

Orosz Álmos Botond
Az elektromos akkumulátorok jövője

*Szakmailag ellenőrizte: Dr. Pátzay György
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar
Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék*

Az elektromos akkumulátorok szignifikáns részeit képezik mindennapi életünknek: ott vannak telefonjainkban, autóinkban, mindennapi használati tárgyainkban. A kényelmi funkciójuktól eltekintve azonban az energiagazdálkodási, -ellátási és -tárolási kérdésekben még nagyobb szerepet kapnak majd a jövőben. Jelen dolgozatomban azt vizsgáltam meg, hogy az elérhető szakirodalom milyen ígéretes technológiákat ír le, és hogy milyen módon lehet majd a jelenlegi technológiákat fejleszteni, kiváltani.

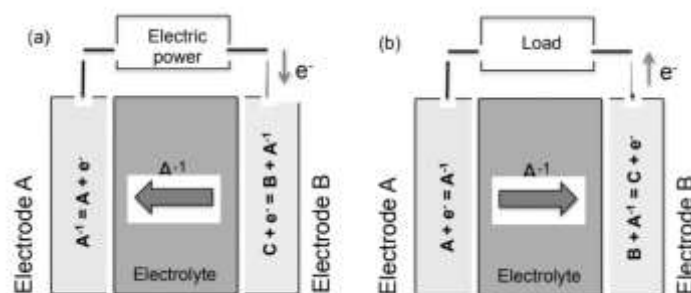
Bevezető

Az akkumulátorok jövője az emberiség szempontjából esszenciális kérdés. Telekommunikációs eszközeink, számtalan, más használati tárgyunk, lassan közlekedési eszközeink jelentős része és ezen kívül még sok, egyéb technológia működik az elektromos akkumulátorok megteremtette energia felhasználásával. Ezek a technológiák olyan *szolgáltatásokat* szolgálnak ki, mint a média, közösségi média, gyors, hatékony, biztonságos banki, gazdasági, állam infrastrukturális működés, társadalmi mobilitás és még sok egyéb. Így belátható, hogy az akkumulátor technológiák fejlődése meghatározza az emberiség fejlődésének sebességét is. Ezen felül a megújuló energiaforrások által termelt energia tárolásában is jelentős szerepet kapnak az elektromos akkumulátorok, mint fő tárolási alternatíva. Így az akkumulátorok a klímaváltozás elleni küzdelem, a zöldebb jövő záloga is egyben. Azt sem szabad elfelejteni, hogy a kimerült „akkumulátorok jövője” környezetvédelmi szempontból is kardinális: ha nem tudunk alternatívát találni az akkumulátorok újra felhasználására vagy újra hasznosítására, akkor komoly erőforrásbeli és környezeti katasztrófának nézhetünk elébe. Mindezeket összefoglalva láthatjuk, hogy az akkumulátorok jövője az emberiség jövője.

1. Elméleti háttér

Az elektromos akkumulátorok energiatermelésben és -tárolásban történő alkalmazása azon alapul, hogy reverzibilis folyamatokban az akkumulátorban rejlő kémiai energiát elektromos energiává transzformáljuk, majd pedig az elektromos energiát kémiai energiaként tárolhatjuk, ezek a folyamatok pedig sokszor egymás után, fenntartható módon valósul meg. Más szavakkal a lemerítéskor a kémiai reakciók által termelt elektronokat fogyasztókra kötve kihasználhatjuk a reakcióban felszabaduló elektronmennyiséget, töltéskor a reverzibilis redox reakciót ($A + B \rightleftharpoons C$) megfordítva az elektromos áram fordított elektron- és ionvándorlást eredményezve visszarendezi a kiinduló állapotot. A lemerítés folyamatának hajtóereje a spontán szabadentalpia változás, a kémiai folyamatok végbemenését promotálja, amikor tölteni akarjuk a cellát, akkor ehhez plusz energiát kell befektetnünk. A szabadentalpiaváltozás arányos a rendszeren áthaladó töltések mennyiségével és a cella két pólusa közötti potenciálkülönbséggel. Ezek szerint minél nagyobb az elektrokémiai reakcióban összekapcsolt résztvevők közötti potenciál különbség, annál nagyobb energiát tudunk kinyerni az akkumulátorból [Gür, 2018].

1. ábra: Egy akkumulátor tipikus felépítése, sematikus ábra

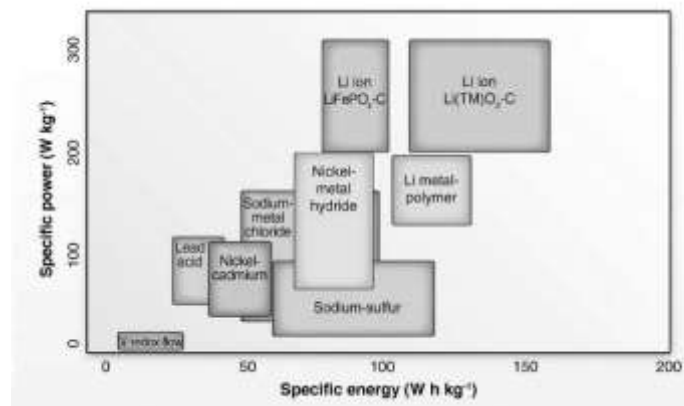


Forrás: GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. Energy and Environmental Science 11, 2696–2767 (2018).

Ahogy az 1. ábra is mutatja, az elektrokémiai cella két elektródból épül fel, amelyeket egy ionos vezetésre képes, de elektromosan szigetelő tulajdonságú elektrolit „köt össze”, így biztosítva az elektron- és ionvándorlást a két térrész között a lejátszódó kémiai folyamat során. Az elektródok általában nagy mennyiségben elérhető, jó ár-érték arányú, jó vezetőképességű anyagokból készülnek. A redox reakció redukciós és oxidációs folyamata tehát a két térrészben egymástól elválasztva zajlik le: a katódon redukció, az anódon oxidáció megy végbe. Az 1. ábra (a) részén az elektromos áram leadási folyamat, a (b) részén a töltési folyamat látható. A mai, általános értelemben vett „akkumulátorok” alatt azokat az elektrokémiai cellákat értjük, amelyek képesek az elektromos energia leadása után regenerálódni, majd újabb mennyiségű áramot szolgáltatni. Így a ciklusidejük, (mely egy lemerítési és visszatöltési folyamatot jelöl) nem 1, hanem - nyilvánvalóan szerencsés esetben jóval - több, mint 1. Az elmúlt évek legnagyobb eredménye a lítium-ion alapú akkumulátorok gazdaságossá tétele, hiszen napjainkra a legtöbb használati tárgyunkban alkalmazásra kerül ez a technológia. Jól jelzi ennek a folyamatnak az elismerését a 2019. évi Kémiai Nobel-díj is. Napjainkra számos különböző alapanyagokból készülnek az akkumulátor házak, kémiai

rendszerek [Liu, 2020] [Muench, 2016]. Az akkumulátorok különböző működési paramétereinek összehasonlítására jól alkalmazhatóak a Ragone diagramok (2. ábra). Ezen a fajlagos teljesítmény a fajlagos energia függvényében van ábrázolva, és jól mutatja a Li-ion alapú cellák előnyét a többi konstrukcióhoz képest, hiszen fajlagosan ez tud a legjobb teljesítménnyel leadni a legnagyobb mennyiségű elektromos energiát [Gür, 2018].

2. ábra: Különböző alapanyagból készült cellák Ragone diagramja



Forrás: GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. Energy and Environmental Science 11, 2696–2767 (2018).

Az akkumulátorokról elmondható, hogy jó ár-érték arányú és kompakt megoldást nyújtanak az energiatárolási feladatokban, szennyezés mentesen üzemelnek, mozgó (alkat)részek nélkül és jó hatékonysággal. Osztott energiatárolásra is lehetőségeket kínálnak, akár csak tárolás- és frekvenciaszabályozásra. Új belépők az akkumulátor konstrukciók közé az átfolyásos akkumulátorok, a NaS-akkumulátorok, az alkálifém-akkumulátorok és még sokan mások, melyek egyelőre még drágák, és fejlesztésre szorulnak, de nemsokára elérhetővé válhatnak az energiapiacra [Whittingham, 2006], [Barnhart, 2013].

Az akkumulátorok mindegyike hordozza azt a jó tulajdonságot, hogy kényelmesen és szállítható módon képesek az elektromos energiát a felhasználás helyére juttatni, ott pedig nagy hatékonysággal azt le tudják adni káros kibocsátás nélkül. A tárolható elektromos energia mennyisége, és az energialeadás ütemének mértéke a fajlagos teljesítményéből és energiájából adódik, illetve a cellafeszültség és a kapacitás függvénye. Ezek a paraméterek az akkumulátor anyagának kémiai jellemzőihez kapcsolódó termodinamikai és -kinetikai jellemzőktől függenek, így az elektród-anyagok megválasztásával közvetlenül befolyásolhatjuk a cella teljesítményét. Így a fő cél akkumulátor fejlesztésben az, hogy olyan anyagokat találhassunk, amelyekkel alacsony árú, jó újratölthetőségű, magas feszültség leadására képes, biztonságos és gyors elektronleadási és -felvételi képességgel rendelkező eszközöket gyárthassunk [Gür, 2018].

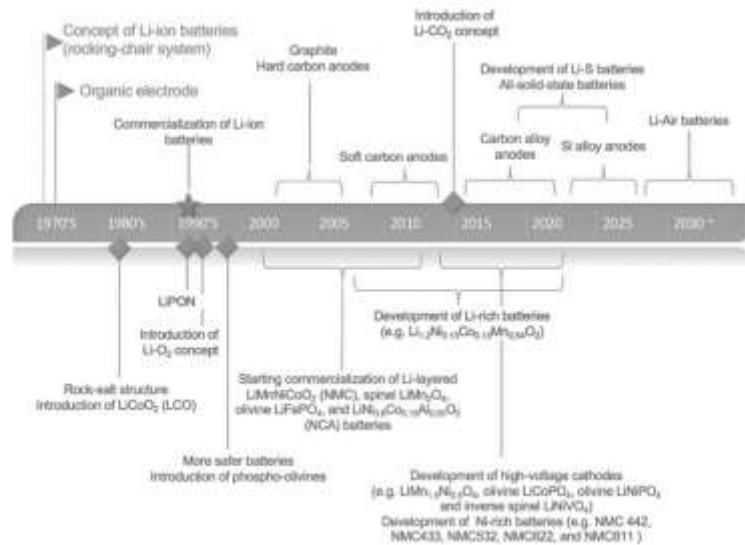
A következőkben azt fogom megvizsgálni, hogy milyen új, a meglévő technológiai kihívásokra választ adó elektromos akkumulátor megoldások vannak, amelyek az akkumulátorok jövőjét jelenthetik majd néhány évtizeden belül.

2. Új típusú energiatárolási megoldások

2.1 Lítium-ion alapú cellák jövője

A lítium-ion cellák nagymértékben elterjedtek az alkalmazásukat tekintve. Ez annak köszönhető, hogy nagy energiaűrűségük van, nagy hatékonyságúak, alacsony az ön-lemerítő tulajdonságuk és sokféle kémiai cél kielégíthető megfelelő cella elrendezéssel. Az elmúlt évtizedben különösen is megnőtt a kutatások száma a következő generációs Li-ion akkumulátorok iránt, amelyek nagymértékű töltési kapacitással és teljesítménnyel rendelkeznek. Ezeket különösképpen az elektromos autókhoz, hibrid autókhoz, repülőgépekhez és önálló elektromos eszközökhöz fejlesztették [KIM, 2015]. Azonban, mivel a Lítium-ion interkalációs mechanizmus alapján működő, hagyományos elektrokémiai cellák nem tudnak megfelelően nagy töltési kapacitást elérni, alkalmazásuk limitált [LIU, 2015]. Emiatt a kutatók figyelme a nagy energiasűrűségű Li-akkumulátorok fejlesztése felé irányul: úgy mint a Li- és Ni-gazdag átmenetifém oxidok, *high voltage spinels*, Li-kén, Li-levegő, szerves elektródok, Li-CO₂ és szilárd halmazállapotú cellák (3. ábra). Az új fejlesztések eredményeképp biztonságosabb, olcsóbb és hatékonyabb cellákat állítottak elő a kutatók [KIM, 2015].

3. ábra: A Li-ion alapú akkumulátor technológiák fejlődése (jelen + várható)



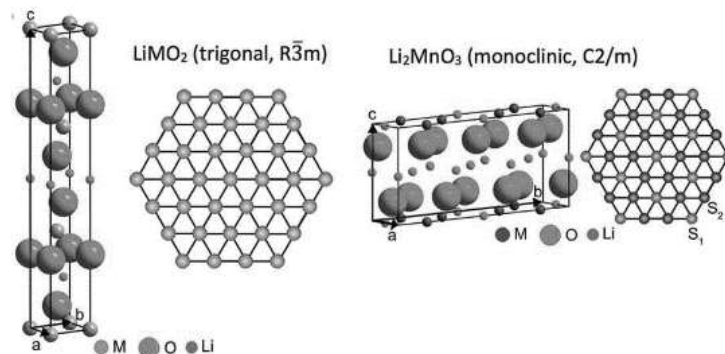
Forrás: GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. Energy and Environmental Science 11, 2696–2767 (2018).

Az új technológiák elterjedésének és gazdaságossá tételének jelenleg van jónéhány akadálya, melyeket meg kell oldani ahhoz, hogy sikeresen elterjedjenek a jó technológiák. Ezek közé tartoznak a fázis vándorlás, az elektrolit lebomlás, instabil SEI (solid electrolyte interface) képződése, térfogatú túlgáz és az elektród degradációja töltés/lemerítés közben [KIM, 2015].

A fejlett technológiák közé tartoznak a Magas feszültségű lítium-ion akkumulátorok [KIM, 2015], amelyeket nagy potenciállal tartanak számon magas 4,5-5,0 V feszültségű katódjuk miatt. A Spinel LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄, az olivine LiCoPO₄, az olivine LiNiPO₄ és az inverz

spinel LiNiVO_4 a legígéretesebb katód anyagok a kategóriában. Magasabb töltési kapacitás elérésére tervezték őket, amelyet úgy érnek el, hogy mélyebb de-interkalációs állapotba képesek eljutni. Az említettek közül a legelső jó ciklikus stabilitással bír, valamint $250\text{ }^\circ\text{C}$ -ig jó termikus stabilitással rendelkezik. Az egyetlen fő probléma jelenleg velük az, hogy súlyos bomlást mutatnak $4,4\text{ V}$ feszültség felett [XU, 2016]. A Nagy kapacitású lítium-ion akkumulátorok [KIM, 2015] kutatása nagy hangsúlyt kapott az utóbbi években, az elektromos autókban (EV) történő alkalmazásuknak köszönhetően. Különösen nagy figyelmet kap ezek közül a *lítium-gazdag rétegelt oxid katód* ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTO}_2$ ($T = \text{Mn, Ni, Co}$), Thackeray et al.). Ebben a katódban egy integrált fázist alkot a kristályszerkezeti szempontból különböző Li_2MnO_3 és LiTO_2 (4. ábra). Előnyük a figyelemre méltóan magas elméleti kapacitásuk ($>250\text{ mAh/g}$), magas kémiai potenciállal, lemerítési kapacitással, jó termikus stabilitással és alacsony árukkal együtt. Mindezzel együtt az első ciklust követően egy irreverzibilis kapacitás csökkentést szenvednek, amely egy komoly problémát jelent az alkalmazásukkor.

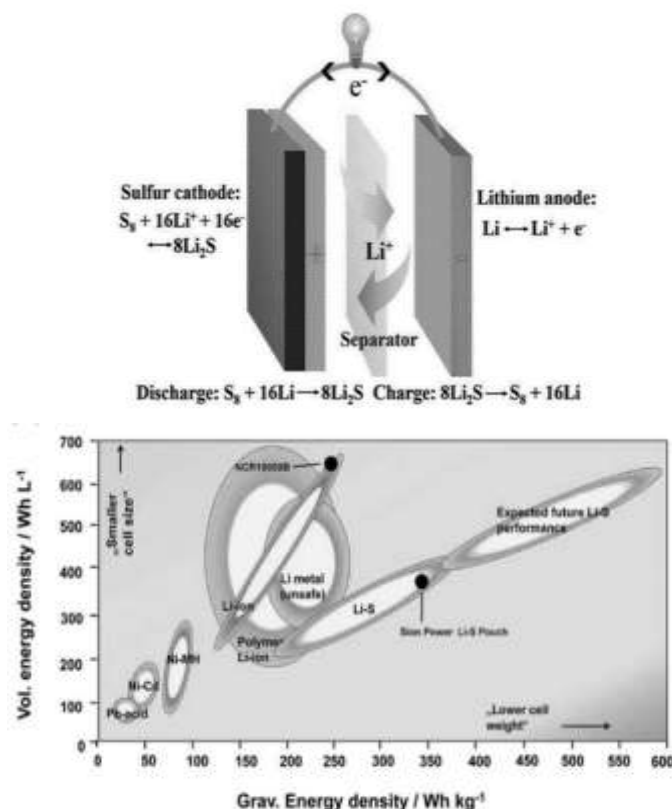
4. ábra: Nagy kapacitású lítium-ion alapú technológiák katód alapanyagai



Forrás: KIM, T., SONG, W., SON, D. Y., ONO, L. K. & QI, Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. Journal of Materials Chemistry A 7, 2942–2964 (2019).

A csúcstechnológiák közé tartoznak a lítium-kén akkumulátorok.[KIM, 2015] Ez az új generációs technológia egy nagyon ígéretes katód alapanyagot jelent. Nagyon magas elméleti kapacitást lehetünk képesek vele elérni (1675 mAh/g), nagyjából tízszeresét annak, amit a jelenlegi átmenetifém oxid katódokkal kapunk. Nagyobb az előfordulása, mint a kobalté vagy a nikkelé a földkéregben, és nagyon alacsony az ára. Az 5. ábrákon látható a Li-S elemek sematikus rajza, és az összehasonlítása a másik cellakonfigurációkkal. Az ígéretes tulajdonságai ellenére ennek a futurisztikus elrendezésnek akadnak hátrányai, melyek technológiai kihívást jelentenek a fejlesztők számára. A katódnak alacsony az elektromos potenciálja a Li/Li^+ rendszerrel összehasonlításban, alacsony az elektromos vezetőképességük, valamint a kén nagymértékű térfogati változást szenved ($\sim 80\%$), ami az akkumulátorház degradációjához vezet. A kén alapú katódoknak alacsony a forráspontjuk, ami tisztán kén tartalom csökkenéshez vezet.

5. ábra: a Li-S akkumulátorok sematikus rajza, és az összehasonlítása a többi katód alapanyaggal



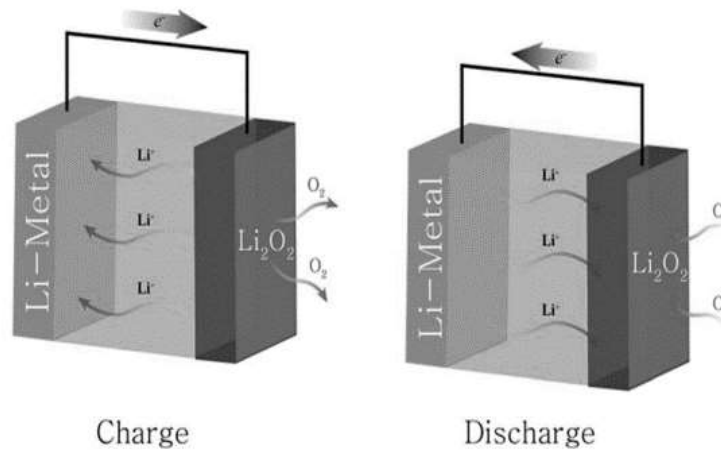
Forrás: KIM, T., SONG, W., SON, D. Y., ONO, L. K. & QI, Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. Journal of Materials Chemistry A 7, 2942–2964 (2019).

Mindezekon kívül a lemerítés és feltöltés folyamata során köztes reakciók játszódnak le, amelyek olyan nem kívánatos melléktermék keletkezéséhez vezetnek, mint pl a polyszulfidok (Li_2S_n ($3 < n < 8$)). Ezek oldódnak az elektrolitban, és ingázó mechanizmushoz vezetnek, amely kapacitáscsökkenést eredményez. A hosszú szénláncú polyszulfidok, melyek feloldódnak az elektrolitban, átvándorolnak az anódhoz, ahol kisebb rendű szulfidokká esnek szét. Ezután a kisebb rendű polyszulfidok visszavándorolnak a katódba, ahol újra-oxidáció zajlik le. Ez az „inga-effektus” olyan oldhatatlan termékeket eredményez, mint a Li_2S_2 vagy Li_2S , melyek ön-lemerítést és gyengébb vezetést okoznak. Ezek a gátak akadályozzák jelenleg legjobban a Li-S cellák elterjedését a piacon a több tíz éves kutatási tapasztalat ellenére is.

Másik csúcstechnológiának számító, ígéretes konstrukció a lítium-levegő akkumulátorok [Abraham, 1996]. 1996-ban mutatták be az első lítium-oxigén akkumulátort szerves elektrolittal, amely működési elve a fém lítium és oxigén redox reakcióján alapul. A konstrukció nagy elméleti energiasűrűségének köszönhetően nagy figyelemre tettek szert, hiszen jó alternatíva lehet a nagy kapacitású lítium-ion cellák kiváltására. A Li-levegő akkumulátorok anódja általában lítium-fém, a katód pedig egy szén mátrix, mely katalizátort tartalmaz. Az elektrolit típusától függően négyféle nagy csoportba rendezhetjük ezeket az akkumulátorokat: aprotikus, vizes, kevert és teljesen szilárd állapotú elektrolitot tartalmazó cellákat különböztethetünk meg. Ezek közül az aprotikusnak van a legnagyobb jelentősége,

hiszen ebben az esetben az elektrolit és az anód között egy instant gát alakul ki, ami megóvjja az anódot a redox reakciótól a töltési és lemerítés folyamatokban.

6. ábra: A Li-levegő akkumulátorok sematikus rajza



Forrás: KIM, T., SONG, W., SON, D. Y., ONO, L. K. & QI, Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. Journal of Materials Chemistry A 7, 2942–2964 (2019).

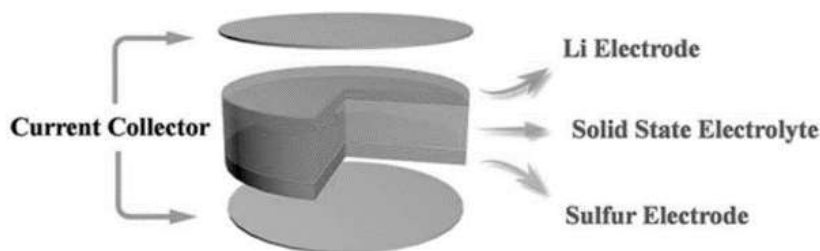
Az oxigén elektródhoz is kapcsolódnak kardinális elvárások. Az elektródnak nagy ionos és elektromos vezetőképességgel, elektrokémiai stabilitással, gyors oxigén-diffuzivitással kell rendelkeznie, emellett pórusos szerkezet szükséges a lemerítéskor keletkező melléktermék, a Li₂O₂ tárolására, mindemellett pedig nagy aktivitása kell, hogy legyen a redukciós folyamatokban. Nagyon sokféle szén típusú elektródkonfiguráció létezik, mint például *carbon black*, szén-rost, szén nanocsövek, rGO és grafén-alapú anyagok. Napjainkban a nem szén alapú elektródok is napvilágot láttak ehhez a technológiához kapcsolódóan úgy, mint arany, nem pórusos arany, titán-karbid, titán-oxid, ruténium, ruténium-oxid, molibdén-szulfid, molibdén karbid és cobalt-oxid [KIM, 2015]. Ezek a fémek és fém-oxidok kiváló stabilitást mutatnak amellett, hogy kismértékben redukálják csak az oxigént.

Ugyancsak a csúcstechnológia csoportjába tartoznak a szerves alapú elektródot tartalmazó akkumulátorok. Szerves anyagok felhasználása a lítium akkumulátorok elektródjaként már évtizedek óta prezentált ötlet volt, azonban azóta kevesebb figyelem hárul rájuk [LEE, 2018]. Ez az elektród típus jó fenntarthatóságot, kielégítő környezetvédelmi szempontokat, alapanyagválasztás terén magasfokú rugalmasságot és kiindulási anyag terén bősége erőforrásokat mutat. Rengeteg féle szerves anyagot megvizsgáltak az elmúlt évtizedekben, mint például organoszulfurátokat, karbonil komponenseket, *radikális* szerves anyagokat és imin-csoportokat tartalmazó vegyületeket. Jelenleg a karbonil-csoportot tartalmazó molekulákat övezi a legnagyobb figyelem, mivel redox-aktivitásuk és redox potenciáljuk magas, valamint nagy mennyiségben rendelkezésre állnak. Sok figyelemreméltó és ígéretes kísérlet látott napvilágot a témában, azonban jónéhány hátrányuk tapasztalható, csakúgy, mint alacsony energiasűrűségük, gyenge vezetőképességük, gyenge reakciókinetikai adottságaik és az elektrolitban való oldhatóságuk nagy mértéke. Általános megoldás az ezen problémákon való felülkerekedésre, hogy valamilyen vezető komponens adnak a rendszerhez (pl szenet) vagy módosítják a szerkezeti anyagot vezetővel (szén nanocsövek, grafén).

A szilárd fázisú akkumulátorok fő komponense a szilárd elektród. Három nagy fő csoportra oszthatóak: szervetlen szilárd elektrolitok, szilárd polimer elektrolitok és vékony-

film szilárd elektrolitok. Garnet (pl. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), NASICON (pl. $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (LZP)), szulfid (Li_2S – SiS_2 -alapú vagy Li_2S – P_2S_5 -alapú) és perovszkit-szerkezetűek ($\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$) a legszélesebb körben tanulmányozott alapanyagok. Közülük is az oxid típusú anyagok (garnets, NASICON és perovszkit) azok, amelyek a legnagyobb figyelmet kapnak köszönhetően a nagy kémiai stabilitásuknak, kiváló mechanikai tulajdonságaiknak, biztonságosságuknak és meglehetősen kielégítő vezetőképességüknek. Jó tulajdonságaik ellenére a rugalmatlanságuk és a drága termelési méretnövelésük beárnyékolta az elterjedésük sikerét.

7. ábra: Szulfid típusú szilárd elektrolitot tartalmazó cella



Forrás: KIM, T., SONG, W., SON, D. Y., ONO, L. K. & QI, Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. Journal of Materials Chemistry A 7, 2942–2964 (2019).

Ezek mellett a szulfid típusú szilárd elektrolitok (7. ábra) rugalmasak és jó vezetőképességgel rendelkeznek, azonban ennek az kialakításnak a hátránya az, hogy alacsony az oxidációs stabilitása és nem túlságosan kompatibilis az elektród anyagokkal, ezen felül pedig nedvesedés esetén csökken a stabilitása és H_2S képződés keletkezhet. A szilárd polimer elektrolitoknak (SPE) általában polietilén-oxidokat, poliakrilonitrilt, polivinilidén-fluoridot és polimetil-metakrilátot alkalmaztak. Nagy reménységnek számítottak azok a polietilén-oxidok, melyek lítium-sókat tartalmaztak, hiszen nem toxikusak, olcsók és nagy a kémiai stabilitásuk. A polimereket tartalmazó szilárd elektrolit rendszerek előnyösek abból a szempontból, hogy jó a rugalmasságuk, nagy a stabilitásuk kevés lítium tartalommal és kicsi a nyírési modulusuk, de egyúttal alacsony a termikus stabilitásuk, az ionos vezetőségük és az oxidációs potenciáljuk, mely hátrányokkal mindenképp meg kellene küzdenie ahhoz a kutatóknak, hogy igazán jól alkalmazhatóvá válhassanak a jövőben. A vékony film szilárd elektródok szintén nagy figyelmet kaptak, hiszen nagyobb energiasűrűségű termék előállítására érhető el az ő fejlesztésükkel. Emellett nagy a rugalmasságuk és kompaktabbak, mint a hagyományos cellák. Ezeket a típusú akkumulátorokat az 1980-as évek elején mutatták be először a $\text{Li}/\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4/\text{TiS}_2$ kompozit alkalmazásával [Kanehori, 1983].

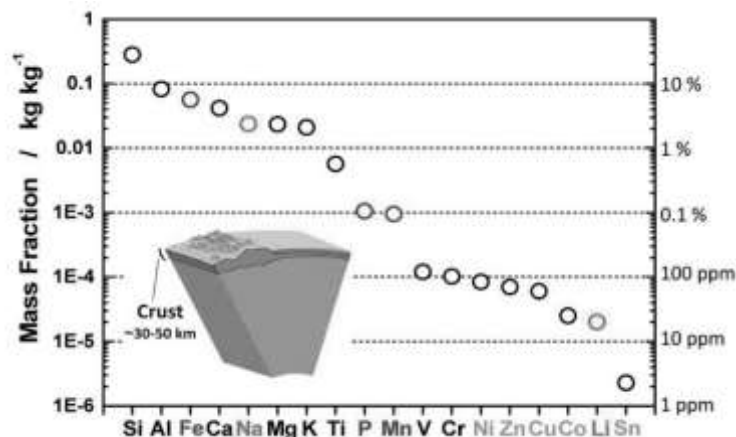
Lítium-szén-dioxid akkumulátorok az elmúlt években előző társaihoz hasonlóan nagy érdeklődést váltottak ki az akkumulátorfejlesztők közösségében. Ez a technológia azon alapul, hogy a szén-dioxid megkötése elektromos energia tárolásával párosul [KIM, 2015]. Egy közeli kutatás bebizonyította, hogy a lítium/szén-dioxid – oxigén rendszert alkalmazó akkumulátorok nagy irreverzibilis lemerítési kapacitást eredményeztek, még hozzá háromszor akkora, mint a lítium-levegő akkumulátorok. Később már kidolgozták ennek a reverzibilis változatát DMSO alkalmazásával, ami lítium-karbonát megfordítható képződését eredményezte. Ezen kívül megemlítendő, hogy a O_2 – CO_2 -t alkalmazó technológiák mellett megjelentek tisztán CO_2 -t, mint munkaelektrodát alkalmazó eljárások is [Wang, 2019] [Xu, 2020]. A lítium- CO_2 alapú elektrokémiai cellák kulcsfontosságú komponense a lítium-

karbonát, amely meghatározza, hogy az akkumulátorban lejátszódó folyamat megfordítható lesz-e, tehát az akkumulátor egyáltalán tud-e akkumulátorként működni. A Li_2CO_3 azonban szigetelő, és magas túlfeszültség kell ahhoz, hogy oxidálódhasson töltés közben. Erre a problémára is érkeznek innovatív megoldások, például ruténium katalizátor alkalmazásával. A lítium-szén-dioxid akkumulátorok mindenképpen egy nagyon ígéretes jövővel kecsegtető megoldásnak számítanak, hiszen egyszerre enyhíti a környezetvédelmi és energetikai problémákat. Emellett azonban a magas túlfeszültség igény és alacsony vezetési tulajdonságai miatt még sok kérdés megoldásra vár, amíg a gyakorlatba is helyezhető lesz a technológia.

2.2 Új típusú elektrokémiai cellák

Habár látjuk a lítium alapú akkumulátorok nagy előnyeit, és tudjuk, hogy olyan nagy, robusztus energiatárolási és -termelési eljárásról beszélhetünk, mely tényleges gyakorlati jelentőséggel bír, valamint a lítium alapú akkumulátorok fejlesztési irányainál láthattuk, hogy nehéz jobbat, jobban működőbbet, előnyösebb tulajdonságokkal rendelkező alternatívát találni. A lítium, mint alapanyag azonban sajnos rendelkezik olyan tulajdonságokkal, ami miatt érdemes alternatív akkumulátor alapanyag után néznie a kutatóknak. Elsősorban az a nagy kihívás a lítiummal, mint alapanyaggal (*elemmel*) hogy alacsony a relatív előfordulása a földkéregben, csupán 20 mg/kg, ahogy ez a 8. ábrán is látszik. Ezen kívül a nagy lítium lelőhelyek javarészt Dél-Afrikában, Chilében és Ausztráliában találhatók, ami forrásfüggőséget, ellátási bizonytalanságot és instabil árkörnyezetet a gyártók számára. Pontosan emiatt meg is tört a bizalom az akkumulátor-alapú technológiák irányába az elmúlt években, pedig jelenleg nagy léptékben csak a tömegközlekedés számít a lítium megbízható jelenlétére a piacon. Mindemellert a lítium gazdaságos újrahasznosítása megoldatlan probléma marad sajnos. Továbbá a lítium hasonló léptékben történő felhasználása tovább csökkenti a rendelkezésre álló természeti erőforrást, ami további kérdéseket vet fel a témában [Gür, 2018].

8. ábra: A különböző elektropozitív fémek előfordulása a földkéregben

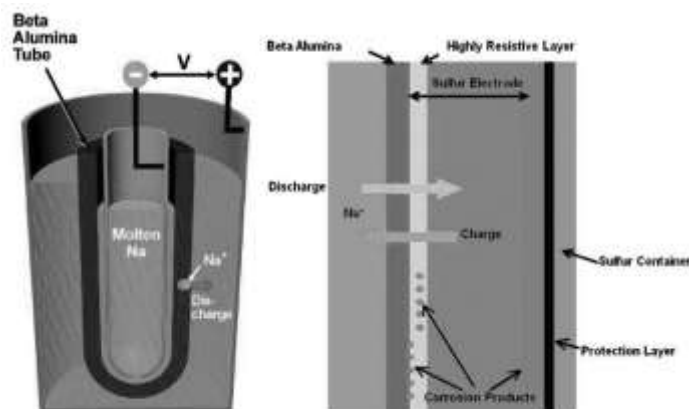


Forrás: GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy and Environmental Science* 11, 2696–2767 (2018).

Mindezzel ellentétben a többi *elektropozitív* fém, a 8. ábra tanúsága szerint, jobb mértékben előfordulnak a földkéregben és ezenkívül területileg is egyenletesen oszlanak meg a világon. A nátrium mindazonáltal az ötödik leggyakrabban előforduló elem a világon, ezenkívül pedig az óceánok is majd' végtelen erőforrást képeznek ezekből az elemekből. Tehát a nátrium, kálium, kalcium és magnézium alapú energiatároló és -termelő technológiák hatékony és alacsony költségű alternatívát képeznek a lítiummal működő, jelenlegi megoldásokkal szemben. Tehát annak ellenére, hogy a lítium elméleti kapacitása messze jobb, mint a többi elemé, a nátrium, kálium, kalcium és magnézium széleskörű előfordulása és olcsó előállításuk mégis felkeltette a figyelmet az elmúlt években [Gür, 2018]. A következőkben tehát ilyen típusú konstrukciókkal fogom folytatni a jövő akkumulátorainak bemutatását.

A nátrium-alapú cellák iránti érdeklődés már a '70-es évek óta jelen volt a tudományos közéletben, hiszen olcsó és életképes alternatívának tűnt az akkori lítium alapú tervek mellett, majdnem ugyanakkora energiabefektetés történet a nátrium alapú cellákba is, azonban a folyamat sokkal lassabb volt. A nátrium akkumulátorokban sajnos nem alkalmazható ugyanaz a puha grafit anódként, mint a Li-alapúakban, mert a nátriummal semmilyen vagy csak nagyon csekély elektromos aktivitást mutat. Ez az egyik fő akadálya volt a fejlesztéseknek. 2000 környékén lett meg az első nagyobb áttörés, amikor glükóz pirolízisével készített kemény szén anódot alkalmaztak a nátrium „tárolására”, ez az elrendezés pedig reverzibilis és lítium cellákhoz hasonló kapacitással rendelkezett. Több sikeres és sikertelen próbálkozás után a legnagyobb eredményeket a Na-S típusú cellákkal tudták elérni [Gür, 2018]. Ezen cella aktív anyagai olcsók, könnyen hozzáférhetőek és készen rendelkezésre állnak. Ezen felül a nátrium-kén rendszer magas cellapotenciállal rendelkezik (2,1 V) emellett magas az elméleti energiasűrűsége, energiahatékonysága, de ami a legfigyelemreméltóbb, az a nagy ciklikus teherbírása, ami csaknem 1000. Ezek a remek tulajdonságok egyértelműen ráirányították a figyelmet erre a technológiára. A technológia sematikus rajza a 9. ábrán látható. Japánban már sok helyen sikerrel alkalmazzák a technológiát többszáz MW-os léptékben csúcskiegészítő célra a közműszolgáltatók. Ahogy azt már a korábbi kéntartalmú technológiáknál említettem, itt is probléma a poliszulfid származékok oldhatósága az elektrolitban, amely egy sor probléma gyökere lehet.

9. ábra: A Na-S cella sematikus rajza



Forrás: GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. Energy and Environmental Science 11, 2696–2767 (2018).

A nátrium alapú technológiák utáni különösebb érdeklődés akkor indult meg, amikor a Na- β -aluminátok ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, or $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), és azok előnyös vezetési képességeik felfedezésre kerültek. A 9. ábra a Na-S cella tubuláris elrendezését és működési elvét mutatja. Az átlagos működési hőmérsékleten, 300-350 °C-on a nátrium anód és a kén katód is olvadékos állapotban van jelen. Általánosan a Na- β -aluminát számára átjárhatatlan elektrolit membrán tárolja az olvadt nátriumot, és tartja távol az olvadt kéntől. A nátrium-kén olvadékos állapotú akkumulátorok annak ellenére, hogy a piacon elérhetőek, és olyan előnyös tulajdonságaik vannak, mint a bőségesen rendelkezésre álló alapanyag, a nem toxicitás, a környezet számára nem káros anyagokat tartalmaznak, kis működtetési költség, ciklikus rugalmasság, hosszú élettartam, nagy tárolási kapacitás és hatékonyság, rendelkeznek néhány technikai kihívással. Első ilyen kihívás a korrózió és a gőzvesztés. Magas működési hőmérsékletük miatt a nagyon reaktív olvadékos állapotú komponensek komoly technikai kihívást jelentenek, hiszen a nátrium és kén származékok különösen is korrozívak ilyen hőmérsékleten. Emiatt nagyon drága anyagokat kell használni ahhoz, hogy megfelelően tárolhassuk ezeket a korrozív komponenseket.

Az átfolyós akkumulátorok technológiája egy igen ígéretes elgondolás az elektromos energia hosszútávú tárolása szempontjából, hiszen könnyen méretnövelhető, gyors reagálásúak magas az energiasűrűségük, ami könnyen tudja balanszírozni az input feszültség ingadozását és hosszú az élettartamuk a lemerítési-feltöltési ciklusokat tekintve. Vitathatóan ugyan, de nagy előnye az átfolyós akkumulátoroknak, hogy el tudják választani a névleges teljesítményt az energiatároló kapacitástól, amelyre a hagyományos energiatároló cellák nem voltak képesek. Ez az előny nagy szabadságot és rugalmasságot ad a különböző átfolyós akkumulátor technológiák tervezésekor.

10. ábra: A különböző akkumulátortípusok összehasonlítása

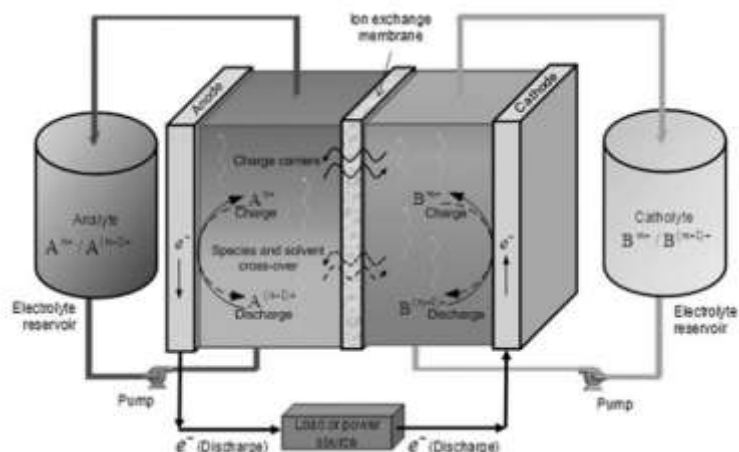
technology	typical power (MW)	discharge time	storage capacity cost (\$/kWh)	life time (cycle/years)	efficiency (%)	drawbacks
supercapacitors	0.25	<1 min	500–3000	500000/20	>90	explosion hazard, low energy density, cost
regenerative fuel cells with hydrogen storage	10 ^a	>5 h		13	40–50	low-density storage, high cost, safety
lead-acid batteries	0.5–20	3–5 h	65–120	1000–1200/3–4	70–80	low energy density, short lifetime, temperature sensitive
Li-ion batteries		1–5 h	400–600	750–3000/6–8	80–90	cost, safety, short lifetime, self-discharge, temperature sensitive
NAS battery	0.25–1	6–8 h	360–500	2500–4500/6–12	87	cost, high-temperature operation, safety
flow battery (VRB)	0.5–12	10 h	150–2500	500–2000/10	70	low energy density

^aProjected.

Forrás: SOLOVEICHIK, G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends. Chemical Reviews 115, 11533–11558 (2015).

A 10. ábra bemutatja a különböző, előzőekben felsorolt és hagyományos technológiák előnyeit és hátrányait egymáshoz viszonyítva. Az ábrán látható, hogy ez az akkumulátortípus rendelkezik a legnagyobb lemerítési idővel és az egyik leghosszabb élettartammal. Egyúttal azonban a magas ára, alacsonyabb hatásfoka, magas hőmérsékletű üzemelési környezete és alacsony energiasűrűsége van, amely tulajdonságok hátrányt jelentenek az alkalmazás terén. Az átfolyós redox elektrokémiai cellákban (RFBs) legalább egy elektród egy elektroaktív anyag oldatát tartalmazza, és energia akkor generálódik vagy tárolódik, amikor az oldat átáramlik a cella anódján vagy katódján. Az anód és a katód egymástól egy ioncserélő vagy mikropórusos membránnal van elválasztva, amikor az elektrolit átfolyik rajta, akkor redox reakciót generál az anód és katód között. Ezt mutatja a 11. ábra.

11. ábra: Az átfolyásos akkumulátorok sematikus rajza



Forrás: SOLOVEICHIK, G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends. Chemical Reviews 115, 11533–11558 (2015).

Ha néhány ilyen cellát párhuzamosan vagy sorba kapcsolunk, akkor működhetnek csoportosan is. Az elektrolitok különálló tartályokban vannak tárolva, és onnan szállítja át az akkumulátorba azt egy pumpa vagy bizonyos esetekben a gravitáció. Az átfolyásos akkumulátorok nagy előnye, hogy elválasztva vannak a résztvevő komponensek, a leadott áram mennyiségét jól lehet szabályozni vele az áramlási sebesség függvényében, és gyorsan, mechanikusan lehet tölteni.

Az átfolyásos akkumulátorok legfőbb forradalmi újítása az, hogy el lehet különíteni a teljesítményt és az energiát. A teljesítményt az akkumulátorok kontrollálják a, az energiát a tartályokban lévő elektrolit. Így megnövelt kontrollt bírnak az energiátároló rendszer felett, amivel megnövelhetjük a tárolókapacitást. Ezzel pedig azt lehet elérni, hogy a megújuló energiaforrásokból származó nem állandó intenzitású áramot gazdaságosan tárolhassuk, így meg tud birkózni a felhasználói fluktuációval, röviden: össze tudjuk kötni a feleslegesen termelt (éjszaka termelt szélenergia) áramot a lakossági felhasználással. Jelenleg azonban a magas telepítési és fenntartási költségek miatt még nem terjedt el ez a technológia [Weber, 2011].

3. Befejezés, összegzés

Az előbbieken kisebb összefoglalást tettem tehát arról, hogy milyen jelenleg is fejlesztés alatt álló technológiák vannak arra irányulón, hogy a most használatban lévő lítium-ion alapú elektrokémiai cellákat felválthassuk. Ezeket a technológiákat két nagy csoportban vizsgáltam meg: a lítium és nem lítium alapú technológiák szerint különítettem el a csoportokat. A lítium alapú technológiák fejlesztésében a mostani akkumulátorok nemkívánatos tulajdonságainak kijavítása a fő cél (energiasűrűség-, kapacitásnövelés stb.). A nem lítium alapú technológiáknál a lítium nem kívánatos tulajdonságait próbálják kiváltani (drága, nem egyenletes és kifogyóban lévő erőforrás) vagy olyan új konstrukciókat fejlesztenek, melyek képesek választ adni a legnagyobb energiátárolási kihívásokra (gazdaságos és fluktuációkra reagálóképes tárolása az elektromos energiának).

Irodalomjegyzék

- ABRAHAM, K. M. & JIANG, Z. ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium / Oxygen Battery. *Journal of The Electrochemical Society* 143, 1–5 (1996).
- BARNHART, C. J. & BENSON, S. M. On the importance of reducing the energetic and material demands of electrical energy storage. *Energy and Environmental Science* 6, 1083–1092 (2013).
- GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy and Environmental Science* 11, 2696–2767 (2018).
- KANEHORI K *et al* Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. 0, 240 (1983).
- KIM, T., SONG, W., SON, D. Y., ONO, L. K. & QI, Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A* 7, 2942–2964 (2019).
- LEE, S. *et al*. Recent Progress in Organic Electrodes for Li and Na Rechargeable Batteries. *Advanced Materials* 30, 1–45 (2018).
- LIU, C., LI, F., LAI-PENG, M. & CHENG, H. M. Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials* 22, 28–62 (2010).
- LIU, W. ET AL. Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie - International Edition* 54, 4440–4457 (2015).
- MUENCH, S. ET AL. Polymer-Based Organic Batteries. *Chemical Reviews* 116, 9438–9484 (2016).
- SOLOVEICHIK, G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends. *Chemical Reviews* 115, 11533–11558 (2015).
- WANG, R. *et al*. Safety-reinforced rechargeable Li-CO₂ battery based on a composite solid state electrolyte. *Nano Research* 12, 2543–2548 (2019).
- WEBER, A. Z. *et al*. Redox flow batteries: A review. *Journal of Applied Electrochemistry* 41, 1137–1164 (2011).
- WHITTINGHAM, M. S. Materials challenges facing electrical energy storage. *MRS Bulletin* 33, 411–419 (2008).
- XU, Y. H., ZHAO, S. X., DENG, Y. F., DENG, H. & NAN, C. W. Improved electrochemical performance of 5 V spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ microspheres by F-doping and Li₄SiO₄ coating. *Journal of Materiomics* 2, 265–272 (2016).
- YU, X. & MANTHIRAM, A. Recent Advances in Lithium–Carbon Dioxide Batteries. *Small Structures* 1, 2000027 (2020).

III. Bölcsészettudományok
