Studien an $\text{O3-NaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0.5, 0.7$) zeigten, dass die Substitu-

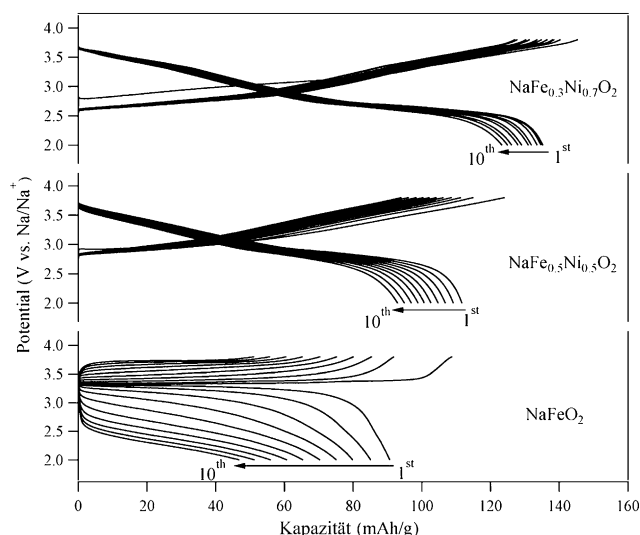


Abbildung 5. Galvanostatische Lade/Entladekurven von O3- $\text{NaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($y=0, 0.5, 0.7$) beim Durchfahren des Spannungsbereichs 2–3.8 V bei einer Rate von 30 mA g^{-1} . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [43]. Copyright 2014, American Chemical Society.

tion der Eisen- durch Nickelionen zu einer erhöhten Entladekapazität und verbesserten Zyklenhaltbarkeit führt, wenngleich auf Kosten einer verringerten Zellspannung (Abbildung 5). Röntgenbeugungsanalysen ergaben, dass die Deinterkalation des Natriums aus $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ in einer festen Lösung abläuft, wohingegen in Na_xFeO_2 ein Zweiphasenprozess stattfindet. Es wird angenommen, dass die verbesserte Zyklenstabilität der Ni-substituierten Elektrodenmaterialien auf die unterdrückte Phasentrennung und die geringere Bildung von Jahn-Teller-verzerrten Fe^{4+} -Ionen zurückzuführen ist.

Trotz der Vorteile, die schichtartige Natriumübergangsmetalloxide für Anwendungen in der elektrochemischen Energiespeicherung bieten, stellt ihre Luftempfindlichkeit ein Problem dar. Abgesehen von Bedenken bezüglich der Lagerung und Handhabung dieser Materialien, ist dies vor allem auch ein wichtiger Aspekt für die Reproduzierbarkeit von Forschungsergebnissen. Vor langer Zeit wurde berichtet, dass Wassermoleküle in $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Co}_x\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ($x=1/6, 1/3$) interkalieren können, nicht jedoch in die entsprechende Lithiumverbindung.^[44] Was das natrium- vom lithiumhaltigen Metalloxidgerüst unterscheidet, sind die großen prismatischen Leerstellen und Zwischenschichtabstände in der P2-Struktur. Andererseits wurde in der gleichen Studie für $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ keine Wasserinterkalation beobachtet. In einer neueren Arbeit untersuchten Passerini et al. den Zusammenhang zwischen der Interkalation von Wasser und dem Natriumgehalt in der gemischten P2/P3-Struktur $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$.^[45] Die Zellen wurden auf unterschiedliche Spannungen geladen, um spezifische Natriumgehalte herzustellen, danach auseinandergebaut, der Luft ausgesetzt und analysiert. XRD-Analysen der Kathode ergaben, dass Wasser erst dann in das Material interkaliert, wenn der Natriumgehalt unter einen Schwellenwert sinkt. Unter $x \approx 0.33$ treten intensive $(00l)'$ -Peaks auf, die eine hochgeordnete hydratisierte Phase mit großen Schichtabständen anzei-

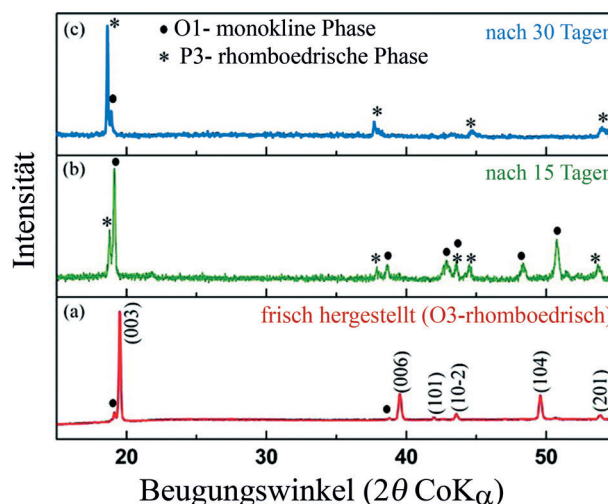


Abbildung 6. Pulverröntgendiffraktogramme von $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, welche die strukturelle Instabilität beim Altern an der Luft verdeutlichen. a) Kristallstruktur der frisch bereiteten rhomboedrischen O3-Phase. b) Monokline O1-Phase, nach 15 Tagen Alterung an der Luft. c) Rhomboedrische P3-Phase, nach 30 Tagen Alterung an der Luft. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [46]. Copyright 2012, American Chemical Society.

gen. In einer anderen Arbeit berichteten Prakash et al., dass die Struktur von $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ in Umgebungsluft instabil ist.^[46] XRD-Analysen zeigten, dass frisch hergestelltes rhomboedrisches $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ beim Altern an der Luft Phasenübergänge zur monoklinen O1- und dann zur rhomboedrischen P3-Phase eingeht (Abbildung 6). Wir haben kürzlich die Aufnahme von Gasen durch natriumdefiziente P2-Phasen wie $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ untersucht und aufgezeigt, dass die Reaktivität viel komplexer ist als zuvor gedacht.^[47]

3.2. Elektrochemie von polyanionischem Natrium

Polyanionische Gerüstverbindungen auf der Basis von Phosphaten, Fluorophosphaten, Sulfaten und anderen neuen „polyanionischen“ tetraedrischen Motiven des Typs XO_4 oder trigonalem XO_3 in Kombination mit oktaedrischen MO_6 -Baugruppen (oder anderen Koordinationszentren) bieten immense Möglichkeiten für die Entwicklung neuartiger Kathodenmaterialien für NIBs. Zu den entscheidenden Vorzügen dieser Materialien gehören die Verfügbarkeit diverser Strukturen mit offener Gerüststruktur, das Vorliegen niederenergetischer Natriummigrationspfade, die Möglichkeit zur gezielten Einstellung der Arbeitsspannung durch Modifizierung der lokalen Umgebung und günstige strukturelle Energetiken für flache Spannungscurven. Hinzu kommt eine hohe thermische und oxidative Stabilität bei hohen Ladespannungen. Es ist keine Überraschung, dass gleichzeitig zur Erforschung von Oxidmaterialien eine Vielzahl von polyanionischen Na-Verbindungen als Kathodenmaterialien für sekundäre Na-Ionenbatterien untersucht wurden. Einige bemerkenswerte Beispiele werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

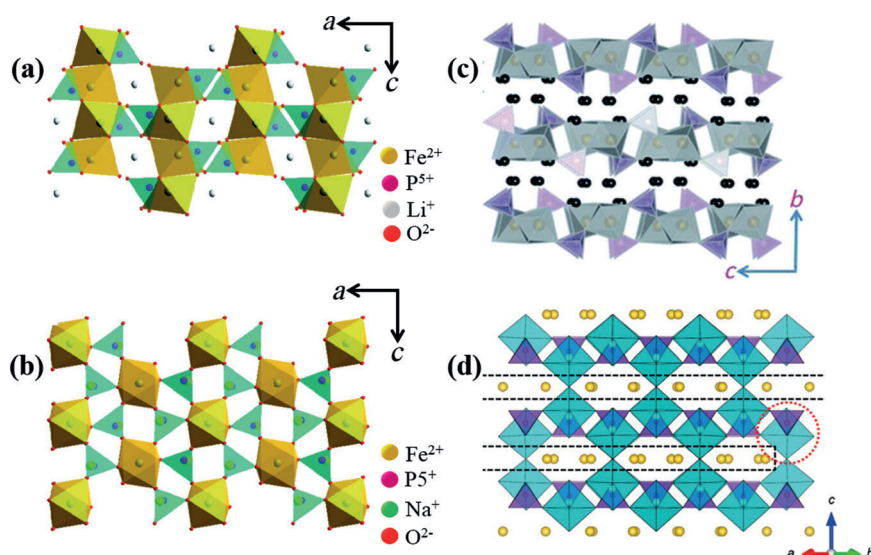


Abbildung 7. Strukturen von a) Olivin- LiFePO_4 und b) Maricit- NaFePO_4 in der 101-Ebene. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [50]. Copyright 2011, American Chemical Society. c) Fe- und Na-Lagen in der $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ -Struktur (FeO_6 -Oktaeder sind grau dargestellt, PO_4 -Tetraeder sind pink; schwarze Kugeln repräsentieren Na^+ -Ionen). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [94]. Copyright 2013, The Royal Society of Chemistry. d) Kristallstruktur von $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$ ($\text{VO}_5\text{F}/\text{VO}_4\text{F}_2$ -Oktaeder sind cyanfarben dargestellt, die gelben Kugeln repräsentieren Na^+ -Ionen). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [62]. Copyright 2013, American Chemical Society.

3.2.1. Phosphate, Fluorophosphate und Pyrophosphate

Im Unterschied zu dem vielzitierten LiFePO_4 vom Olivintyp kristallisiert NaFePO_4 in der thermodynamisch stabileren Maricitstruktur (Abbildung 7a,b),^[48] die keine freien Diffusionswege für Na^+ -Ionen aufweist.^[49,50] Elektrochemisch aktives NaFePO_4 vom Olivintyp wurde durch Li/Na-Austausch in LiFePO_4 bei tiefer Temperatur erhalten. Der Strukturaufbau bleibt bei diesem Prozess beibehalten.^[51] Das elektrochemische Profil (Abbildung 8a) verweist auf die Bildung einer spezifischen Zwischenphase, $\text{Na}_{0.7}\text{FePO}_4$.^[52] Obwohl theoretische Studien auf eine gute Ionenmobilität hinweisen,^[53] sind die elektrochemischen Kinetiken deutlich langsamer im Vergleich zu LiFePO_4 . Dies liegt hauptsächlich an der viel größeren Volumenänderung zwischen der reduzierten und oxidierten Phase. Die exzellenten Kinetiken des LiFePO_4 -Systems wurden kürzlich auf die Beteiligung einer festen Lösungsphase zurückgeführt, die bei relativ niedrigen Überpotentialen zugänglich wird.^[54,55] Die Bildung einer solchen metastabilen Phase ist für die analoge Natriumverbindung unwahrscheinlich.

Die aussichtsreicheren NASICON-Verbindungen mit offener Gerüststruktur, die aus eckenverknüpften MO_6 - und XO_4 -Polyedern aufgebaut sind, besitzen große Tunnel für eine schnelle Natriumionenleitung. Diese Verbindungen wurden ursprünglich als feste Elektrolyte^[6] und später auch als Insertionsmaterialien erforscht. Unter den verschiedenen NASICON-Verbindungen hat sich $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ als ein interessanter Kandidat herauskristallisiert. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ zeichnet sich durch eine eindrucksvolle Energiedichte (400 Wh kg^{-1}) und gute thermische Stabilität im geladenen Zustand aus.^[56] Sein elektrochemisches Profil zeigt zwei

Spannungsplateaus bei 3.4 V und 1.6 V, entsprechend den $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ - bzw. $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Redoxpaaren. Lediglich das $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ -Paar ist für Kathodenprozesse relevant. Aufgrund der schlechten elektronischen Leitfähigkeit von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ taten sich Forscher lange Zeit schwer, bei praktikablen Strömen an die theoretische spezifische Kapazität heranzukommen. Eine Lösung für das Problem bot schließlich die Entwicklung von nanostrukturierten Materialien. Zwei unabhängige Studien fanden eindrucksvolle Zyklenhaltbarkeiten und Entladeraten bei der Verwendung von Kohlenstoff-beschichteten $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Nanopartikeln in einer porösen Kohlenstoffmatrix^[57] oder von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Nanopartikeln, die durch Elektrosplennen in einer Kohlenstoffnanofaser verkapselt wurden.^[58]

Es ist bekannt, dass der Einschluss der stark elektronegativen Fluoratome in das kovalente polyanionische Gerüst die Spannung des aktiven Redoxpaares deutlich erhöht. Ein Beispiel ist das fluoridierte NASICON-Derivat $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$,^[59] das eine hohe durchschnittliche Spannung von 3.9 V aufweist. Theoretische Studien sagen voraus, dass bei dem Material keine Phasenübergänge auftreten und die Volumenänderung vernachlässigbar ist (2 %).^[60] Weitere Beispiele sind $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ^[61] und $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$.^[62] $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ besteht aus einem schichtartigen zweidimensionalen Gerüst aus $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{F}_2$ -Bioktaedern, die durch PO_4 -Tetraeder verknüpft sind (Abbildung 7c) und zwei Na^+ -Kationen im Raum zwischen den Schichten einschließen. Dieses Material wurde erstmals 2007 durch unsere Gruppe beschrieben^[61] und wurde in der Folge in mehreren exzellenten Natriumbatteriestudien eingesetzt.^[63,64] Eines der Na^+ -Ionen verbleibt bei der Oxidation in der Struktur und hält die Schichten auseinander, weshalb es nur zu einer kleinen Volumenänderung kommt (3.7 %).^[61] Das elektrochemische Profil von $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ist in Abbildung 8b gezeigt. Sowohl Lade- als auch Entladeprofil zeigen zwei Plateaus, die sich um 2.90 V und 3.05 V (gegen Na/Na^+) zentrieren, und nach 10 Zyklen wurden noch 80 % der theoretischen Kapazität von 120 mAh g^{-1} gemessen. Mößbauer- und XRD-Studien ergaben eine einphasige Zusammensetzung $\text{Na}_{1.5}\text{FePO}_4\text{F}$, in der die $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Ionen in Form gepaarter Dimere geordnet vorliegen.^[65] Dies bedingt eine Lokalisierung der Elektronenladungsträger, sodass trotz der exzellenten Natriumionenmobilität die elektrochemischen Kinetiken langsamer sind als in $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$, das ebenfalls eine schichtförmige Struktur aufweist. Letztere Verbindung ist aus eckenverknüpften $\text{VO}_5\text{F}/\text{VO}_4\text{F}_2$ -Oktaedern (V^{4+} und V^{3+}) und PO_4 -Tetraedern aufgebaut (Abbildung 7d).^[62] Park et al. wiesen für dieses Material eine außerordentlich gute Zyklenstabilität nach, mit 95 % und 84 % Kapazitätsbehalt nach 100 bzw. 500 Zyklen bei 1C (Abbildung 8c) und vernachlässigbarem Überpotential im gesamten Lade/Entlade-

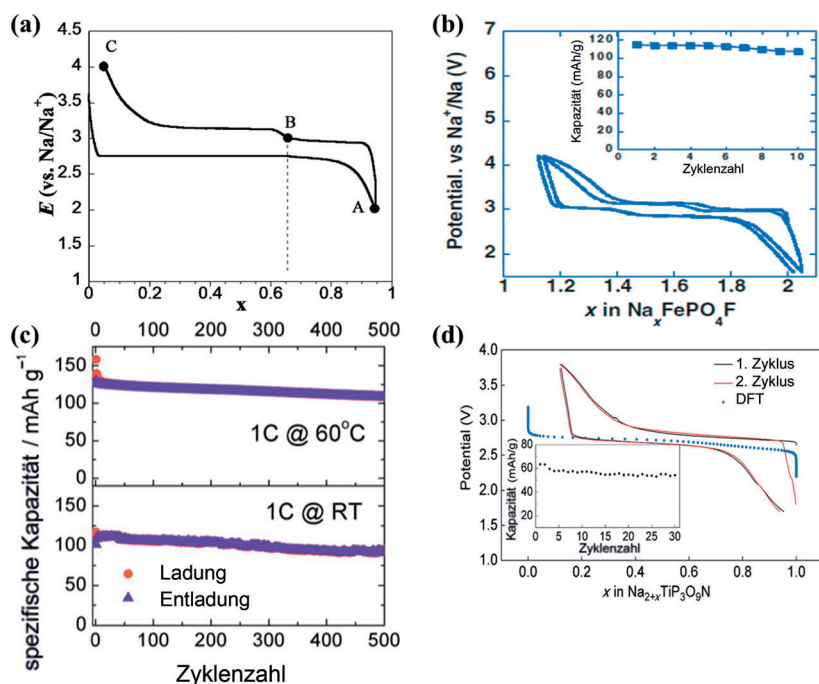


Abbildung 8. a) Typisches elektrochemisches Profil von Olivin-FePO₄ mit und ohne interkalierendem Natrium; Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [48]. Copyright 2010, American Chemical Society. b) Elektrochemisches Profil von Na₂FePO₄F gegen Na⁺/Na bei C/15. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [63]. Copyright 2009, The Electrochemical Society. c) Elektrochemische Zyklenhaltbarkeit der Na_{1.5}VPO_{4.8}F_{0.7}-Elektrode bei 25 °C (unten) und bei 60 °C (oben) bei 1C im Spannungsbereich 2.0–4.7 V. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [62]. Copyright 2013, American Chemical Society. d) Lade/Entladekurve von Na₃TiP₃O₉N gegen Na⁺/Na bei C/20. Die blaue gepunktete Linie zeigt das mit DFT berechnete Spannungsprofil. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [76]. Copyright 2014, American Chemical Society.

prozess. Diese hervorragenden elektrochemischen Eigenschaften wurden auf die nur geringe Volumenänderung beim Laden/Entladen, die schnelle Natriumionendiffusion ($E_a \approx 0.35$ eV) in der *ab*-Ebene der *P4₂/mmn*-Struktur und das Fehlen geordneter Zusammensetzungen im Redoxfenster zurückgeführt.

Basierend auf den erfolgreichen Arbeiten zu den Li₂MP₂O₇-Verbindungen synthetisierten Yamada und Mitarbeiter eine Serie von analogen Natriummaterialien: triklines Na₂FeP₂O₇ (*P1*),^[66] Na₂MnP₂O₇ (*P1*)^[67] mit dreidimensional ausgebreiteten Kanälen für den Natriumionentransport und schichtartiges orthorhombisches Na₂CoP₂O₇^[68] mit 2D-Kanälen. Für alle drei Verbindungen wurde eine reversible Speicherung von Na⁺-Ionen mit einer Kapazität von ca. 80 mAh g⁻¹ bei einer mittleren Spannung von 3 V für die Fe- und Co-Verbindungen und 3.6 V für die Mn-Verbindung nachgewiesen. Dies ist eines der höchsten berichteten Mn^{2+/3+}-Redoxpotentiale in einem Natriumpyrophosphat; die elektrochemische Aktivität im Vergleich zu inaktiven Mangansulfaten wie LiMnPO₄ ist bemerkenswert.

3.2.2. Fluorosulfate und Sulfate

Studien von Fluorosulfaten, die eine offene Gerüststruktur ähnlich dem Mineral Tavorit aufweisen,^[69] lassen interessante Vergleiche mit den analogen Lithiumverbindungen zu.

Gegenüber den Phosphaten bieten sie den Vorteil eines größeren induktiven Effekts, der das Arbeitspotential um über 0.8 V anhebt. Aufgrund ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit muss die Synthese in nichtwässrigen Medien durchgeführt werden, und für die dabei erhaltene Verbindung NaFeSO₄F wurde eine eckenverknüpfte Gerüststruktur gefunden.^[70,71] Atomistische Modellstudien der Energiebarriere für das Na-Hopping in diesem Material ergaben, dass es ein effektiver 1D-Ionenleiter mit einer Aktivierungsbarriere von 0.6 eV ist^[72] – in deutlichem Unterschied zu dem strukturell an sich ähnlichen LiFeSO₄F, das jedoch ein dreidimensionaler Li⁺-Leiter ist und eine Barriere von nur 0.35 eV hat. Die begrenzte Ionenbeweglichkeit von NaFeSO₄F sowie die große Volumenänderung beim Redoxvorgang führen zu einem verhältnismäßig ungünstigen elektrochemischen Verhalten.

Sulfate wurden vor kurzem ebenfalls erforscht. Polymorphe vom Bloedit-Typ Na₂M(SO₄)₂·4H₂O (M = Mg, Fe, Co, Ni)^[73] und vom Kröhnkit-Typ Na₂Fe(SO₄)₂·2H₂O^[74] wurden synthetisiert und elektrochemisch untersucht. Beide Verbindungen zeigen eine elektrochemische Aktivität von ca. 3.3 V gegen Na. Na₂Fe(SO₄)₂·4H₂O verliert im Zuge der Natriumabgabe Strukturwasser, was zu einer Amorphisierung beim Ladevorgang führt. Die Struktur des dehydrierten Na₂Fe(SO₄)₂·2H₂O, für das ein Fe^{2+/}

Fe³⁺-Redoxpotential von 3.25 V gemessen wurde, erwies sich hingegen als gut reversibel. Ein wichtiger Fortschritt auf dem Gebiet war die Entdeckung des Sulfats Na₂Fe₂(SO₄)₃ mit einer Struktur vom Alluaudit-Typ.^[75] Das Material zeigte das höchste je gemessene Fe^{3+/2+}-Redoxpotential von 3.8 V gegen Na und schnelle Kinetiken. Verantwortlich für das bemerkenswert hohe Redoxpotential ist die ungewöhnliche Struktur, die innerhalb der Familie der Eisensulfate einzigartig ist und aus kantenverknüpften FeO₆-Oktaedern besteht (Abbildung 9a) (im Unterschied zu den eckenverknüpften NASICON-Verbindungen). Das Material liefert eine reversible Kapazität von 102 mAh g⁻¹, das sind 85 % des theoretischen Werts. Das über den gesamten Stöchiometriebereich des Natriums ansteigende Spannungsprofil (Abbildung 9b) verweist auf einen Einphasenmechanismus, was auch durch In-situ-XRD-Studien bestätigt wurde. Eine bemerkenswert kleine Volumenänderung von nur 1.6 % bei der Natriumabgabe und -aufnahme trägt zu der hohen Reversibilität und eindrucksvollen Lade/Entladerate des Materials bei.

3.2.3. Neue polyanionische Materialien

Eine interessante neue Verbindung in der Klasse der polyanionischen Kathodenmaterialien ist das Nitridophosphat Na₃TiP₃O₉N, das durch Synthese in strömendem Ammoniak synthetisiert wurde. Der Ammoniak bewirkt eine

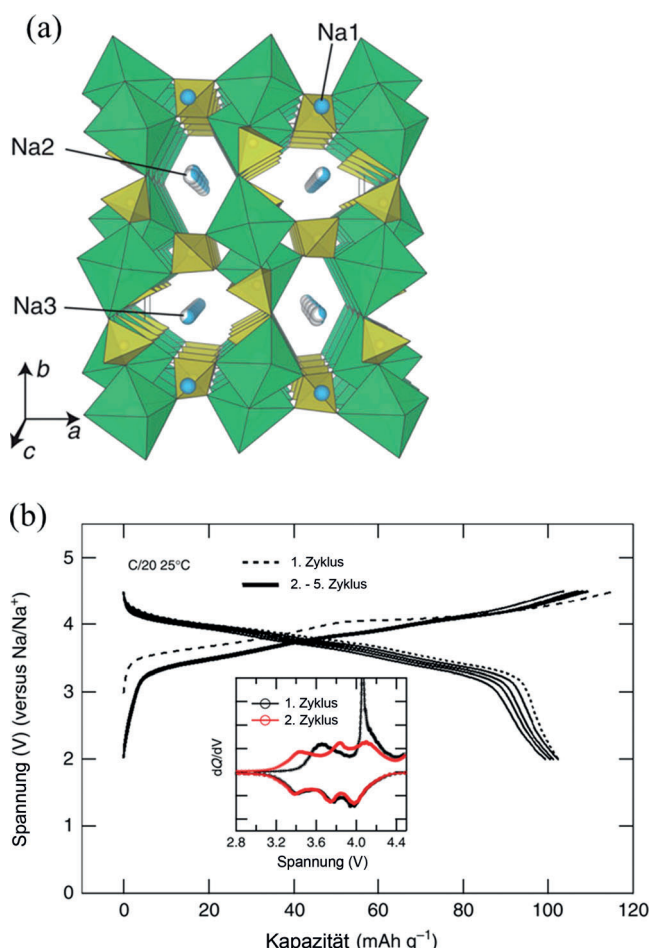


Abbildung 9. a) Die Struktur von $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in Projektion entlang der c -Achse (grüne Oktaeder: FeO_6 ; gelbe Oktaeder: SO_4 ; blaue Kugeln: Na). b) Galvanostatisches Lade/Entlade-Profil von $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bei $C/20$ gegen Na^+/Na im Spannungsfenster 2–4.5 V. Der Ein- und Auschub zeigt das differenzielle galvanostatische Profil mit zwei ausgeprägten Peaks im ersten Ladezyklus. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [75]. Copyright 2014, Nature Publishing Group.

partielle Substitution des Sauerstoffs der Phosphatgruppen durch Stickstoff.^[76] Das Material, das die effektive Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{N})$ hat, zeigt eine hohe mittlere Spannung von 2.7 V gegen Na (0.6 V höher als das äquivalente $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ -Redoxpaar in der Stammverbindung $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ vom NASICON-Typ) bedingt durch den induktiven Effekt des N^{3-} -Ions in den $[\text{PO}_3\text{N}]$ -Gruppen. Die elektrochemische Interkalation/Deinterkalation des Natriums verläuft mechanistisch über eine feste Lösung mit extrem geringer Volumenänderung ($< 1\%$). In Abbildung 8d sind das experimentelle und das durch DFT-Rechnungen bestimmte Spannungsprofil gezeigt. Obwohl die Kapazität der Ti-Verbindung begrenzt ist (74 mAh g^{-1}), bietet das Vorliegen zweier zyklisierbarer Na^+ -Ionen im Gitter einen Ansatzpunkt für signifikante Kapazitätsteigerungen; Voraussetzung wäre die Entwicklung einer analogen Verbindung, die mehrere Redoxprozesse durchlaufen kann.

Eine andere Klasse von polyanionischen Verbindungen, die Carbonophosphate, wurde vor kurzem von Ceder und

Mitarbeitern als Elektrodenmaterialien eingeführt.^[77] Ab-initio-Studien ergaben, dass die $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ -Struktur ($\text{M} = \text{Mn, Fe}$) potentiell mehr als zwei Elektronenredoxprozesse eingehen kann, mit allerdings niedrigen Raten. Die Synthese der Fe-Verbindung wurden vor kurzem ebenfalls realisiert, und die Natriuminterkalationseigenschaften wurden experimentell untersucht.^[78] In-situ- und Ex-situ-Röntgenabsorptions-Nahkantenspektroskopie (XANES) wurde verwendet, um die Aktivität des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - sowie des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ -Redox-paares beim Laden und Entladen zu bestimmen.

3.3. Preußischblau-Kathoden

Die mit den Lade- und Entladevorgängen einhergehende Volumenexpansion und -kontraktion ist bei Materialien mit dem größeren Na^+ -Kation deutlich problematischer als bei Li^+ -Materialien. Um das Problem anzugehen, gab es Versuche, die oben diskutierten Schichtoxide und polyanionischen Strukturen durch sogenannte Preußischblau-Analoga (PBAs) als Kathodenmaterialien zu ersetzen. Die PBA-Struktur ist relativ offen und erlaubt eine größere mechanische Flexibilität zur Aufnahme und Abgabe der Natriumionen beim Redoxprozess. Der Prototyp dieser Verbindungsklasse, $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($y = 1-5$), hat eine kubische Struktur aus Fe^{II} - und Fe^{III} -Ionen, die abwechselnd die Eckpunkte von $(\text{C}\equiv\text{N})^-$ -verbrückten, eckenverknüpften Eisen-Oktaedern besetzen.^[79] Die Cyanoliganden verbrücken die aktiven Metallredoxzentren zu käfigartigen Strukturen. Das offene Gerüst enthält Kanäle (3.2 Å) und interstitielle Plätze (4.6 Å), die die schnelle Festkörperdiffusion verschiedenster Ionen, einschließlich Na^+ ermöglichen. Obwohl man von „löslichem“ Preußischblau (SPB; soluble Prussian blue) spricht, sind die Verbindungen stark unlöslich.

PBAs, die traditionell eher eine Domäne der Koordinationschemiker sind, haben in den letzten drei Jahren eine immense Aufmerksamkeit als Kathodenmaterialien für wässrige (begrenzte Spannung von max. 1.5 V)^[13] und nicht-wässrige Batterien erfahren. Letztere wollen wir hier diskutieren. PBAs können allgemeiner als $\text{Na}_{2-x}\text{M}_\text{A}-[\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6]_{1-y}\square_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden. Viele verschiedene Übergangsmetalle M_A und M_B sind vertreten, und an den $[\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Plätzen gibt es häufige Vakanzzellen (\square_y). Zum Beispiel sind im sogenannten unlöslichen Preußischblau, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, ein Viertel der $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Plätze durch Wasser besetzt. Das Kristallfeld zwingt die CN^- -Ionen in eine gerichtete Anordnung innerhalb des $\text{M}_\text{A}[\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6]$ -Doppel-perowskitkäfigs und führt zur Bildung von Low-Spin- $\text{M}_\text{B}\text{C}_6$ - und High-Spin- $\text{M}_\text{A}\text{N}_6$ -Oktaedern. Der Kohlenstoff des CN^- bindet an M_B , der Stickstoff bindet an M_A . Im Prinzip sind diese Materialien in der Lage, zwei Na^+ -Ionen pro Formeleinheit reversibel und schnell zu extrahieren, wenn es sich bei beiden Metallzentren um M^{II} handelt. Die Struktur eines typischen PBA ist in Abbildung 10 gezeigt.

Die am häufigsten untersuchten PBAs sind die preiswerten und einfach synthetisierbaren Hexacyanoferrate ($\text{M}_\text{B} = \text{Fe}$). Goodenough et al. führten 2012 die $\text{KMFe}(\text{CN})_6$ -Familie ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) als nichtwässrige Natriumionen-kathoden ein.^[80] Die Fe^{II} -Verbindung liefert eine Kapazität

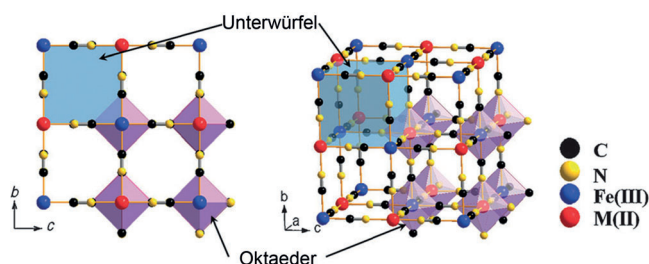


Abbildung 10. Strukturprinzip der Preußischblauanaloga mit dem Doppelporowskitgitter von M^{II} und Fe^{III} und der geordneten Verteilung der CN^- -Linker. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [80]. Copyright 2012, Royal Society of Chemistry.

von ca. 100 mAh g^{-1} in einer Natriumionenzelle, mit zwei hohen Potentialplateaus bei 3.5 V und 2.8 V. Das höhere Potential gehört zum N-gebundenen High-Spin- $Fe^{III/II}$ -Paar, das niedrigere Potential zum C-gebundenen Low-Spin- $Fe^{III/II}$. Für $Na_2Zn_3[Fe^{II}(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ wurde eine Kapazität nahe dem theoretischen Wert gefunden (ca. 60 mAh g^{-1}).^[81] Dünne Filme von Hexacyanoferraten wurden hinsichtlich hoher Entladeraten^[82] und mesoporöser Modifikationen erforscht.^[83] Gerüststrukturen mit $M_A = M_B = Fe$ oder Mn sind besonders attraktiv für massentaugliche Anwendungen, wo Kostenfaktoren eine Rolle spielen. Natriummanganhexacyanoferrat ($Na_{2-x}MnFe(CN)_6$) mit hoher Natriumkonzentration wurde aufgrund seiner hohen Kapazität (134 mAh g^{-1}) und Spannung ($Mn^{III/II}$ -Redoxpaar) als ein aussichtsreiches Kathodenmaterial beschrieben.^[84] Allerdings wurden nach 30 Lade/Entlade-Zyklen nur noch 120 mAh g^{-1} gemessen. Für das Material Berlinergrün, $[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$, wurde eine reversible Kapazität von 120 mAh g^{-1} mit 87 % Kapazitätsbehalt nach 500 Zyklen berichtet.^[85] Die sorgfältige Kontrolle der Reinheit und Kristallinität der PBA-Struktur wurde als entscheidender Faktor für das Erreichen dieser Zyklenstabilität angegeben.

Ein erstrebenswertes Material ist Preußischweiß, eine reduzierte PBA-Variante vom Typ $Na_{2-x}Fe[Fe(CN)_6]$, die vornehmlich Fe^{II} -Ionen enthält, welche durch einen hohen Natriumgehalt ausbalanciert werden. Der Vorteil dieses Materials ist, dass es, ähnlich wie die Schichtoxide und polyanionischen Materialien, die praktische Verwendung einer natriumfreien Anode ermöglicht. Eine Phase mit variabler Natriumstöchiometrie, $Na_{2-x}Fe[Fe(CN)_6]$, wurde in einer einfachen Syntheseprozedur ausgehend von $Na_4[Fe(CN)_6]$ als Vorstufe hergestellt.^[86] Schnelle Abschei-

dung aus dem sauren Medium ergibt qualitativ geringwertiges (LQ; low-quality) Material (siehe Abbildung 11), für das ein hoher Grad an stark ungeordneten $[Fe(CN)_6]$ -Vakanzen angenommen wird (mutmaßlich durch Wasser besetzt). Langsames Kristallwachstum liefert hingegen qualitativ hochwertige (HQ; high-quality) NaFe-Nanowürfel mit kristallinerer Struktur. Der positive Effekt des niedrigen Wassergehalts und kleinen Zahl an $[Fe(CN)_6]$ -Vakanzen auf die elektrochemischen Eigenschaften von HQ-NaFe ist in Abbildung 11c,d gezeigt. Für das optimierte Material wird eine Coulomb-Effizienz von etwa 98 % gemessen.

Wie bedeutsam die Verringerung der Zahl der Vakanzen und die Erhöhung des M^{II} -Gehalts ist, haben Cui und Mitarbeiter kürzlich am Beispiel der Verbindung $Na_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$ aufgezeigt.^[87] Sie kristallisierten 100 nm große Würfel von fast perfekter Stöchiometrie, $Na_{1.96}Mn[Mn(CN)_6]_{0.99} \square_{0.01} \cdot 2H_2O$, durch Verwendung eines großen Überschusses an Natrium. Eine überraschend hohe reversible Kapazität von 209 mAh g^{-1} wurde in einem Propylencarbonat-Elektrolyten erreicht. Dass die Kapazität höher war als für die Extraktion von zwei Na^+ -Ionen aus einem vakanzenfreien Material zu erwarten wäre (170 mAh g^{-1}), liegt an der Reduktion zu $Na_3Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$ beim ersten Ladevorgang, wodurch 3 Na^+ -Ionen voll zyklisiert werden können.

4. Computerstudien der Natriumionenmobilität

Synergistische experimentelle und computerbasierte Ansätze werden immer mehr zum Standard in der Materialent-

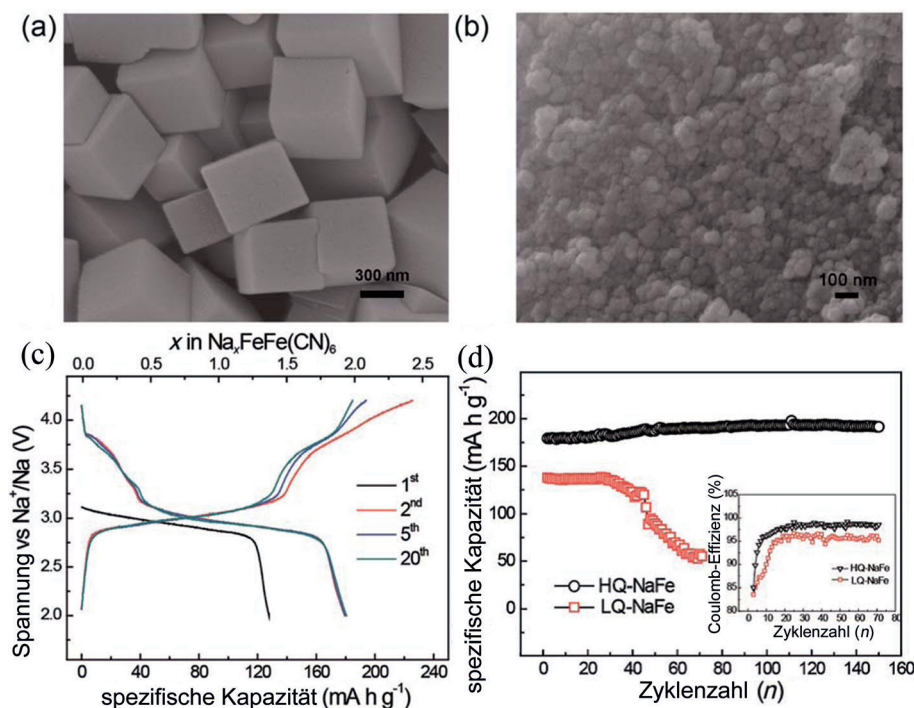


Abbildung 11. SEM-Bilder von a) Nanowürfeln von HQ- $Na_{0.61}Fe[Fe(CN)_6]_{0.94} \square_{0.06}$ und b) LQ- $Na_{0.13}Fe[Fe(CN)_6]_{0.68} \square_{0.32}$. c) Galvanostatisches Lade/Entlade-Profil von HQ-NaFe über 20 Zyklen. d) Vergleich der Zyklenhaltbarkeit von HQ-NaFe und LQ-NaFe. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [86]. Copyright 2014, Royal Society of Chemistry.

wicklung und -charakterisierung, ebenso um grundlegende Einblicke in Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erlangen.

Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel fasst die Anwendung von computerbasierten Ansätzen zur Beschreibung von Kathodenmaterialien für LIBs und NIBs auf atomarer Ebene zusammen.^[88] Zwei Hauptarten von Computertechniken werden typischerweise genutzt: Elektronenstrukturrechnungen basierend auf DFT- und Hartree-Fock-Methoden und Methoden auf Basis interatomarer Potentiale. DFT-Methoden wurden für die Beschreibung von Oxidmaterialien verwendet. Für eine Bandbreite von Verbindungen wurden die Unterschiede zwischen Natrium- und Lithiumsystemen hinsichtlich Spannung, Phasenstabilität und Aktivierungsenergie untersucht.^[89] Die Autoren konnten zeigen, dass die allgemein niedrigeren Spannungen der Na- im Vergleich zu den Li-Verbindungen auf den geringeren Energiegewinn bei der Interkalation von Na in eine Wirtstruktur zurückzuführen ist. Die Spannungsunterschiede, typischerweise zwischen 0.18 und 0.57 V, bringen insbesondere Vorteile für den gezielten Entwurf von negativen Elektrodenmaterialien für NIBs mit sich. Die Rechnungen ergaben außerdem, dass Na⁺ niedrigere Migrationsbarrieren als Li⁺ in Schichtoxiden aufweisen kann. DFT-Studien an Na_{0.44}MnO₂,^[90] P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}-Mn_{2/3}]O₂,^[91] und Na_xCoO₂^[92] veranschaulichen die Wichtigkeit der Struktur. Lee et al. ermittelten in ihrer Studie eine höhere Na⁺-Diffusivität der P2-Verbindung im Vergleich zur entsprechenden Lithiumverbindung vom O3-Typ.^[91] In einer erst kürzlich publizierten Ab-initio-Studie von P2- und O3-Na_xCoO₂ entwickelten Mo et al. ein umfassendes Verständnis der konzentrationsabhängigen Na⁺-Diffusivität in diesen Strukturen (Abbildung 12).^[93] Beide Verbindungen lassen eine hohe Na⁺-Mobilität über einen breiten Bereich von Na-

Konzentrationen erkennen, wobei für P2, außer bei der höchsten Konzentration, die höheren Werte ermittelt wurden.

Tripathi et al. verwendeten Atompotentialmethoden zur Untersuchung der Na⁺-Migration in polyanionischem NaMPO₄ (M = Mn, Fe) vom Olivin-Typ und Na₂FePO₄F. Die Berechnungen bestätigten den eindimensionalen Charakter der Na⁺-Mobilität in der Olivinstruktur und die hohe zweidimensionale Na⁺-Mobilität in der *ac*-Ebene des schichtförmigen Na₂FePO₄F.^[94] Auf Atompotentialen basierende Simulationen verwiesen auf die Stabilität des Na₂MP₂O₇-Gerüsts (M = Mn, Fe) gegen Sauerstoffabgabe und offenbarten einen gekrümmten Na⁺-Diffusionspfad parallel zu den kristallographischen *a*-, *b*- und *c*-Richtungen mit niedriger Aktivierungsenergie (≈ 0.5 eV).^[95] Ab-initio-Rechnungen des Kathodenmaterials Na₂Fe₂(SO₄)₃ (siehe Abschnitt 3.2) boten quantitative Einblicke in die schnelle Na⁺-Dynamik innerhalb der offenen Gerüststruktur.^[75] Eine in der Größenordnung von Flüssigkeiten liegende Aktivierungsenergie von 0.14 eV wurde für die Defekt-Diffusion entlang der Na3-Kanäle der C2/c-Struktur berechnet. Basierend auf dieser Studie wurde für die Na2- und Na3-Zentren eine eindimensionale Na⁺-Leitung entlang der *c*-Achse postuliert, während Na1 über das Na3-Zentrum extrahiert werden kann. Damit sind alle Na-Ionen extrahierbar, und es spricht nichts dagegen, dass das Material seine theoretische spezifische Kapazität erreichen kann.

Computerbasierte Ansätze unterstreichen die Bedeutung dreier entscheidender Kriterien beim gezielten Entwurf von Kathodenmaterialien für NIBs: 1) eine kleine Volumendifferenz (< 5 %) zwischen dem interkalierten und deinterkalierten Material, 2) eine niedrige Aktivierungsenergie für den Na⁺-Transport und 3) möglichst keine Substitutionsatome. Alle drei Faktoren tragen zu einem guten Kapazitätsbehalt und hoher Entladerate bei. Eine weitere Thematik, die mit computerbasierten Ansätzen erforscht wurde, sind die Wechselwirkungen der größeren Na⁺-Ionen (im Vergleich zu Li⁺) mit flüssigen Elektrolyten, einschließlich Studien der Ionenmobilität im Elektrolyten und der Thermodynamik der Desolvation an der Kathodenoberfläche; diese Arbeiten sind jedoch nicht Gegenstand dieses Aufsatzes.

5. Anodenmaterialien

Natriummetallanoden werden häufig im Labormaßstab verwendet, um die Leistungsmerkmale von Kathodenmaterialien zu ermitteln. Die Bildung von Dendriten und Sicherheitsaspekte beim Umgang mit metallischem Natrium verhindern gegenwärtig jedoch eine kommerzielle Anwendung. Der Erfolg von Natriumionenbatterien hängt daher ganz entscheidend von der Entwicklung sicherer und effizienter Anodenmaterialien ab.

5.1. Kohlenstoffe

Natriumatome interkalieren nur in geringen Mengen in graphitische Kohlenstoffe, die das Grundmaterial der meisten negativen Elektroden in LIBs bilden.^[96–98] Dies hat dazu ge-

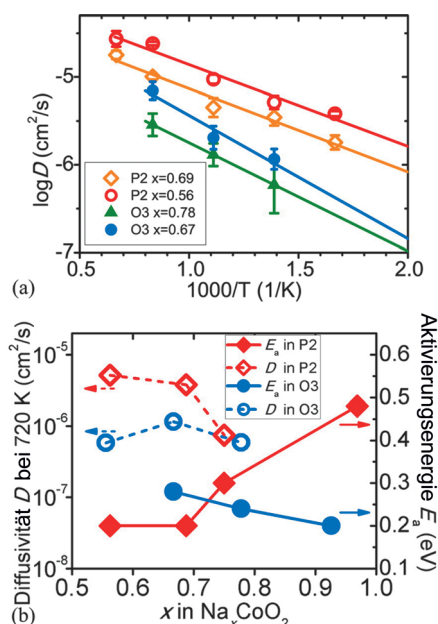


Abbildung 12. a) Arrhenius-Diagramm der Na-Diffusivität in P2- und O3-Na_xCoO₂ und b) Aktivierungsenergie (E_a) und Diffusivität bei 720 K als Funktion der Na-Konzentration x in P2- und O3-Na_xCoO₂, erhalten aus quantenchemischen Rechnungen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [93]. Copyright 2014, American Chemical Society.

führt, dass (ungeordnete) Hartkohlenstoffe – die z. B. durch Pyrolyse von Sucrose hergestellt werden – die am häufigsten untersuchten Anodenmaterialien für NIBs sind. Sie erreichen reversible Kapazitäten von bis zu 300 mAh g^{-1} .^[99–101] Das elektrochemische Potential der Na-Insertion in Hartkohlenstoff ist von ähnlicher Größenordnung wie das Potential des Metalls selbst, was auf einen nur geringen Ladungstransfer vom Kohlenstoff zum Natrium hinweist. Dies ist typisch für einen Mechanismus, bei dem Na-Ionen die in den ungeordneten Hartkohlenstoffschichten erzeugten Poren ausfüllen – im Gegensatz zu einer Interkalation zwischen graphitischen Schichten.^[98] Die guten Eigenschaften von Hartkohlenstoff als Anodenmaterial für NIBs wurden kürzlich in Batteriezellstudien mit $\text{O}_3\text{-NaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ als Kathode demonstriert.^[99] Trotz einer gewissen Zersetzung des Elektrolyten wies die Zelle nach 50 Zyklen über 70 % der Anfangskapazität bei moderater Stromdichte auf, und ähnliche Ergebnisse wurden auch bei hohen Stromdichten ($300 \text{ mA g}_{\text{Kohlenstoff}}^{-1}$) erreicht.^[102] Allerdings stellt der Betrieb von Hartkohlenstoffanoden bei hohen Stromdichten und/oder starker Tiefenentladung ein Sicherheitsrisiko dar, da das Arbeitspotential der Na-Insertion in der Nähe des Natriumgalvanisierungspotentials liegt. Ein poröser Hartkohlenstoff, den Wenzel et al. mithilfe eines Siliciumoxid-Templats herstellten, bietet eine Lösung für das Problem.^[103] Die hohe Porosität und komplexe Mikrostruktur führten zu einer hohen Ratenfähigkeit, die in einer Kapazität von 180 mAh g^{-1} im ersten Zyklus bei C/5 resultierte. Dieser Kohlenstoff war mehreren anderen industriellen Kohlenstoffe überlegen.

Vor kurzem wurde über die Insertion von Natrium in expandierten Graphit berichtet.^[104,105] Die Kapazität hing in starkem Maße vom Abstand der Graphenlagen ab und stieg von 25 mAh g^{-1} in Graphit ($d = 3.4 \text{ Å}$) auf 136 mAh g^{-1} ^[104] oder 174 mAh g^{-1} ^[105] in hoch reduziertem Graphenoxid ($d = 3.7 \text{ Å}$) und erreichte einen Maximalwert von 280 mAh g^{-1} beim optimalen Schichtabstand von 4.3 Å .^[104] Das optimierte Material zeigte diese stabile reversible Kapazität von 280 mAh g^{-1} bei einer Stromdichte von $20 \text{ mA g}_{\text{Kohlenstoff}}^{-1}$; der Wert sank auf 180 mAh g^{-1} wenn die Stromdichte auf 100 mA g^{-1} erhöht wurde (Abbildung 13). Der Kapazitätsbehalt lag bei über 70 % nach 2000 Zyklen, was auf sehr ermutigende Alterungseigenschaften von negativen Elektroden aus expandiertem Graphit hoffen lässt. Das Potential der Natrium-Insertion verläuft von 1.5 V nach 0 V in einer abfallenden Kurve, mit über 80 % der Kapazität unter 1 V. Die höhere Spannung im Vergleich zu Hartkohlenstoff erhöht die Sicherheit auf Kosten der Energiedichte.

5.2. Übergangsmetalloxide und -phosphate mit niedrigem Arbeitspotential

Übergangsmetalloxide sind von besonderem Interesse als Anodenmaterialien für NIBs. Zu den Vorteilen zählen die guten Sicherheitseigenschaften und hohen volumetrischen Energiedichten. Park et al. berichteten, dass die Natrium-Insertion in das NASICON-Material $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ bei 2.1 V über einen Zweiphasenmechanismus verläuft.^[106] Die beobachteten Kapazitäten für $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ in nichtwässrigen und

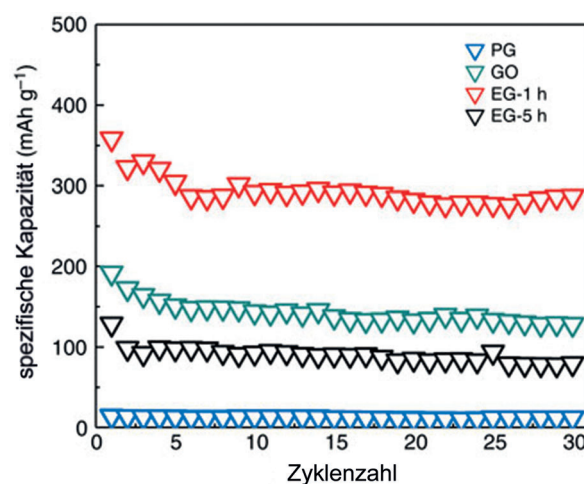


Abbildung 13. Zyklusstabilitätstest für Graphit (PG, $d = 3.4 \text{ Å}$), Graphenoxid (GO, $d = 6.1 \text{ Å}$), reduziertes Graphenoxid (EG-1h, $d = 4.3 \text{ Å}$) und reduziertes Graphenoxid (EG-5h, $d = 3.7 \text{ Å}$) bei einer Stromdichte von 20 mA g^{-1} . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [104]. Copyright 2014, Nature Publishing Group.

wässrigen Elektrolyten betragen über 90 % der theoretischen Kapazität von 133 mAh g^{-1} . In der wässrigen Lösung wurde eine niedrigere Polarisation festgestellt, resultierend aus der niedrigeren Impedanz und Viskosität. Das Arbeitspotential der Na^+ -Insertion/Extraktion liegt am unteren Ende des elektrochemischen Stabilitätsfensters des wässrigen Na_2SO_4 -Elektrolyten, was $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ zu einem attraktiven Anodenmaterial für wässrige NIBs macht.^[13]

Für gewöhnlich sind Titanate und Vanadate bei niedriger Spannung gegen Strukturübergänge stabil. Delmas et al. berichteten, dass schichtartige Vanadiumoxide wie $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$ ^[107] und $\text{P}_2\text{-Na}_{0.7}\text{VO}_2$ ^[108] eine hoch reversible Natrium-Interkalation ermöglichen, die mit einer komplexen Strukturänderung verbunden ist, allerdings sind die von 2.5 V bis 1.5 V reichenden Spannungen zu hoch für ein praktikables Anodenmaterial. Der Großteil der gegenwärtigen Forschung konzentriert sich auf Titanate, die zumeist akzeptable Spannungen erlauben, andererseits aber schlechte Elektronenleiter sind. Untersuchungen der Natrium-Interkalation in amorphe TiO_2 -Nanoröhren haben gezeigt, dass die Röhrengröße entscheidend ist, um eine signifikante Einlagerung zu erzielen.^[109] Die besseren Eigenschaften größerer Röhren ($> 80 \text{ nm}$ Innendurchmesser, $> 15 \text{ nm}$ Wanddicke) wurden mit der Interkalation einer größeren Zahl von Na^+ -Ladungsträgern aufgrund des größeren Elektrolytvolumens innerhalb der Röhren erklärt. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ zeichnet sich durch ein außerordentlich niedriges Arbeitspotential aus.^[110] Die Insertion zweier zusätzlicher Natriumatome (180 mAh g^{-1}) wird bei einem reversiblen Plateau um 0.3 V gegen Na/Na^+ beobachtet (Abbildung 14). Um diese Kapazität zu erreichen, benötigt man jedoch eine langsame Zyklisierung (C/25) und eine Kompositelektrode mit 30 % Ruß. Neben einer Absenkung der Energiedichte verursacht der Ruß eine große irreversible Kapazität, die von der gleichen Größenordnung ist wie die im ersten Zyklus beobachtete reversible Kapazität. Die Ratenkapazität konnte durch Verringerung der Parti-

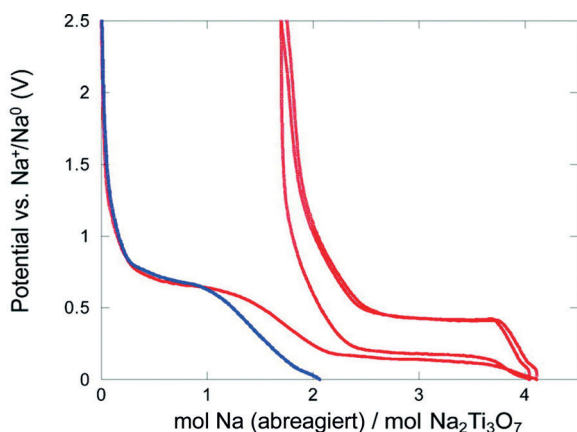


Abbildung 14. Auftragung von Spannung gegen Zusammensetzung für die elektrochemische Reduktion einer blanken Ruß-Elektrode (blaue Kurve) und einer Kompositelektrode aus Na₂Ti₃O₇ und 30% Ruß (rote Kurve). Für den letzteren Fall wird die reversible Insertion von ca. 2 mol Natriumionen pro mol Na₂Ti₃O₇ beobachtet. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [110]. Copyright 2011, American Chemical Society.

kelgrößen deutlich verbessert werden. Zum einen wurden durch Hydrothermalsynthese^[111] 8 nm große Partikel erzeugt, die reversible Kapazitäten von bis zu 110 mAhg⁻¹ bei 4C lieferten. In einem zweiten Verfahren wurden durch Zermahlen in einer Hochenergiekugelmühle^[112] die Partikel bis auf 100 nm verkleinert, um 75 mAhg⁻¹ bei 5C zu erzielen. In beiden Fällen wird der Kapazitätsbehalt bei höheren Lade/Entladeraten besser, was auf parasitische Reaktionen aufgrund der großen Oberfläche hinweist. Ansätze zur Erzeugung verbesserter Architekturen, wie sie für das LIB-Anodenmaterial TiNb₂O₇ berichtet wurden,^[113] könnten sich in zukünftigen Studien auszahlen.

Die exzellenten Eigenschaften der P2-Schichtoxide als Kathodenmaterial wurden zum Anlass genommen, diese Strukturen auch als mögliche Anodenmaterialien zu untersuchen. Na_{0,66}Li_{0,22}Ti_{0,78}O₂^[114] bei dem die Übergangsmetallplätze teilweise durch Lithium besetzt sind, zeigt eine reversible Kapazität von ca. 120 mAhg⁻¹ bei C/10 mit einer durchschnittlichen Spannung von 0,7 V gegen Na/Na⁺. Hinzu kommen eine gute Ratenfähigkeit von 75 mAhg⁻¹ bei 1C und 75 % Kapazitätsbehalt nach 1200 Zyklen. Die guten Eigenschaften werden der sehr kleinen Volumenänderung (0,8 %) bei der Natrium-Insertion zugeschrieben. Um die Elektronenleitfähigkeit der Titanschichtoxide zu steigern und eine effiziente Natriumspeicherung zu erreichen, verwendeten Obrovac et al. Ni²⁺ anstelle von Li⁺ zur Substitution von Titan im Gitter.^[115] Basierend auf dieser Strategie wurde eine Kompositelektrode aus Na_{0,6}Ni_{0,3}Ti_{0,7}O₂ und nur 10 % Kohlenstoff entwickelt, die eine deutlich erhöhte Energiedichte im Vergleich zu anderen Titanaten aufwies und eine reversible Kapazität von 110 mAhg⁻¹ bei einem Entladestrom von C/10 mit einem vergleichsweise flachen Arbeitspotential um 0,7 V gegen Na erreichte. Allerdings erwies sich die Ratenfähigkeit als schlecht, vermutlich wegen der großen Kristallitgröße (10 μm).

5.3. Legierungen

Ceder et al. wiesen darauf hin,^[116] dass Natriumlegierungen im Vergleich zum Lithium sehr viel weniger als negative Elektroden für NIBs erforscht wurden. Legierungen haben sehr hohe Energiedichten und niedrige Arbeitspotentiale, was beides sehr erwünschte Eigenschaften sind. Silicium und Germanium, die beiden aussichtsreichsten Anodenmaterialien für LIBs interkalieren bei Raumtemperatur kein Natrium; Blei und Bismut erreichen beim ersten Ladevorgang eine Natrium-Interkalation nahe dem theoretischen Wert, bieten aber eine sehr schlechte Zyklenhaltbarkeit,^[117,118] was aufgrund der hohen Volumenexpansion von 250 % bzw. 365 % auch zu erwarten ist. Selbst bei unvollständiger Entladung erweist sich die von der großen Volumenexpansion verursachte Verformung als problematisch. Daher wäre ein sorgfältiges Design der Mikrostruktur der Elektrode erforderlich, was aber wiederum die Energiedichte beeinträchtigt und die Fertigungskosten erhöht. Diese Aspekte haben bislang die Entwicklung von Siliciumanoden für Lithiumbatterien gebremst, und der größere Ionenradius des Natriums macht das Design solcher Anoden für NIBs sogar noch anspruchsvoller.^[119]

Mit einer durchschnittlichen Spannung von 0,3 V gegen Na und einer theoretischen Kapazität von 790 mAhg⁻¹ ist Zinn ein aussichtsreicherer Kandidat. Trotz einer Volumenexpansion von 420 % erreichen Kompositelektroden aus Zinnpulver mit einem Polyacrylat-Bindemittel eine reversible Kapazität von 500 mAhg⁻¹ über 20 Zyklen bei langsamer Zyklierungsrate.^[117] Wang et al. konnten mittels In-situ-Transmissionselektronenmikroskopie verifizieren, dass die Sn-Partikel die Volumenvergrößerung ohne Rissbildung verkraften.^[120] Eine sorgfältige Analyse durch In-situ-Techniken offenbarte, dass der Interkalationsmechanismus von der physikalischen Form der Anode abhängt: amorphe/nanokristalline Phasen wurden für Pulver beschrieben,^[120,121] während Folien zu höherer Kristallinität neigen.^[122] In beiden Fällen dominieren kinetische Effekte und verhindern die Bildung der thermodynamisch stabilen Phasen im Na-Sn-Phasendiagramm.

Positiv zu erwähnen ist, dass für mikrokristallines Antimon eine große reversible Kapazität von 600 mAhg⁻¹ über 160 Zyklen bei einer Entladerate von C/10 mit einer durchschnittlichen Spannung von 0,8 V gegen Na berichtet wurde.^[123] Die Ratenfähigkeit dieses Materials ist exzellent, mit einer reversiblen Kapazität von 500 mAhg⁻¹ bei 4C. Die Formulierung der Kompositelektrode – ein Gemisch mit Ruß und Kohlenstofffasern als leitfähiges Additiv (15 %) und Carboxymethylcellulose als Bindemittel (15 %) – hat einen wichtigen Einfluss. Es ist interessant festzustellen, dass die Natriumzellen bessere Leistungsdaten aufweisen als entsprechende Lithiumzellen. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass, im Gegensatz zum Lithium, die Natrium-Insertion in Antimon eine amorphe intermediäre Phase erzeugt, von der man annimmt, dass sie die mechanische Spannung, die durch den Interkalationsprozess verursacht wird, teilweise ableiten kann.

Die Insertion von Natrium in amorphen Phosphor^[124] hat eine bemerkenswerte Kapazität von 1500 mAhg⁻¹ in den

ersten Zyklen bei C/10 mit einem durchschnittlichen Arbeitspotential von 0.6 V gegen Na. Rund 1000 mAh g^{-1} verbleiben nach 80 Zyklen. Bei einer höheren Zyklenrate von 1C sinkt die reversible Kapazität auf „nur“ noch 1000 mAh g^{-1} . Das amorphe Komposit wurde durch Zermahlen von rotem Phosphor (70 %) und Leitruf (30 %) in einer Hochenergiekugelmühle hergestellt. Die Insertion von Natrium in kristallinen Phosphor führt zu einer viel kleineren Kapazität, was die Bedeutung der amorphen Phase für das Ableiten mechanischer Spannungen hervorhebt.

In allen Fällen, in denen gute Zyklenhaltbarkeit beobachtet wurde,^[117,123,124] war der Zusatz von fluoriertem Ethylencarbonat (FEC) der Schlüssel für einen stark erhöhten Kapazitätsbehalt. In diesen Systemen, in denen die Elektrodenoberfläche fortwährend elektrochemisch „geschliffen“ und dem Elektrolyten ausgesetzt wird, ist die Passivierung der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche von größter Wichtigkeit. Es ist ein glücklicher Umstand, dass FEC, das ursprünglich als Additiv für Hartkohlenstoff eingeführt wurde, mit so vielen verschiedenen Systemen kombiniert werden kann.

6. Elektrolyte

Die erforderliche Bildung einer hinreichend stabilen passivierenden Grenzschicht (SEI) zwischen dem Elektrolyten und sowohl der Anode als auch der Kathode schränkt die Auswahl an Materialien empfindlich ein. Die Bildung und die physikalischen Eigenschaften der SEI hängen von der Art der Elektrode ab (insbesondere der Anode), was wiederum bedeutet, dass sich Studien an Elektrolyten nur schwerlich von den Elektroden entkoppeln lassen. Für NIBs, für die es bislang keine breit akzeptierten Anoden gibt, existieren nur wenige systematische Elektrolytstudien. Abgesehen von der SEI-Bildung muss der Elektrolyt natürlich eine gute Ionenleitfähigkeit aufweisen. Die Ionenleitfähigkeit wird hauptsächlich von der Konzentration der Ladungsträger (Löslichkeit des Salzes), der Ionenmobilität (Viskosität des Mediums) und der Ionendissoziation des Salzes (Dielektrizitätskonstante des Mediums) bestimmt.

In Frage kommende Elektrolyte für Raumtemperatur-NIBs können in zwei Klassen unterteilt werden: 1) nicht-wässrige Elektrolyte bestehend aus einem in einem organischen Lösungsmittel gelösten Natriumsalz und 2) ionische Flüssigkeiten (ILs) bestehend aus einem organischen Salz (R^+X^-), das mit einer bestimmten Menge eines äquivalenten Natriumsalzes dotiert wurde (Na^+X^-). Trotz signifikanter Fortschritte bei Natrium-Festkörperelektrolyten^[125] sind die Leitfähigkeiten dieser Materialien bei Raumtemperatur noch immer 1–2 Größenordnungen geringer als die der herkömmlichen Flüssigelektrolyte, sodass reichlich Spielraum für weitere Entwicklungen vorhanden ist.

6.1. Nichtwässrige Elektrolyte

Alle derzeitigen nichtwässrigen Elektrolyte für NIBs basieren auf Carbonat-Lösungsmitteln wie Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC), die sich durch sehr hohe

Dielektrizitätskonstanten, große elektrochemische Fenster und niedrige Volatilitäten auszeichnen. Von den untersuchten Natriumsalzen – Natrium-bis(trifluormethan)sulfonimid (NaTFSI), Natriumtriflat (NaOTf), Natriumperchlorat (NaClO_4) und Natriumhexafluorophosphat (NaPF_6) – sind NaClO_4 und NaPF_6 am besten geeignet. Wie für Carbonat-Lösungsmittel zu erwarten, ist die Oxidationsstabilität gut, und es gibt keine Probleme bezüglich der Kompatibilität mit der positiven Elektrode. Dies lässt sich am Beispiel von NaCrO_2 gut veranschaulichen, wo mit NaTFSI oder NaPF_6 in allen getesteten Kombinationen von PC und Diethylcarbonat (DEC) nach 50 Zyklen in symmetrischen Zellen ($\text{Na}_{\text{reich}}\text{CrO}_2/\text{Na}_{\text{arm}}\text{CrO}_2$) Coulomb-Effizienzen über 99.7 % gemessen wurden.^[126] Viele andere Studien ergaben ähnliche Resultate sowohl mit Schichtoxiden als auch polyanionischen Kathoden.^[127–130] Die Korrosion von Aluminium, die bei 3.3–3.5 V gegen Na/Na^+ einsetzt, ist ein Problem bei NaOTf - und NaTFSI -Salzen (ebenso wie bei den entsprechenden Li-Salzen). Natriumperchlorat oder -hexafluorophosphat erlauben eine Erweiterung des Spannungsfensters auf bis zu 5 V;^[126,130,131] schon kleine Mengen von NaPF_6 sorgen für eine effiziente Passivierung von Aluminiumoberflächen, wodurch die Verwendung des TFSI-Anions möglich wird.^[126,131] Bei gleichem Lösungsmittel und gleicher Salzkonzentration zeigten NaPF_6 -basierte Elektrolyte eine etwas höhere Ionenleitfähigkeit als NaTFSI , NaClO_4 lag dazwischen.^[130,131] Als Ursache wurde die geringere Polarisierbarkeit des Hexafluorophosphat-Anions angeführt.^[132] Optimierungen der Lösungsmittelzusammensetzung, um niedrigere Viskositäten zu erzielen, resultierten in Leitfähigkeiten von ungefähr 12 mS cm^{-1} , vergleichbar mit den besten Li-Elektrolyten.^[131]

Hartkohlenstoff ist das einzige Anodenmaterial, das systematisch mit verschiedenen Elektrolyten studiert wurde – die Ergebnisse sind aber widersprüchlich. Ponrouch et al. beobachteten einen sehr geringen Einfluss des Salzes (NaClO_4 oder NaPF_6) auf die Zyklenhaltbarkeit der Hartkohlenstoffelektrode und die Eigenschaften der SEI in PC, EC/PC- und EC/PC/DMC-Mischungen^[127] sowie eine besonders hohe irreversible Kapazität für EC/DMC (50:50 Gew.-%) mit 1 M NaClO_4 .^[131] Ein anderer Bericht offenbarte einen guten Kapazitätsbehalt in EC/DMC (50:50 Vol.-%) mit NaPF_6 und NaClO_4 sowie ein deutlich überlegenes Verhalten von NaClO_4 in PC.^[133] Diese Diskrepanz ist Beleg für die äußerst empfindlichen Abhängigkeiten der Elektroden-eigenschaften und verweist auf die Notwendigkeit weiterer Studien zur vollständigen Charakterisierung dieser Systeme.

Ein Studie zu Additiven für NaClO_4 in PC hat gezeigt, dass Vinylencarbonat (VC) – ein wichtiges Additiv für Li-Elektrolyte – keine effiziente Passivierung von Na-interkalierten Hartkohlenstoffelektroden bewirkt.^[129] In derselben Studie wurde FEC als ein sehr effizientes Filmbildungsadditiv identifiziert. Überaus interessant ist, dass das gleiche Additiv mit einer Vielzahl verschiedener Anodenmaterialien verwendet werden konnte, daher also äußerst vielseitig ist.^[134–136]

6.2. Ionische Flüssigkeiten

Mit dem Ziel, die Sicherheit von Batterien zu verbessern, wurden immense Anstrengungen unternommen, um die Flüchtigkeit und Entflammbarkeit von organischen Flüssig-elektrolyten abzusinken. Ein Ansatz zur Vermeidung von Sicherheitsproblemen ist die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten, da diese praktisch nicht entzündbar sind (Abbildung 15).

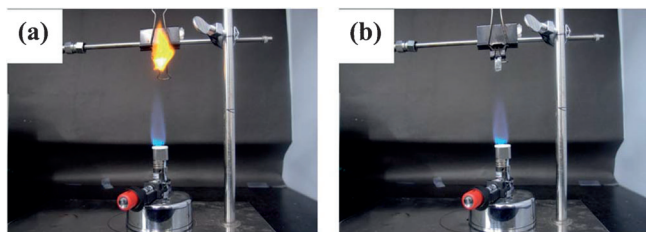


Abbildung 15. Entflammbarkeitstest a) eines konventionellen organischen Elektrolyten und b) der ionischen Flüssigkeit BMP-TFSI mit 1 M NaTFSI. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [138], Copyright 2014, The Royal Society of Chemistry.

Ein Nachteil ist, dass ILs aufgrund ihrer höheren Viskositäten und Schmelzpunkte, die oft nur knapp über Raumtemperatur liegen, für gewöhnlich höhere Betriebstemperaturen erfordern als flüssige Elektrolyte. Es existiert nur ein Bericht über die Verwendung eines IL-Elektrolyten in Verbindung mit einem praxistauglichen Anodenmaterial. Die NaTFSI-dotierte IL *N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidinium-bis(floursulfonyl)imid (NaFSI- C_1C_3 pyrFSI) erwies sich bei 90 °C als gut kompatibler Elektrolyt mit Hartkohlenstoff.^[137] In den meisten anderen Studien wurden Natriummetalanoden eingesetzt. ILs wie 1-Butyl(propyl)-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([$C_4(C_3)$ mpyr]-[TFSI]) dotiert mit NaTFSI vermögen ebenfalls bei Raumtemperatur Natrium reversibel aufzunehmen und abzuscheiden.^[138–140] Ein moderates Überpotential von nur 0.2 V für die Elektroabscheidung von Natrium wurde bei Raumtemperatur gemessen; Spuren von Wasser im Elektrolyten erwiesen sich als schädlich.^[138,139] Ein Spannungsfenster von 5.2 V gegen Na/Na⁺ sowie eine gute Verträglichkeit mit der Schichtoxid-Kathode NaCrO₂ wurden beobachtet.^[140]

Für das polyanionische Kathodenmaterial NaFePO₄ wurde ebenfalls eine gute Verträglichkeit mit dem NaTFSI-dotierten [C_4 mpyr][TFSI]-Elektrolyten in Halbzellen nachgewiesen.^[141] Der Vergleich mit einer ähnlichen Zelle mit dem EC/DEC-Elektrolyten mit 1 M NaClO₄ ergab, dass der nichtwässrige Elektrolyt zwar bei Raumtemperatur besser funktioniert, der IL-Elektrolyt aber bei Temperaturen ab 50 °C hinsichtlich Kapazität und Ratenfähigkeit gleichzieht. Zusätzlich zur verbesserten thermischen Stabilität des IL-Elektrolyten (> 400 °C) wurde ein besserer Kapazitätsbehalt von 87 % nach 100 Zyklen berichtet, gegenüber nur 62 % für den Flüssigelektrolyten.

Der Austausch der TFSI-Anions gegen FSI (Bis(floursulfonyl)imid) ermöglicht ein weiteres Absenken der Betriebstemperatur. Halbzellen bestehend aus Na_{0.45}Ni_{0.22}-

Co_{0.11}Mn_{0.66}O₂ als Kathode und entweder der NaTFSI-dotierten IL [C_4 mpyr][FSI] als Elektrolyt oder einem PC-basierten nichtwässrigen Elektrolyten mit 0.5 M NaPF₆ wurden verglichen. Bei einer Entladerate von C/10 ist die reversible Kapazität der IL-Zelle leicht höher,^[142] bei einem im Vergleich zum nichtwässrigen Elektrolyten deutlich höheren Kapazitätsbehalt von 80 % nach 100 Zyklen.

Andere aussichtsreiche ionische Flüssigkeiten müssen für Batterieanwendungen erst noch getestet werden.^[143] Die publizierten Ergebnisse belegen, dass für den Fall, dass die Sicherheit der wichtigere Parameter als die Ratenfähigkeit ist, ionische Flüssigkeiten die bessere Wahl gegenüber nichtwässrigen Elektrolyten sind, selbst für Anwendungen bei Raumtemperatur.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In Anbetracht wachsender Besorgnis um eine Ressourcenverknappung und die zukünftige Preisentwicklung von Lithium gibt es starke Bemühungen um die Entwicklung preisgünstiger Batterien mit hoher Energiedichte, welche die explodierende Nachfrage nach Energiespeichersystemen befriedigen können. Vielversprechende Kandidaten sind Natriumionenbatterien, insbesondere für die stationäre Energiespeicherung. Neben den klassischen Systemen dieses Typs, die auf geschmolzenem Natrium in Na-S- und Na-NiCl₂-Zellen basieren, sind im letzten Jahrzehnt eine Reihe von neuen Ansätzen hervorgetreten. Dazu zählen wässrige Natriumionenzellen und das sich rasant entwickelnde Gebiet der nichtwässrigen Batterien, das auf eine Vielzahl von neu entdeckten Elektrolyten, Anoden- und Kathodenmaterialien zurückgreifen kann. Abgesehen von der Lösung des Ressourcenproblems können diese Systeme spezifische strukturelle und elektrochemische Vorteile gegenüber den Li-Ionen-Batterien bieten. Dies eröffnet ein faszinierendes Gebiet für die Festkörperelektrochemie mit unzähligen Möglichkeiten für Entdeckungen.

In den letzten zwei Jahren wurden mehrere Durchbrüche bei der Entwicklung von schichtartigen Natriumübergangsmetalloxiden, wie z. B. P2-Na_{2/3}[Fe_{0.5}Mn_{0.5}]O₂, als Kathodenmaterialien erzielt, die einen Batteriebetrieb bei Umgebungstemperatur ermöglichen und mit der Energiedichte von Lithiumsystemen gleichziehen könnten. Diese rasanten Fortschritte bieten die Aussicht auf die Entwicklung großformatiger Zellen, z. B. für Elektrofahrzeuge. Wichtig ist der Befund, dass Natrium- und Lithiumverbindungen keineswegs streng isostrukturell sind, das gilt insbesondere für die schichtartigen Li- und Na-Metalloxide, deren elektrochemischen Eigenschaften sich unterscheiden. Die Strukturunterschiede sind eine Folge des größeren Na⁺-Kations, das höher geordnete Systeme bildet, die in den Lade/Entlade-Zyklen einer geringeren Vermischung der Alkalimetall- und Übergangsmetallkomponenten unterliegen, was vorteilhaft ist. Ein Nachteil ist, dass viele der schichtartigen Natriummatalloxide eine geringe Zyklenstabilität zeigen, verursacht durch große Volumenänderungen beim Redoxvorgang und eine Neigung zu P(*n*)-O(*n*)-Phasenübergängen aufgrund von Gleitbewegungen der Übergangsmetalloxidlagen. Dies tritt deshalb auf,

weil Na^+ , im Gegensatz zu Li^+ , sowohl eine oktaedrische als auch eine prismatische Koordination einnehmen kann. Obwohl diese Gleitbewegungen noch nicht vollständig verstanden sind, stellen sie einen nicht-topotaktischen Prozess dar, der die elektrochemische Reversibilität beschränken kann. Andererseits bedeutet die Neigung von Na^+ , keine tetraedrische Koordination einzunehmen, dass der Übergang zu einer Spinellstruktur durch partiellen Natriumaustrag aus NaMO_2 nicht befördert wird. Dies ist ein wichtiger Unterschied zu einigen LiMO_2 -Zusammensetzungen, wo dieser Übergang für Kapazitätsverluste in den Lade/Entlade-Zyklen sorgt. Eine verbesserte Zyklenstabilität kann durch Elementsubstitution erreicht werden, um damit Phasenübergänge zu unterdrücken und Volumenänderungen zu minimieren. Beides sind entscheidende Faktoren für das Erreichen von Langzeitstabilität. Aus anwendungsbezogener Perspektive sind einige Natriummetalloxide stark feuchtigkeits-, dafür aber weniger luftempfindlich. O3-Phasen bieten den Vorteil eines vollständigen Natriumgehalts, was bedeutet, dass eine natriumfreie Anode verwendet werden kann. Ein weiterer großer Vorteil ist die erst kürzlich erfolgte Entdeckung von natriumbasierten „Hochspannungs“-Schichtoxiden, allerdings bleibt abzuwarten, ob mit diesen Materialien Zyklenstabilität erzielt werden kann.

Der große Ionenradius von Na^+ ist auch ein Faktor bei polyanionischen Kathodenmaterialien, wo das Größe/Ladungs-Verhältnis zu einem erheblichen Teil bestimmt, welches die thermodynamisch stabilste Phase ist. Die analogen Lithiumverbindungen sind oft nicht existent. Zwei Beispiele für neuartige polyanionische Materialien mit hoch interessanten Eigenschaften sind $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$ und $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Letzteres Material zeigt ein bemerkenswert hohes $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Redoxpotential von 3.8 V gegen Na, einhergehend mit schnellen Redoxkinetiken. Ein Nachteil der Sulfatmaterialien ist allerdings ihre Feuchtigkeitsempfindlichkeit, die Phosphate sind in dieser Hinsicht stabiler. Faszinierenderweise haben zahlreiche Modellstudien ergeben, dass bei vielen polyanionischen Materialien die Aktivierungsenergie des Na^+ -Hoppings niedriger ist als für Li^+ (aufgrund der geringeren Polarisierung), mit Werten bei nur 0.3 eV. Dies sorgt spezifisch für die hohen beobachteten Ionenmobilitäten und schnellen Lade/Entlade-Kinetiken. Die Entwicklung von neuen Natrium-haltigen polyanionischen Gerüststrukturen wird ein zentraler Aspekt für Fortschritte auf dem Gebiet der Natriumionenbatterien sein. Die Chemie der Natrium-Interkalation ist weitaus weniger erforscht als beim Lithium, daher gibt es einen großen Spielraum für Entdeckungen. Ein wichtiger Punkt ist die Überwindung der größeren Volumenexpansion/-kontraktion bei Natriumsystemen, die ein durchdachtes Festkörperstrukturdesign erfordert. Diese Herausforderung gilt gleichermaßen für polyanionische und schichtartige Metalloxydsysteme, weniger aber für die offeneren Preußischblau-Strukturen, die ihre eigenen Besonderheiten haben.

Neue Entwicklungen bei Anodenmaterialien zeigen, dass nicht nur Hartkohlenstoffe, sondern auch graphitische Materialien als aktive Natriuminterkalationsverbindungen bei niedrigem Arbeitspotential agieren können. Das Gebiet lässt viel Raum für Verbesserungen. Natriummetalldioxide basie-

rend auf Titan zeigen ebenfalls vielversprechendes Verhalten. Anzumerken ist auch, dass Aluminiumfolie statt Kupfer als Stromsammel an der negativen Elektrode verwendet werden kann, weil Na, anders als Li, nicht mit Aluminium legiert. Das bringt Vorteile bezüglich Kosten und Energiedichte mit sich.

Insgesamt scheint klar, dass NIBs in mehrerlei Hinsicht mit LIBs wetteifern können, dennoch ist zu bedenken, dass die Natriumionenbatterie noch eine sehr unausgereifte Technologie für Energiespeicheranwendungen darstellt. Abgesehen von den Na/S- und ZEBRA-Hochtemperatursystemen existieren momentan keine kommerzialisierten nicht-wässrigen NIBs. Es gibt also jede Menge Spielraum für Forschung und Entwicklung. Bei der Entwicklung neuer Kathodenmaterialien hat sich in jüngster Zeit einiges getan, das Auffinden guter Anodenmaterialien verbleibt aber eine erhebliche Herausforderung. Gleichwohl sind Strukturen aus kostengünstigen Übergangsmetallen wie Fe, Mn und Ti für sowohl positive als auch negative Elektroden in NIBs in greifbare Nähe gerückt, die konkurrenzfähige Energiedichten und Batterieleistungen bieten.

Danksagung

Unsere Forschung wird durch das Natural Sciences and Engineering Council of Canada im Rahmen der Discovery- und Canada Research Chair-Programme gefördert. L.F.N. dankt dem BASF Academic Battery and Electrochemistry Network für Fördermittel.

Eingegangen am 23. Oktober 2014

Online veröffentlicht am 4. Februar 2015

- [1] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, 414, 359–367.
- [2] F. Risacher, B. Fritz, *Aquat. Geochem.* **2009**, 15, 123–157.
- [3] A. Yaksic, J. E. Tilton, *Resour. Policy* **2009**, 34, 185–194.
- [4] S. Fletcher, *Bottled Lightning: Superbatteries, Electric Cars, and the New Lithium Economy*, Hill and Wang, New York **2012**.
- [5] Y.-F. Y. Yao, J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 2453–2459.
- [6] J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **1976**, 11, 203–220.
- [7] Ceramtec, Inc. WO2012061823A2, patent application, **2012**.
- [8] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 856.
- [9] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-Gonzalez, T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5884–5901; V. Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martinez, M. H. Han, T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2312–2337.
- [10] S. W. Ki, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 710–721.
- [11] H. Pan, Y. S. Hu, L. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2338–2360.
- [12] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 947–958.
- [13] H. Kim, J. Hong, K.-Y. Park, H. Kim, S.-W. Kim, K. Kang, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11788–11827.
- [14] H. Böhm, G. Beyermann, *J. Power Sources* **1999**, 84, 270–274.
- [15] R. C. Galloway, S. Haslam, *J. Power Sources* **1999**, 80, 164–170.
- [16] T. Javadi, A. Petric, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A700–A704.

- [17] T. M. O. Sullivan, C. M. Bingham, R. E. Clark, *International Symposium on Power Electronics, Electric Drives, Automation and Motion*, **2006**, S. S34–36.
- [18] A. van Zyl, *Solid State Ionics* **1996**, *86*, 883–889.
- [19] D. J. L. Brett, P. Aguiar, N. P. Brandon, *J. Power Sources* **2006**, *163*, 514–522.
- [20] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12*, 41–99.
- [21] A. S. Nagelberg, W. L. Worrell, *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 345–354.
- [22] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, H. Komori, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1159–1167.
- [23] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 212–216.
- [24] R. Yazami, N. Lebrun, M. Bonneau, M. Molteni, *J. Power Sources* **1995**, *54*, 389–392.
- [25] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.* **2001**, *8*, 744–745.
- [26] R. Berthelot, D. Carlier, C. Delmas, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 74–80.
- [27] D. Carlier, J. H. Cheng, R. Berthelot, M. Guignard, M. Yoncheva, R. Stoyanova, et al., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9306–9312.
- [28] J.-P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 1–11.
- [29] A. Mendiboure, C. Delmas, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 323–331.
- [30] O. I. Velikokhatnyi, C.-C. Chang, P. N. Kumta, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1262–1266.
- [31] X. Ma, H. Chen, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1307–1311.
- [32] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 512–517.
- [33] Lit. [26].
- [34] H. Tomita, K. Kubota, R. Kanno, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6809–6814.
- [35] J. Xu, D. H. Lee, R. J. Clément, X. Yu, M. Leskes, A. J. Pell, G. Pintacuda, X.-Q. Yang, C. P. Grey, Y. S. Meng, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1260–1269.
- [36] N. Yabuuchi, R. Hara, M. Kajiyama, K. Kubota, T. Ishigaki, A. Hoshikawa, S. Komaba, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301453.
- [37] a) Y.-K. Sun, Z. Chen, H.-J. Noh, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C. Seung Yoon, S.-T. Myung, K. Amine, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 942–947; b) D. Wang, I. Belharouak, G. Zhou, K. Amine, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1070–1075.
- [38] D. Mohanty, A. Huq, E. A. Payzant, A. S. Sefat, J. Li, D. P. Abraham, D. L. Wood, C. Daniel, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4064–4070.
- [39] J. Billaud, G. Singh, A. R. Armstrong, E. Gonzalo, V. Roddatis, M. Armand, T. Rojo, P. G. Bruce, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1387–1391.
- [40] N. Yabuuchi, R. Hara, K. Kubota, J. Paulsen, S. Kumakura, S. Komaba, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16851–16855.
- [41] S. LeVine, *The Powerhouse: Inside the Invention of a Battery to Save the World*, Viking Adult, Penguin Random House, Kanada, **2015**.
- [42] D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Lu, S. Rood, C. S. Johnson, *Electrochem. Commun.* **2012**, *18*, 66–69.
- [43] X. Wang, G. Liu, T. Iwao, M. Okubo, A. Yamada, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 2970–2976.
- [44] Z. Lu, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1252–1257.
- [45] D. Buchholz, L. G. Chagas, C. Vaalma, L. Wu, S. Passerini, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13415–13421.
- [46] M. Sathya, K. Hemalatha, K. Ramesha, J. M. Tarascon, A. S. Prakash, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1846–1853.
- [47] E. Talaie, V. Duffort, L. F. Nazar, eingereicht.
- [48] P. Moreau, D. Guyomard, J. Gaubicher, F. Boucher, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4126–4128.
- [49] P. P. Prossini, C. Centoa, A. Masci, M. Carewska, *Solid State Ionics* **2014**, *263*, 1–8.
- [50] K. T. Lee, T. N. Ramesh, F. Nan, G. Botton, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3593–3600.
- [51] S. M. Oh, S. T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, Y. K. Sun, *Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 149–152.
- [52] J. Lu, S. C. Chung, S. Nishimura, A. Yamada, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4557–4565.
- [53] R. Tripathi, S. M. Wood, M. S. Islam, L. F. Nazar, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2257–2265.
- [54] H. Liu, F. C. Strobridge, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, P. J. Chupas, C. P. Grey, *Science* **2014**, *334*, 1252817–1–1252817-7.
- [55] X. Zhang, M. van Hulzen, D. P. Singh, A. Brownrigg, J. P. Wright, N. H. van Dijk, M. Wagemaker, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2279–2285.
- [56] K. Saravanan, C. W. Mason, A. Rudola, K. H. Wong, P. Balaya, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 444–450.
- [57] C. Zhu, K. Song, P. A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2175–2180.
- [58] J. Liu, K. Tang, K. Song, P. A. van Aken, Y. Yu, J. Maier, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5081–5086.
- [59] R. A. Shakoor, D. H. Seo, H. Kim, Y. U. Park, J. Kim, S. W. Kim, H. Gwon, S. Leec, K. Kang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20535–20541.
- [60] W. Song, X. Ji, Z. Wu, Y. Zhu, F. Li, Y. Yao, C. E. Banks, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 11375–11383.
- [61] B. L. Ellis, W. R. M. Makhanouk, Y. Makimura, K. Toughilland, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 749–753.
- [62] Y. U. Park, D. H. Seo, H. S. Kwon, B. Kim, J. Kim, H. Kim, I. Kim, H. I. Yoo, K. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13870–13878.
- [63] N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, K. Djellab, M. Armand, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A993–A999.
- [64] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, S. Komaba, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 1225–1228.
- [65] B. Ellis, D. H. Ryan, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1059–1070.
- [66] P. Barpanda, G. Liu, C. D. Ling, M. Tamaru, M. Avdeev, S. C. Chung, Y. Yamada, A. Yamada, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3480–3487.
- [67] P. Barpanda, T. Ye, M. Avdeev, S. C. Chung, A. Yamada, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4194–4197.
- [68] P. Barpanda, J. Lu, T. Ye, M. Kajiyama, S. C. Chung, N. Yabuuchi, S. Komaba, A. Yamada, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3857–3860.
- [69] J. Pizarro-Sanz, J. Dance, G. Villeneuve, M. Arriortua-Marcanda, *Mater. Lett.* **1994**, *18*, 327–332.
- [70] R. Tripathi, T. N. Ramesh, B. L. Ellis, L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8738–8742; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8920–8924.
- [71] P. Barpanda, J.-N. Chotard, N. Recham, C. Delacourt, M. Ati, L. Dupont, M. Armand, J.-M. Tarascon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7401–7408.
- [72] R. Tripathi, G. R. Gardiner, M. S. Islam, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2278–2288.
- [73] M. Reynaud, G. Rousse, A. M. Abakumov, M. T. Sougrati, G. V. Tendeloo, J. N. Chotarda, J. M. Tarascon, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2671–2680.
- [74] P. Barpanda, G. Oyama, C. D. Ling, A. Yamada, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1297–1299.
- [75] P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S. C. Chung, A. Yamada, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4358.
- [76] J. Liu, D. Chang, P. Whitfield, Y. Janssen, X. Yu, Y. Zhou, J. Bai, J. Ko, K. W. Nam, L. Wu, Y. Zhu, M. Feygenso, G. Amatucci, A. V. Ven, X. Q. Yang, P. Khalifah, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3295–3305.

- [77] H. Chen, Q. Hao, O. Zivkovic, G. Hautier, L. S. Du, Y. Tang, Y. Y. Hu, X. Ma, C. P. Grey, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2777–2786.
- [78] W. Huang, J. Zhou, B. Li, J. Ma, S. Tao, D. Xia, W. Chu, Z. Wu, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–8.
- [79] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2709.
- [80] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J. B. Goodenough, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6544–6546.
- [81] H. Lee, Y.-I. Kim, J.-K. Park, J. W. Choi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8416–8418.
- [82] a) T. Matsuda, M. Takachi, Y. Moritomo, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2750–2752; b) M. Takachi, T. Matsuda, Y. Moritomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, *52*, 090202.
- [83] Y. Yue, A. J. Binder, G. Guo, A. Zhang, Z.-A. Qiao, C. Tian, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3134–3137; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3198–3201.
- [84] L. Wang, Y. Lu, J. Liu, M. Xu, J. Cheng, D. Zhang, J. B. Goodenough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1964–1969; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2018–2021.
- [85] X. Wu, W. Deng, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10130.
- [86] Y. You, X.-L. Wu, Y.-X. Yin, Y.-G. Guo, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1643–1647.
- [87] H.-W. Lee, R. Y. Wang, M. Pasta, S. W. Lee, N. Liu, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5280.
- [88] M. S. Islam, C. A. J. Fisher, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 185–204.
- [89] S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3680.
- [90] H. Kim, D. J. Kim, D.-H. Seo, M. S. Yeom, K. Kang, D. K. Kim, Y. Jung, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1205–1211.
- [91] D. H. Lee, J. Xu, Y. S. Meng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3304–3312.
- [92] Y. Hinuma, Y. S. Meng, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 224111.
- [93] Y. Mo, S. P. Ong, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5208–5214.
- [94] Lit. [53].
- [95] J. M. Clark, P. Barpanda, A. Yamada, M. Saiful Islam, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11807–11812.
- [96] I. A. Udod, H. B. Orman, V. K. Genschel, *Carbon* **1994**, *32*, 101–106.
- [97] M. M. Doeff, Y. Ma, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, L169–L170.
- [98] a) D. A. Stevens, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1271–1273; b) D. A. Stevens, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A803.
- [99] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3859–3867.
- [100] R. C. Asher, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *10*, 238–249.
- [101] P. Ge, M. Foulletier, *Solid State Ionics* **1988**, *28–30*, 1172–1175.
- [102] S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, Y. Ohsawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4165–4168.
- [103] S. Wenzel, T. Hara, J. Janek, P. Adelhelm, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3342–3348.
- [104] Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings, C. Wang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4033.
- [105] Y.-X. Wang, S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Carbon* **2013**, *57*, 202–208.
- [106] S. I. Park, I. Gocheva, S. Okada, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1067.
- [107] C. Didier, M. Guignard, C. Denage, O. Szajwaj, S. Ito, I. Saadoun, J. Darriet, C. Delmas, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, A75–A78.
- [108] M. Guignard, C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaïm, C. Delmas, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 74–80.
- [109] H. Xiong, M. D. Slater, M. Balasubramanian, C. S. Johnson, T. Rajh, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2560–2565.
- [110] P. Senguttuvan, G. Rousse, V. Seznec, J.-M. Tarascon, M. R. Palacin, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4109–4111.
- [111] W. Wang, C. Yu, Z. Lin, J. Hou, H. Zhu, S. Jiao, *Nanoscale* **2013**, *5*, 594–599.
- [112] A. Rudola, K. Saravanan, C. W. Mason, P. Balaya, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2653–2662.
- [113] B. Guo, X. Yu, X.-G. Sun, M. Chi, Z.-A. Qiao, J. Liu, Y.-S. Hu, X.-Q. Yang, J. B. Goodenough, S. Dai, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2220–2226.
- [114] Y. Wang, X. Yu, S. Xu, J. Bai, R. Xiao, Y.-S. Hu, H. Li, X.-Q. Yang, L. Chen, X. Huang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2365.
- [115] R. Fielden, M. N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1158–A1163.
- [116] V. L. Chevrier, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1011–A1014.
- [117] S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Commun.* **2012**, *21*, 65–68.
- [118] L. D. Ellis, B. N. Wilkes, T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A416–A421.
- [119] T. T. Tran, M. N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1411–A1416.
- [120] J. W. Wang, X. H. Liu, S. X. Mao, J. Y. Huang, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5897–5902.
- [121] L. D. Ellis, T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1801–A1805.
- [122] Z. Du, R. A. Dunlap, M. N. Obrovac, *J. Alloys Compd.* **2014**, *617*, 271–276.
- [123] A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20805–20811.
- [124] J. Qian, X. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4633–4636; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4731–4734.
- [125] Lit. [8].
- [126] T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1748–A1752.
- [127] A. Ponrouch, R. Dedryvere, D. Monti, A. E. Demet, J. M. Ateba Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, M. R. Palacin, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2361–2369.
- [128] Lit. [99].
- [129] Lit. [102].
- [130] A. Bhide, J. Hofmann, A. K. Durr, J. Janek, P. Adelhelm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1987–1998.
- [131] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J.-M. Tarascon, M. R. Palacin, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8572–8583.
- [132] J. M. Tarascon, D. Guyomard, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 293–305.
- [133] J. Zhao, L. Zhao, K. Chihara, S. Okada, J.-i. Yamaki, S. Matsumoto, S. Kuze, K. Nakane, *J. Power Sources* **2013**, *244*, 752–757.
- [134] Lit. [117].
- [135] Lit. [123].
- [136] Lit. [124].
- [137] A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources* **2014**, *246*, 387–391.
- [138] S. A. Mohd Noor, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* **2013**, *114*, 766–771.
- [139] H. Yoon, H. Zhu, A. Hervault, M. Armand, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12350–12355.
- [140] C. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources* **2013**, *238*, 296–300.
- [141] N. Wongittharom, T.-C. Lee, C.-H. Wang, Y.-C. Wang, J.-K. Chang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5655–5661.
- [142] L. G. Chagas, D. Buchholz, L. Wu, B. Vortmann, S. Passerini, *J. Power Sources* **2014**, *247*, 377–383.
- [143] D. Monti, E. Jönsson, M. R. Palacin, P. Johansson, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 630–636.