

Csikósné Pap Andrea Edit: Az akkumulátorok rövid története

Óbudai Egyetem, Kandó Kálmán Villamosmérnöki Kar

Absztrakt: Mindennapjaink nélkülözhetetlen és észrevétlen kelléke, segítője az akkumulátor. Nagyon sok eszközben és szinte minden területen használjuk, így aztán igen sok fajtája létezik ezeknek eszközöknek. Az elektronika robbanásszerű fejlődése igen nagy hatással volt fejlődésükre. Rendkívül sok villamosmérnöki konstrukció alkalmazza őket kis méretű, mobil energiaforrásokként pl. beágyazott rendszerekben, IoT megoldásokban is. Mivel a tudományterületek egyre inkább átfedésbe, szimbiózisba kerülnek egymással, ebben a cikkben egy rövid áttekintést olvashatnak evolúciójuk, csoportosításuk és alapvető működési elvük szerint.

Bevezetés

Egy iraki, Bagdad közeli ásatáson, az 1900-as évek elején feltárt sírban fellelt emlékek között találtak egy olyan agyag edényt, melynek zárt, felső részéből egy rézlemezről készült, hengeres csővel körülvett vasrúd emelkedett ki. Mivel nagyon hasonlított szerkezete és anyaga miatt a ma ismert elemre, ezért tesztelési céllal, elektrolittal feltöltötték az edényt. Nagyjából 2 V potenciálkülönbséget mértek a vas és a réz alkatrészek között. Egyesek, ezeket a tárgyi emlékeket tartják az első, s így közel 2000 éves, „Parthian akkumulátoroknak”. Akár helyes ez az izgalmas feltételezés, akár nem, az bizonyos, hogy az első akkumulátorok az 1700-as években jelentek meg. Viszonylag sok írásos dokumentum is olvasható a korai kísérletekről is, és ezek alapján elmondható, hogy abban megegyeznek utódaikkal ezek a berendezések, hogy kémiai energiából állítanak elő elektromos energiát és egyenfeszültség tárolására alkalmasak. Utóbbi tulajdonságaik miatt a jármű- és energiaipari alkalmazások, technikai megvalósítások is alkalmazzák, igyekezve ezzel az úgynevezett zöld energia irányába eltolni az energia-mérleget.

Röviden az elektrokémiáról

Az akkumulátorok alapvetően tartós elektromos áramot biztosító berendezések. Ezekben kémiai-, mozgási-, vagy fényenergia energia átalakítása zajlik elektromos energiává. Ezen megoldások, egyszerű berendezések, lehetnek egyszer használhatóak, azaz primer akkumulátorok, vagy többször használhatóak, azaz szekunder akkumulátorok. Az alapvető különbség a két csoport között az, hogy a bennük lezajló, energiát szolgáltató folyamat megfordíthatók, azaz, reverzibilisek-e. Az a kémiai reakció, ami az energiaszolgáltatásra képes, elektrokémiai reakció [1].

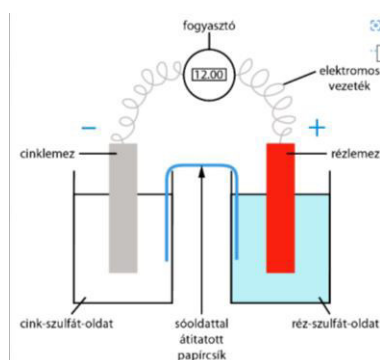
Az elektrokémiai folyamatok heterogén redoxireakciók, amelyekben az oxidáció és a redukció mindig a folyékony és a szilárd halmazállapotú anyag érintkezési, más szóval határfelületén megy végbe, térben egymástól elkülönítve, miközben elektromos energia szolgáltatása vagy felhasználása történik.

Az elektrokémia a kémiai és elektromos energia kölcsönös átalakulásával foglalkozik, azokat a folyamatokat és jelenségeket tárgyalja, amelyek az ionos rendszerekben, valamint az ionos rendszer - fém (fémes vezető) illetve félvezető határán (elektrodokon) lépnek fel. Az elektrokémiai reakciók, a hasonlóság ellenére sem azonosak a kémiai redoxireakciókkal.

Az elektrokémiai rendszer részei a következők;

- Elektrolit: szabadon mozgó elektronokat tartalmazó oldat vagy olvadék, amely vezeti az áramot.
- Elektród: az elektrolitoldattal közvetlenül érintkező fémes vezető.
- Fémes vezető: fémhuzal, amely összeköti az elektródokat, biztosítja az elektronok áramlását az elektródok között.

Az elektród lehet a fém és a fém ionjait tartalmazó oldat, amelybe a fém belemerül (fém elektród). De lehet hidrogén-tartalmú (pl. sósav) oldat is és a belemerülő indifferens (pl. platina) fémen adszorbeált hidrogéngáz (hidrogén-gázelektrod). Általánosan, az elektród egy elem redukált és oxidált alakját tartalmazó rendszer, mely oldatot és a vele érintkező, fémes vezetőben folytatódó fázist tartalmaz (1. ábra).



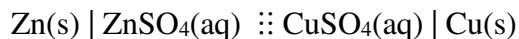
1. ábra: Elektronkémiai cella vázlata.

A galvánelemek pedig olyan berendezések, amelyekben a kémiai reakció elektromos áramot termel irreverzibilis módon, azaz primer akkumulátorok. Az egyik legegyszerűbb, laboratóriumban könnyen összeállítható elem névadója J. F. Daniell angol kémikus (1790–1845). Ebben az egyszerű rendszerben a fémlemezek saját ionjaikat tartalmazó oldatba merülnek. Hasonlóan, a galvánelemekben is, a két elektród két különböző, saját elektrolitjába merülő fém vagy fémes vezető, melyet fémes vezető köt össze. Ezeket a diafragma választja el, így az elektródok elektrolitjai érintkeznek egymással, de keveredésüket megakadályozza, az ionok mozgását az elektrolitok között megengedi.

Általánosan az elektród lehet a fém és a fém ionjait tartalmazó oldat, amelybe a fém belemerül (fém elektród). De lehet hidrogén-tartalmú (pl. sósav) oldat is és a belemerülő indifferens (pl. platina) fémen adszorbeált hidrogéngáz (hidrogén-gázelektrod).

Általánosan, az elektród egy elem redukált és oxidált alakját tartalmazó rendszer, mely oldatot és a vele érintkező, fémes vezetőben folytatódó fázist tartalmaz.

Egy ilyen rendszer energiatermelési folyamatát röviden a celladiagrammal tudjuk jellemezni. Ebben a felírási módban balról jobbra szerepel az anód, majd a katód:



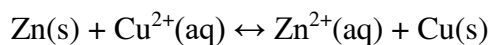
ahol $\mid$: fázishatár

$\parallel$: elegyedő folyadékok csatlakozása

(s): szilárd fázis

(aq): vízben oldott só

Maga a kémiai egyenlet a következő:



A mérhető cellafeszültség, azaz a cellapotenciál: $E = E_{jobb} - E_{bal} = E_{katód} - E_{anód}$

Az elektródokon lejátszódó, úgynevezett félreakciók, a töltésátmenettel járó folyamatok:

Cinkelektrod: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxidáció)

Rézelektrod: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (redukció)

Ezek alapján, a cellafeszültség a galváncella elektromotoros ereje, E_{MF} , ami akkor lenne mérhető, amikor a cella mérőáramkörében nem folyik áram. Ekkor a félcellák töltésátviteli folyamatai és a fázisokon belül lejátszódó kémiai folyamatok egyensúlyban vannak.

Terhelő ellenállás, fogyasztó áramkörbe kapcsolásával a galváncella kisül, 90%-os hatékonyságú működéssel táplálva a fogyasztót.

Működő elektrokémiai reaktorban: $E = |E_{jobb} - E_{bal}| + IR_c$

ahol R_c a cella belső ellenállása, I a cellán átfolyó áram, és IR_c negatív előjelű.

A galvánelem addig tud munkát végezni, amíg távol van az egyensúlytól. Ekkor áramot termel, miközben igyekszik az egyensúlyi helyzetébe visszakerülni. Ennek során a (tehetetlen) feszültsége egyre kisebb lesz, ez az úgynevezett kapcsolófeszültség. Amint a benne lejátszódó reakció eléri az egyensúlyi helyzetet, nem szolgáltat tovább áramot, azaz kimerül az elem. Amikor ez a folyamat megfordítható, reverzibilis, akkor beszélünk szekunder akkumulátorról.

Jó közelítéssel megfordíthatóan működő galváncellák, amelyekben kimerülés, azaz a hatóanyagok részbeni elhasználódása után, ellentétes irányú áram átvezetésével visszaállítható az eredeti állapot, és ez a folyamat nagyon sokszor megismételhető. Az akkumulátor töltésekor annak negatív elektródjában redukció (ez lesz a katód), pozitív elektródjában oxidáció (ez lesz az anód) megy végbe.

Fontos, hogy az áramtermelés és az eredeti állapot visszaállítása (a kisütés és töltés) minél jobban közelítse meg a termodinamikai értelemben vett reverzibilitást.

Az akkumulátorok jellemző fizikai paraméterek

Fontos az akkumulátorok egyedi jellemzése, de az összehasonlíthatóság szempontjából is, hogy azonos körülmények között megállapított, azaz mért paraméterekkel jellemezzük. Ezek az alábbiak:

- Az aktív anyag kihasználási tényezője.
- Töltéskapacitás (amit a cella adott, végső elektromos potenciálkülönbségéig történő kisütéséig, meghatározott feltételek mellett át tud adni)
- Töltéssűrűség (Ah/m^3), specifikus töltés (Ah/kg)
- Energiakapacitás
- Energiasűrűség (Wh/m^3), specifikus energia (Wh/kg)
- Töltéshatásfok
- Energiahatásfok

- Ciklusszám
- Memóriaeffektus

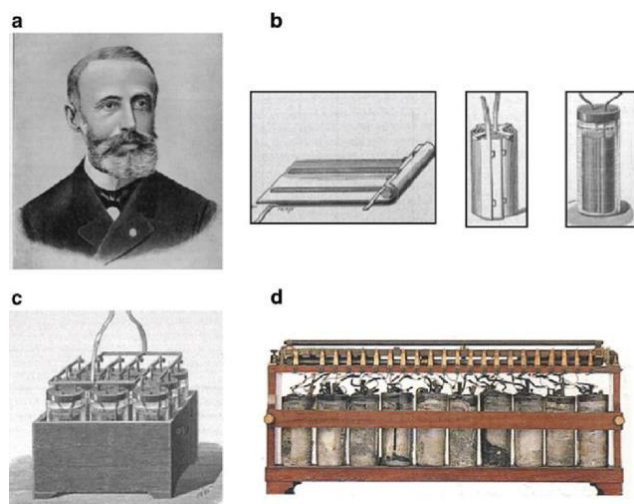
Kihasználási tényező: egy adott időszakban ténylegesen megtermelt, és az elméletileg maximálisan megtermelhető energia hányadosa.

Ciklusszám: a töltésből és kisütésből álló ciklusok száma, amelyek után az akkumulátor kapacitása még nem csökken a kapacitás normál értéke alá.

Memóriaeffektus: hiba, amikor egy akkumulátor feszültsége annak ellenére csökken, hogy az akkumulátor eredeti teljesítménye változatlan marad. Ez leginkább akkor fordul elő, amikor a nem teljesen lemerült akkumulátorra töltenek rá. Ez üzemidő csökkenéshez vezethet, ezért érdemes olykor teljesen kisütni az akkumulátort.

A Li-akkumulátorok múltja

A lítium-ion akkumulátor nem az első újratölthető akkumulátor a történelemben. Gaston Planté (1834 - 1889) francia fizikus tekinthető elsőnek a feltalálók sorában, aki 1859-ben megépítette az első ólom- és sósav akkumulátort. Gyakorlatilag napjainkban is ezt a fajta akkumulátort találjuk meg a leggyakrabban járműveinkben.



2. ábra: a Raymond Louis Gaston Planté; b az ólom-sav-cella korszakalkotó tervéről készült eredeti rajz; c egy kilenc ilyen cellából álló akkumulátor; d egy korai Planté-cellás akkumulátor [2].

Planté tulajdonképpen egy ólomlemeztekert fel, amelyet kénsavba merített. Ebben az elrendezésben a katód ólom-dioxid volt. Az anódot és a katódot gumiréteg választotta el egymástól (2. ábra).

A következő feltaláló, akit érdemes megemlíteni, Ernst Waldemar Jungner. Ő 1899-ben ezüst-kadmium akkumulátort épített.

Később, Thomas Edison, 1910-ben találta fel a nikkel-vas akkumulátort. Ami már hihetetlenül hosszú élettartamú volt. A több mint 30 éves üzemidő is gyakori, de akár a 40 év is lehetséges, ráadásul szélsőséges hőmérsékleteket is kibír ez a fajta akkumulátor. Akár 80%-ban lemeríthető, és még mindig nem bomlik le katasztrofálisan, valamint jól tűri a túltöltést. Ráadásul akkor teljesít a legjobban, ha gyorsan töltődik, így ideális napelemes alkalmazásokhoz, mint energiátároló egység.

Georg Neumann 1947-ben kitalálta, hogyan lehet a nikkel-kadmium akkumulátorokat gázzáróan lezárni, ami igen fontos áttörés volt.

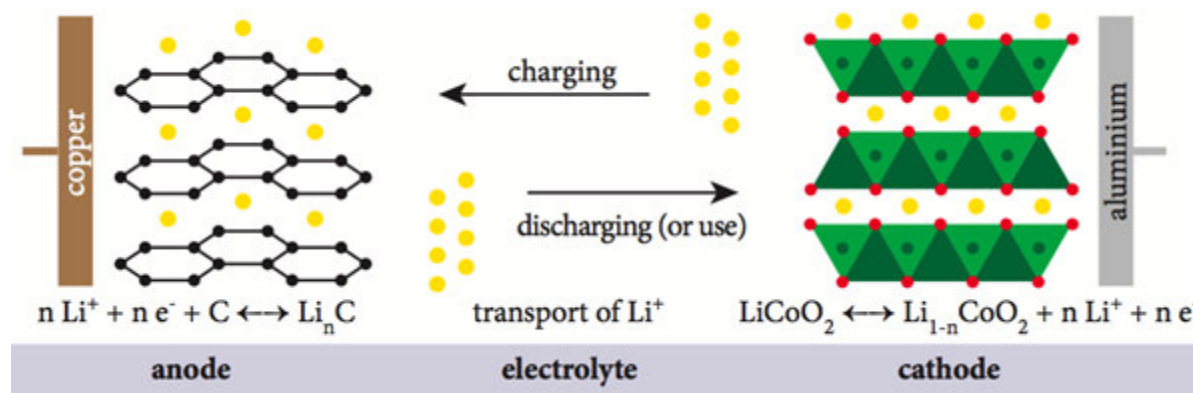
1967-ben a Battelle-Geneva Kutatóközpont megkezdte a nikkel-fémhidrid (NiMH) akkumulátor kutatását. Ez az akkumulátor a NiCd-akkumulátorok kapacitásának többszörösét biztosította, és az energiasűrűsége is nagyobb volt. A NiMH-akkumulátorokat a korai elektromos járművekben, köztük mindenféle hibrid járműben általánosan használták. 2020 után a piac szinte minden szegletében a Li-ion akkumulátorok váltották fel őket.

1970-ben M. Stanley Whittingham kifejlesztett egy interkalációs koncepciót egy új titán-diszulfid katódot, amit a Li-ion akkumulátorban alkalmazott. Ezt a munkát 1980-ban John Goodenough folytatta, de Rachid Yazami volt az, akinek sikerült megfelelő grafit anódot gyártania a Li-ion akkumulátorokhoz. Koichi Mizushima munkája pedig már a lítium-kobalt-oxid (LiCoO₂) akkumulátor megalkotásához kapcsolódik.

Végül a SONY volt az a cég, amelyik képes volt bevezetni a kereskedelmi forgalomban is kapható Li-ion akkumulátorokat, 1991-ben.

A Li-ion akkumulátor működési folyamatainak áttekintése

A lítium-ion akkumulátorok praktikusságuk miatt terjedtek el, hiszen akár többezerszer is újratölthetők. A romlás az élettartam 80%-ánál még mindig jelentéktelen. Az energiasűrűség akár 200 W/kg is lehet. Mindez az akkumulátorban lejátszódó kémiai reakcióknak köszönhető.



3. ábra: Az interkaláció jelensége [3].

A működés alapelve röviden a következő. A cellákban szilárd elektrolitokat találunk, pl. LiClO₄-et tartalmazó poli(etilén-oxid)-ot, vagy valamilyen szerves oldószerben, pl. dietil-karbonátban, etil-karbonátban vagy propilénkarbonátban oldott LiPF₆-ot. A cella egyik elektródja fém lítiumot tartalmaz, a másik pedig valamilyen alkalmasan megválasztott, réteges szerkezetű vegyületet, amely pl. a Li_xMO₂ (M valamilyen fém, pl. Co, Mn).

A rendezett kőso-szerkezetű LiCoO₂-ban váltakozva Co és Li síkok helyezkednek el a szoros illeszkedésű oxid rétegek között. Ezen rétegek közé Li-ionok tudnak beépülni, "beékelődni", illetve a rétegek közül kilépni (3. ábra). Ez az úgynevezett interkaláció jelensége.

A Li-ion akkumulátorok anyagai

A Li-ion akkumulátorokban használt anyagok meghatározóak a feszültség és a kapacitás tekintetében. A kiválasztott ásványi anyagok úgy működnek, hogy az anód elektronokat ad le, a

katód pedig elektronokat vesz fel. Az érték, hogy mennyi elektron mozog eközben, meghatározza az akkumulátorcella feszültségét.

Az elektronokat közvetítő elektrolit természetesen lítium-ion (Li^+). Pontosabban LiPF_6 vagy LiBF_4 karbonátészterekben oldva. Az anód grafit, a katód LiCoO_2 (lítium-kobalt-oxid).

A Li-ion akkumulátoroknak számos típusa létezik. Az egyik az úgynevezett lítium-ion polimer akkumulátor. Ezekben az akkumulátorokban az elektrolitban a szerves oldószert poliakrilonitril vagy polietilén-oxid váltotta fel, lítiumsóként pedig LiCF_3SO_3 -t. (Ezt a fajta akkumulátort elektromos kerékpárok használják.)

Általánosan igaz, hogy mindkét elektród interkalációs vegyületeket tartalmaz. Szokás ezeket Li-ion interkalációs celláknak (elemeknek) is nevezni. Ezekben a Li-ionok beépülnek a szilárd fázisú, réteges szerkezetű elektródanyagba. Az áramforrás negatív elektródja leggyakrabban grafitot tartalmaz, a másik elektród szilárd komponense lehet pl. a már említett LiCoO_2 . Az elektródok között nagy lobbanáspontú ($>100\text{ }^\circ\text{C}$) szerves elektrolit (vagy elektrolitoldat) helyezkedik el. A cella működésekor (töltés vagy kisütés) a lítium-ionok az egyik elektródtól a másik felé mozognak.

Az akkumulátor töltési és kisütési mechanizmusai

A töltés a Li-ionok mozgásából származik. De hol is vannak ezek az ionok a cellában? Amikor a cella teljesen feltöltődik, a katód (negatív töltésű elektród) tele van Li-ionnal. Ha ehhez a cellához terhelést kapcsolunk, (kisülés) a pozitív Li-ionok az elektroliton keresztül a negatív töltésű elektróda, lehetőleg lítium-kobalt-oxid felé lövellnek. Azonban ezek csak a Li atomok. Az elektromosság pedig tudjuk, hogy az elektronokból származik. Az elektronok más útvonalon haladnak. Amikor a Li-ionok a katód felé indulnak, az elektronok a katód felé mozognak és elhagyják a cellát, a terhelés felé, amely bármilyen fogyasztó lehet. A terhelésen keresztül az elektronok elérik az anódot és a grafitszerkezetet, ahol tárolódnak. A grafit kémiai szempontból inaktív.

A cella feltöltéséhez külső energiaforrásra van szükségünk, amely a Li-ionokat az anódra, a grafitrétegbe kényszeríti.

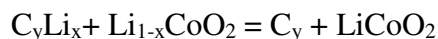
Tipikusan; a cellák optimális feszültsége 3,6 V, az üres celláé 3,0 V, a teljesen feltöltött celláé 4,2 V.

Minden akkumulátornak rendelkeznie kell valamilyen szabályozó áramkörrel, amely megakadályozza a túltöltést, vagy a túlzott kisütést.

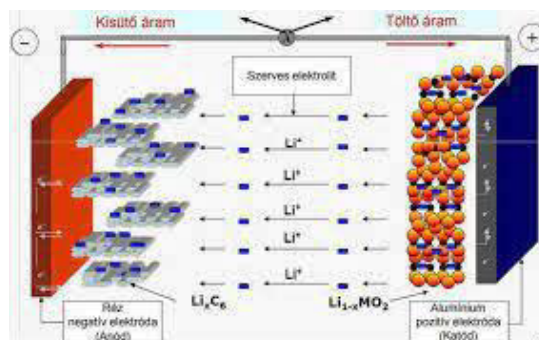
Celladiagramja:



Cellareakció:



$E_{\text{MF}}: \sim 3 - 4 \text{ V}$



4. ábra: Li-ion akkumulátor töltése és kisütése [4]

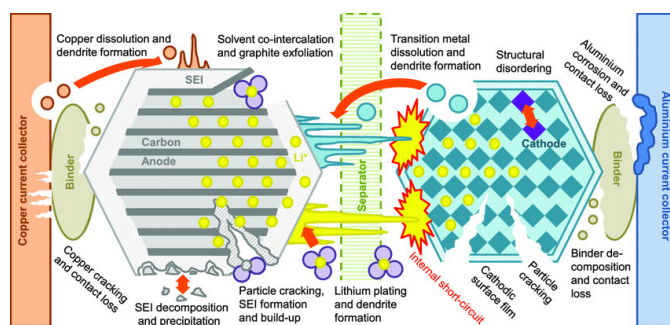
Akkumulátorok degradációja [5]

Interkaláció, kivonás

Az időszakos újratöltési ciklusok rontják a LiCoO_2 szerkezetét. Ez a negatív változás nagyon lassú, de elkerülhetetlen, a mai technológiai lehetőségek, megoldások szintjén. A romlás, azaz degradáció, a Li-ionok cellán belüli mozgása miatt következik be. Ezek az ionok minden ciklusban más-más helyet foglalnak el a katód és az anód anyagában. Amikor az ionok visszahelyeződnek (interkalálódnak) a grafítba vagy a lítium-kobalt-oxidba, ezek a struktúrák egy kicsit megváltoznak. Összehúzódnak, meggúzzadnak, vagy részecskék válnak le róluk.

Szilárd elektrolit határfelület (SEI)

Már az első kisüléskor kialakul, amikor a Li-atomok áthaladnak az elektroliton. Ekkor ugyanis körülbelül 5%-uk az elektrolit és a grafénréteg (katód) közötti határfelületen ragad meg. Ennek a határfelületnek (rétegnek) képletesen két oldala van. Egyrészt hasznos, mert az akkumulátor korai élettartamában megakadályozza az elektronok és az elektrolit közvetlen érintkezését. Így az elektronok nem tudnak reakcióba lépni az elektrolittal és roncsolni azt. Másrészt ez a SEI-réteg idővel egyre vastagabbá válik. Ami azt jelenti, hogy több Li és elektrolit pusztul el. Kevesebb Li pedig kevesebb kapacitást jelent.



5. ábra: Li-ion akkumulátor degradációjának oka [5]

Hőmérséklet

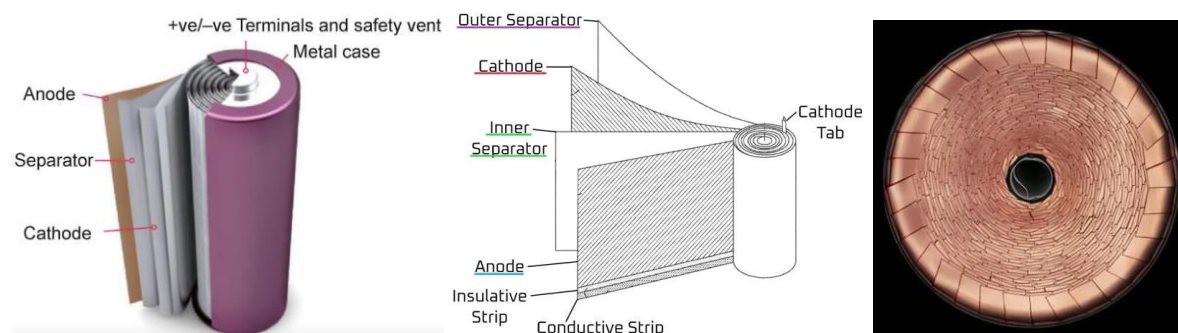
A magas hőmérséklet az ionok gyors mozgását okozza, de ez felgyorsítja a kedvezőtlen kimeneteleket is. A SEI réteg és a belső ellenállás gyorsan növekszik. A túl alacsony hőmérséklet viszont lelassítja az ionszállítást, és így csökkenti a kapacitást.

A Li-ion akkumulátorok jövője

Rendkívül intenzív kutatás-fejlesztés zajlik gyakorlatilag minden Li-ion akkumulátort gyártó és azokat, elsősorban, járművekben alkalmazó vállalatnál. Így csak röviden, a legfontosabbakat megemlítve teszünk kitekintést a jövő lehetőségei felé.

Tabless akkumulátorok (Tesla)

Az áramszedő a fóliához képest hosszirányban helyezkedik el. Előnyök: könnyebb gyártás, kisebb ellenállás, kevesebb hő. [6, 7]



6. ábra: Balra egy hagyományos akkumulátorcella felépítése, középen a Tesla új, úgynevezett tabless Li-ion cellájának szerkezete, jobbra egy felülnézeti fotó a Tesla tabless akkumulátoráról. [7]

Szilárdtest Li-fém akkumulátor

Nincs anód, helyette egy fémkontaktust alkalmaznak, amit egy szilárd kerámia szeparátor választ el a Li-magnézium-kobalt-oxidtól (katód). Előnyei: kisebb térfogat, nagyobb energiasűrűség. [8]



8. ábra: A szilárdtest Li-fém akkumulátor elvi rajza. [8]

LFP (Li-vas-foszfát) akkumulátorok

Előnyök: Nagyobb hőmérséklet-állóság, biztonságosabb, hosszabb tárolás idő használat nélkül, alacsony előállítási költség. [9]

Nátrium-ion akkumulátorok

Előnyök: Nagyobb energiasűrűség, környezetbarát, olcsóbb gyártás. [10]

QILIN akkumulátorok

A Contemporary Amperex Technology Company Limited (CATL) cég, Kína legnagyobb akkumulátorgyártójának innovációja. Kompaktabb, nagyobb hűtőfelületű, nagyobb leadható áramsűrűség, gyorsabban tölthető akkumulátor típus. [11]

Lítium-mangán-vas-foszfát (LMFP) akkumulátorok

Előnyök: alacsony gyártási költség, nem igényel karbantartást, jól tűrik a részleges töltöttségen történő tárolást. [12]

Összefoglalás

A primer és szekunder akkumulátorok története igen régre nyúlik vissza, de dinamikus fejlődésük csak néhány évszázados, a Li-ion akkumulátorok még ennél is fiatalabbak. Mégis, robbanásszerű előretörésük az alternatív energiaforrások sorában látványos, fejlődése még nem torpant meg. Az általuk biztosított energiasűrűség, alkalmazhatósági időtartam, élettartam nagyon kényelmes és jól kezelhető alternatívát kínál pl. a járművek, közlekedés piacán. Ne felejtjük el azonban azt, hogy bár egy elektromos autó zero CO₂ kibocsátással működik, addig az akkumulátorok előállítása komoly energiaráfordítással és közvetlen CO₂ kibocsátással jár. Gondoljunk csak az alapanyagok bányászatára, ami rombolja a környezetet is, a nyersanyagok szállítására és feldolgozására. Ugyan az akkumulátorokat egyre nagyobb mértékben igyekszünk újrahasznosítani, de még így is negatív az energiamérlegünk. [13] Másképpen megfogalmazva, az elektromos autó csak annyira lehet tiszta, mint az a villamosenergia, amellyel az akkumulátorát újra és újra feltöltjük.

Irodalomjegyzék

- [1] Kiss László: Elektrokémia, Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Tankönyvkiadó, Budapest (1985)
- [2] David A. J. Rand: A journey on the electrochemical road to sustainability, Journal of Solid State Electrochemistry, (2011) 15: 1579-1622
- [3] Eddy Brinkman: Electrochemistry behind rechargeable lithium ion batteries, Materials Technology, (31 July 2018)
- [4] Nagy László: Lítium-ion akkumulátorok üzemeltetési kérdései, Magyar Elektrotechnikai Egyesület, www.mee.hu prezentáció (2020)
- [5] C. R. Birkel, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce and D. A. Howey: Degradation diagnostics for lithium ion cells, Journal of Power Sources, (2017) 373-386
- [6] <https://www.youtube.com/watch?v=Rcw3vA0gAMs>
- [7] Steve Arar: Just how much of a „breakthrough” is Tesla’s tabless battery cell? All About Circuits, (7 October 2020) <https://www.allaboutcircuits.com/news/just-how-much-breakthrough-teslas-tabless-battery-cell/>
- [8] <https://www.youtube.com/watch?v=azACL3ILMo8>
- [9] https://www.youtube.com/watch?v=7rZolaga_sE
- [10] <https://www.youtube.com/watch?v=zKkUgb0Aass>
- [11] <https://www.youtube.com/watch?v=VeMjf6H0Pw4>
- [12] <https://cnevpost.com/2022/07/12/catl-said-to-mass-produce-lithium-manganese-iron-phosphate-batteries-within-this-year/>
- [13] Anisits Ferenc, Tóth László: A lítium-akkumulátorok gyártásának és újrahasznosításának CO₂ mérlege, Mezőgazdasági Technika (2017)