

A lítiumion akkumulátor

1. rész

A Li-ion (lítiumion) akkumulátorok fejlesztői célként a hibrid járművekben jelenleg használt NiMH (nikkel-metál-hidrid) akkumulátorok végleges kiváltását, valamint az elektromos járművekben történő átfogó alkalmazását tűzték maguk elé. Ennek érdekében, hogy a kitűzött célokat elérjék, számtalan cella- és rendszerkonstrukciót, valamint anyagpárosítást vizsgáltak és vizsgálnak még napjainkban is, hogy a járműveknél fellépő különleges követelményeknek akkumulátoraik minél jobban megfeleljenek.

A hagyományos ólomakkumulátor használatával a gépkocsikban mindaddig semmi probléma nem volt, míg az elektronika nem „lopakodott” a járművekbe úgy az észlelési (szenzor), mint a végrehajtási (aktor) oldalon. Az egyre nagyobb villamosenergia-igény, a fogyasztók számának szinte megállíthatatlan növekedése arra inspirálta a fejlesztőket, hogy különféle akku-, illetve energiamenedzselő rendszereket hozzanak létre az áramforrás védelme és folyamatos rendelkezésre állása érdekében.

Ma már a hagyományos meghajtású, de egyre újabb kiadású felső- vagy akár középkategóriás autósodák is a villamosenergia-tárolás és -ellátás határain egyensúlyoznak. Amint a hajtásba a villamos oldal is besegít (különféle kiépítésű hibrid autók), vagy azt teljesen átveszi (villamos autó), az ólomakkumu-

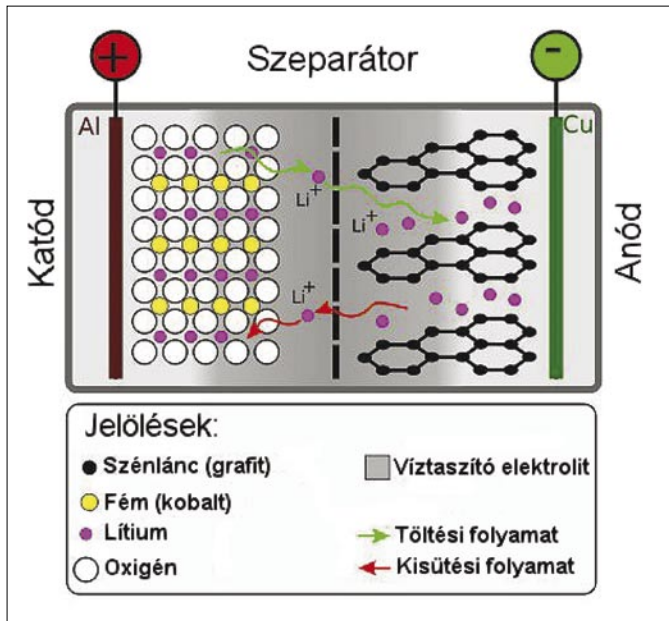
látorra épülő energiarendszer pályafutása végleg befejeződik. Ezt az állítást az említett akku tömegéhez, illetve térfogatához viszonyított energiasűrűségi adatok indokolják, mely viszonyszámok messze elmaradnak a villamos hajtás által támasztott igényektől.

Mielőtt a Li-ion akku működésének és jellemzőinek ismertetését elkezdenénk, érdemes néhány szót szólni a korszerű akkumulátorok néhány típusáról. Leszögezhető, hogy az új típusú akkumulátorok fejlesztése korántsem járműipari alkalmazhatóság érdekében történt, hanem a múlt század '60-70-es éveitől rohamosan terjedő hordozható elektronikus berendezések áramellátását volt hivatott biztosítani. A hordozható berendezések (táskarádió, videokamera, mobiltelefon, digitális fényképezőgép, laptop stb.) mindegyike könnyű (ezért is

alkalmatlan az ólomakku!), néhány százszor vagy ezerszer újratölthető áramforrásokat igényelt, melyek alkalmazása lényegesen gazdaságosabb, mint az egyszer használható elemeké.

Így született meg elsőként a sok jó tulajdonsággal is rendelkező NiCd (nikkel-kadmium) akku, melynek sajnos hátránya a kristályosodási hajlam, a memóriaeffektus és a környezetet erősen szennyező magas kadmiumtartalom. Több évi kísérletezés után, a környezetkímélés jegyében történt fejlesztés eredményeként került forgalomba a NiMH akku, mely a NiCd fő hibáitól mentes volt, sőt energiasűrűség szempontjából is további javulást mutatott.

A NiCd áramforrás – elsősorban memóriaeffektusa miatt – gépjárműben nem volt használható, de a NiMH változat, az igényeket kielégítő soros és párhuzamos



1. ábra

zamos cellapárosításokban, már igen. Nem véletlen, hogy a hibrid járművekben még ma is széles körben alkalmazák energiátárolásra. Ugyanakkor a NiMH akku töltési és kísütési feltételei jóval szigorúbbak, mint az ólom vagy akár a NiCd akkukra vonatkozóak, ezért eleve komplikáltabb akkumenedzsmet rendszert igényel.

A rövid bevezető után azt gondolhatjuk, hogy a lítiumbázisú akku kifejlesztése az említett típusokkal szerzett tapasztalatokon alapult. Az igazság azonban az, hogy a lítiumos áramforrás létrehozásával már az 1970-es években elkezdett M. S. Whittingham foglalkozni. Kezdetben költséges titán-szulfid-katódot és fém lítiumanódot alkalmazott, de a kísérletek tapasztalatai alapján, mivel a legkisebb túlárammal járó üzemmódot határozza meg a lítium felforrósodott (olvadáspontja csupán 181 °C) és a szerves oldószert tartalmazó cella felrobbant, más anódanyagot kellett keresni. Kiderült, hogy a lítiumbázisú akkunak a legnagyobb kapacitása és a cellafeszültsége, ezért több neves gyártó, valamint kutatócsoport is intenzív fejlesztésbe fogott, hogy az egyéb hátrányokat kiküszöbölje. Tapasztalták, hogy a lítiumbázisú akkumulátoroknál sem memóriaeffektus, sem kristályosodási folyamat nem lép fel, ami további lendületet adott a kutatásoknak. Ennek ellenére az első, már Li-ion elnevezésű akkumulátorok csak 1991-ben kerültek kereskedelmi forgalomba, mégpedig a Sony cég jóvoltából. Ezeknél

a töltéstárolást – a grafitanyagú anód és a többrétegű lítium-kobalt-oxid katód között áramló – lítiumionok biztonságos tárolására, hogy az egyéb fémoxidok mellett, pl. a lítium-vas-foszfát (LiFePO₄) is kiváló katódbevonatként, sőt ez az összeállítás már járművekben is használható, de az újabb anyag- és elektrolitváltozatok keresése, azóta is rendületlenül folytatódik.

A Li-ion akkumulátor működése

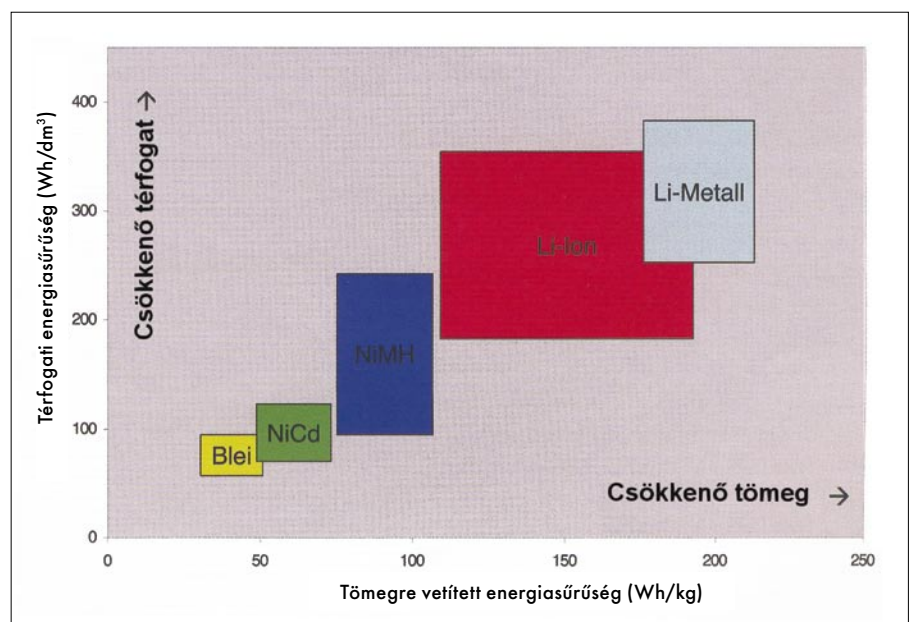
Az akkumulátor negatív elektródájának (anód) aktív anyaga manapság még javarészt grafit, de biztató kísérletek folynak nanokristályos amorf szilíciummal (LiSi) és újabban Li₄Ti₅O₁₂ (lítium-titanát-oxid) használatával is. A pozitív elektróda (katód) többnyire lítium-fémoxidot tartalmaz, mely rétegstruktúrában LiCoO₂ (lítium-kobalt-dioxid) vagy LiNiO₂ (lítium-nikkel-dioxid), spinellstruktúrában

LiMn₂O₄, illetve olivinstruktúrában LiFePO₄ alakú.

A két elektróda között vízszító elektrolit található, mely legtöbbször etilén- vagy propilén-karbonátban, illetve alacsony viszkozitású dimetil vagy dietil-karbonátban oldott lítiumsóból [LiPF₆ (lítium-hexafluor-foszfát), vagy a kevésbé korrodáló LiBF₄] álló szerves anyag. Az elektródák mechanikus érintkezését egy – az ionok által könnyen átjárható – szeparátor gátolja meg. A komplett egység vízmentes felépítésére külön gondot fordítanak, mivel a lítiumnál hasonló reakció lép fel vízzel érintkezéskor, mint a nátriumnál, miközben a lítiumsóból még folyékony sav (HF) is képződik. A leírt okok miatt egy megsérült Li-ion akku sosem szabad vízzel érintkezésbe hozni, mert a fellépő kísérőjelenség hasonlóan ahhoz, mint amikor oltásként olajat öntünk a tűzre.

Azért, hogy az anód, illetve katódbevonatok „vastagságáról” elképzelésünk legyen, leírjuk, hogy a méretek itt 100–200 μm nagyságrendűek, de például a szeparátor mindössze 20 μm.

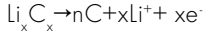
Az 1. ábrán a töltéskor, illetve kísütéskor létrejövő ionvándorlást figyelhetjük meg – ami egyúttal a működés lényege – egy elterjedt rétegstruktúrájú LiCoO₂ katód esetében. A kísütési folyamat elektródához rendelt kémiai egyenletei viszont a spinellstruktúrájú LiMn₂O₄ katódanyagra vonatkoznak, de behelyettesítéssel az egyéb katódanyagú összeállításokra is igazak.



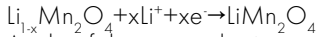
2. ábra

Reakcióegyenletek:

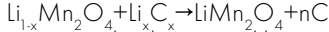
Negatív elektróda (kisütés)



Pozitív elektróda (kisütés)



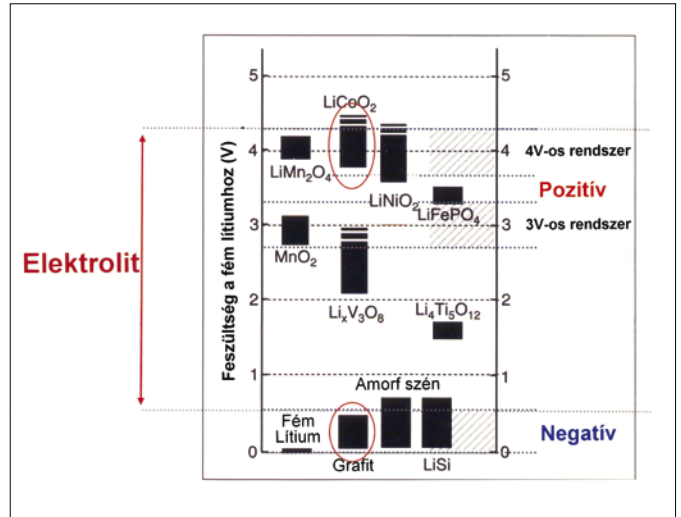
A teljes folyamat reakcióegyenlete:



Az egyenleteket szavakban összefoglalva elmondható, hogy kisütéskor a negatív elektródán visszamarad a szén vagy a réteges grafit (nC), a pozitív Li-ionok pedig az elektroliton és a szeparátoron keresztül a pozitív elektródához vándorolnak, míg a kisütő áramot a külső terhelésen átfolyó negatív töltésű elektronok hozzák létre. A pozitív elektróda újra felveszi a pozitív Li-ionokat, valamint a külső terhelés felől érkező negatív elektronokat és stabil lítium-mangán-oxidá alakul. A kémiai egyenletekből kitűnik, hogy a fém lítium semmilyen vegyi reakcióba nem lép a környező anyagokkal, csupán a pozitív Li-ionok vándorolnak az elektródák között, mégpedig a pillanatnyi töltési vagy kisütési állapottól függő irányba. Töltéskor tehát a lítiumionok a negatív (szén, grafit) elektróda irányába indulnak, és annak rétegstruktúrájában ún. interkalációs (közbeiktatott) kötést képeznek. Az elektróda kialakításánál nagyon fontos egy olyan védőbevonat létesítése, mely csak a kis-méretű lítiumionokat engedi át, mert ha az oldószermolekulák is átjutnak a grafitrétegbe, akkor azt jóvátehetetlenül károsítják.

A 2. ábrát szemügyre véve rögtön megállapítható a különféle lítiumbázisú akkumulátorok előnye a korábbi típusokhoz viszonyítva. Az összehasonlításból kitűnik, hogy ezek az akkumulátorok úgy az egységnyi térfogathoz, mint az egységnyi

tömeghez tartozó energiasűrűségben messze felülmúlják a korábbi típusokat. A Li-ion akkumulátorok által lefedett viszonylag széles terület, az eddig feltárt és kipróbált aktívanyag- és cellakonstrukcióválasztékot dicséri. Az, hogy az ólomakkukhoz képest megközelítőleg 3-4-szeres csökkenés érhető el úgy tömegben, mint térfogatban (azonos energiatárolási feltételezve!) egy Li-ion akkumulátorral, egyrészt a lítium sűrűségének (0,53 kg/cm³), mely a szilárd anyagok között a legkisebb, másrészt a rendkívül vékony aktív rétegeknek és elektródátávolságoknak köszönhető. További kedvező tulajdonsága a Li-ion akkumulátoroknak, hogy cellafeszültségük mintegy háromszorosa a NiCd vagy NiMH celláknál mérhető értékeknek. Ennek köszönhetően sok hordozható berendezésben akár egyetlen cella is elegendő, így nem kell számolni a cellák soros kapcsolásakor fellépő, a gyártási eltérések miatt jelentkező töltésszintkülönbségekkel. A 3. ábrán a különböző aktív anyagokkal elérhető cellafeszültségek megoszlását vizsgálhatjuk a fém lítiumhoz mint vonatkoztatási alaphoz (0V) viszonyítva. Az ábrán vörös karika jelzi a jelenleg legelterjedtebb pozitív (LiCoO₂) és negatív (grafit) elektródaanyagokat, így viszonylag könnyen belátható, hogy közöttük mintegy 3,6 V feszültség mérhető. Ezeket a cellákat főleg mobiltelefonokban, videokamerákban és laptopokban használják.



3. ábra

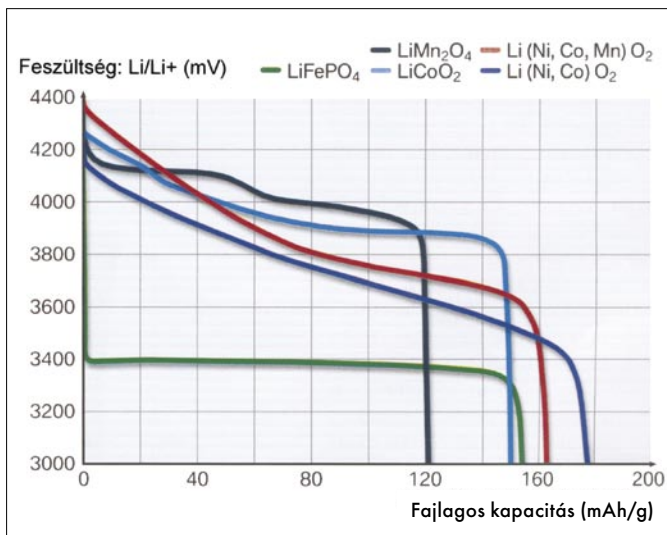
Anyag	Feszültség
LiCoO ₂	3,6 V
LiMnO ₂	3,7...3,8 V
LiFePO ₄	3,3 V
Li ₂ FePO ₄ F	3,6 V

Talán már a 3. ábra is érzékelteti, hogy mennyi energiát fektettek a kutatók a különböző aktívanyag-kombinációk kipróbálásába és továbbfejlesztésébe. Ma már az sem számít meglepőnek, hogy a röviden csak LiCoO₂-ként megnevezett rétegstruktúrájú aktívanyagban, Ni és Mn kationok is megjelennek, akár azonos arányban, és az összetétel Li(CoNiMn)O₂ formára változik. Ezek az összetétel-változatok inkább gazdaságossági célokat szolgálnak, és kevésbé irányulnak a paraméterek javítására, jöllehet az előbbi cél sem hanyagolható el. A különféle összetételű anyagokkal elért eredményeket a kisütési karakterisztikák szemléltetik, melyek a 4. ábrán találhatók. Megfigyelhető, hogy a legtöbb anyagkombináció karakterisztikája hasonlít a hagyományos ólomakkumulátor - kapacitásfeszültség-tartó - kisütési görbéjéhez. Az ábrához szintén mellékelünk egy rövid, számszerű összefoglalást a gyakrabban használt katódanyagok specifikus kapacitására vonatkozóan.

Katódanyag	Specifikus kapacitás
LiCoO ₂	110...190 mAh/g
LiMnO ₂	110...120 mAh/g
Li ₂ FePO ₄ F	95...140 mAh/g

(Folytatjuk.)

CSÚRI GYÖRGY



4. ábra