



Schmidt Máté^a – Kun Róbert^{a,b}

^a HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont, Anyag és Környezetkémiai Intézet, Megújuló Energiák Kutatócsoport

^b BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar | kun.robert@ttk.hu

Lítiumion- és vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátorok összehasonlító értékelése: teljesítménymutatók és alkalmazási forgatókönyvek

A hatékony és megbízható energiatároló rendszerek kulcsszerepet töltenek be a modern társadalmak energetikai rendszereiben. Az energiarendszerek átalakulása – különösen a fosszilis energiahordozókról a megújuló forrásokra való fokozatos áttérés – alapvetően új kihívásokat teremt az energia „előállítás” (átalakítása), elosztása és felhasználása terén. A nap- és szélenergia termelése időben ingadozó, ezért az energiatárolás nem csupán kiegészítő technológiává, hanem az energiarendszer stabil működésének egyik alappilléreivé vált. Ezzel párhuzamosan az elektromos mobilitás gyors térnyerése jelentős mértékben növelte és folyamatosan növeli az akkumulátorok iránti globális keresletet. A zöld átállás kulcstechnológiái közül az akkumulátorok piaca várhatóan kiemelkedő jelentőségűvé válik, gyakran „új kőolajként” hivatkoznak rá, utalva stratégiai szerepére a jövő gazdaságában. Jelenleg az akkumulátorok iránti kereslet döntő részét az elektromos járműipar generálja, amely a teljes piac túlnyomó hányadát adja. Ez a dominancia jelentős mértékben befolyásolja a kutatás-fejlesztési irányokat és az ipari kapacitásbővítést is. Ugyanakkor egyre világosabbá válik, hogy a stacioner, azaz a helyhez kötött, telepített energiatárolás, legyen szó lakossági rendszerekről, ipari alkalmazásokról vagy villamosenergia-hálózati megoldásokról, a következő évtizedben rendkívül gyors növekedés előtt áll. Az energiatárolási technológiák értékelése alapvetően alkalmazásfüggő, ezért nem létezik minden célra optimális, univerzális megoldás. Különösen fontos különbséget tenni az elektromos mobilitás és a telepített energiatárolás között, mivel ez a két terület eltérő műszaki és gazdasági követelményeket támaszt. Míg a járműipari alkalmazások esetében a nagy energiasűrűség, a kis tömeg és a kompakt kialakítás elsődleges szempont, addig stacioner rendszerekben gyakran a költséghatékonyság, a hosszú élettartam, a biztonság és a skálázhatóság kerül előtérbe. A megfelelő energiatároló technológia kiválasztása ezért többdimenziós teljesítménymutatók együttes értékelésén alapul. Ezek közé tartozik többek között a beruházási költség (CAPEX), az egységnyi energiatárolás költsége a teljes életciklus során, a ciklusélettartam, a biztonság,

az energiasűrűség és a teljesítménysűrűség, valamint az ökológiai lábnyom. Ezen paraméterek között gyakran kompromisszumok állnak fenn, így az optimális megoldás minden esetben az adott alkalmazási forgatókönyv függvényében határozható meg. Az energiatárolási rendszerek összehasonlításánál különösen fontos szempont az idő- és méretskála figyelembevétele. Az energiatárolási igények jelentősen eltérnek attól függően, hogy rövid idejű, napon belüli kiegyenlítésről, többnapos energiatárolásról vagy akár szezonális energiatárolásról van szó. Hasonlóképpen, a tárolandó energiamennyiség nagyságrendje – amely a néhány kilowattórás lakossági rendszerektől a gigawattórás vagy akár terawattórás léptékű hálózati megoldásokig terjed – alapvetően meghatározza a szóba jöhető technológiák körét. Ez a szemlélet rávilágít arra, hogy az egyes akkumulátortechnológiák eltérő módon skálázhatók, és különböző alkalmazási tartományokban lehetnek versenyképesek. A lítiumion-akkumulátorok jelenleg a legelterjedtebb elektrokémiai energiatárolási technológiát képviselik, elsősorban kedvező energiasűrűségüknek, magas hatásfokuknak és technológiai érettségüknek köszönhetően. Széles körben alkalmazzák őket hordozható elektronikai eszközökben, elektromos járművekben, valamint egyre növekvő mértékben stacioner energiatárolási rendszerekben is. Ugyanakkor a technológia számos kihívással néz szembe, többek között a kritikus nyersanyagok elérhetősége, a biztonsági kérdések és az életciklus végén jelentkező újrahasznosítás problémái terén. Ezzel párhuzamosan az utóbbi években egyre nagyobb figyelem irányul az alternatív energiatárolási megoldásokra, különösen a redox-folyadékáramos akkumulátorokra. Ezeknek a rendszereknek az egyik legfontosabb sajátossága, hogy az energiatároló kapacitás és a teljesítmény egymástól függetlenül méretezhető, ami jelentős előnyt jelenthet nagy léptékű, hosszú idejű energiatárolási alkalmazásokban. A vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátorok (VRFB) a legfejlettebb és legszélesebb körben vizsgált redox-folyadékáramos rendszerek közé tartoznak, amelyek potenciálisan versenyképes alternatívát kínálhatnak bizonyos stacioner alkalmazásokban.



A lítiumion- és vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátorok alapjai

A lítiumion-akkumulátorok működési elve és fő jellemzői

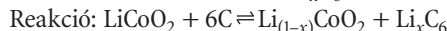
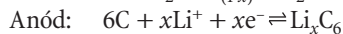
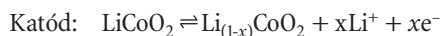
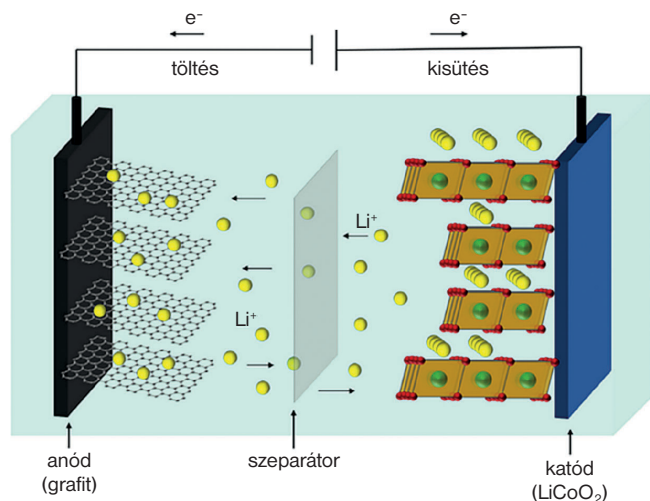
A lítiumion-akkumulátorok elektrokémiai energiatároló rendszerek, ennek megfelelően működésük a kémiai energia elektromos energiává (és fordítva) történő átalakításán alapul. Az elektromos energia eltárolása/felszabadítása az aktív anyagokban végbemenő reverzibilis redoxireakciók révén történik, amelyek során a lítiumionok az akkumulátor két elektródja között vándorolnak. Egy tipikus lítiumion-cella katódból (pozitív elektród), anódból (negatív elektród), szeparátorból, elektrolitoldatból, valamint pozitív és negatív áramgyűjtőkből épül fel. A szeparátor feladata az elektródok fizikai elválasztása a rövidzárlat megakadályozása érdekében, de lehetővé teszi a lítiumionok (Li^+) szabad mozgását. Az elektrolitoldat ionvezető közegként szolgál, amely biztosítja a töltéshordozók sztranszportját az elektródok között, miközben elektromosan szigetelőként viselkedik. A modern lítiumion-akkumulátorok katódjai jellemzően különböző lítiumtartalmú vegyületekből állnak, ilyen például a LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiNiO_2 vagy LiMn_2O_4 , míg az anód leggyakrabban grafit (C_6), amely képes a lítiumionok befogadására, interkalációjára. Az elektródokat porózus szerkezetű poliolefin szeparátor választja el, amelyet általában nem vizes, szerves oldószereken alapuló folyékony elektrolitoldat itat át. Töltés során a lítiumionok a katód rácsszerkezetéből kilépve az elektrolitoldaton keresztül az anódba vándorolnak, ahol beépülnek a grafitszerkezetbe, lítiumozott grafitot (LiC_6) képezve. Ezzel párhuzamosan az elektronok a külső áramkörön keresztül jutnak el az anódhoz. Kisütés során a folyamat megfordul: a lítiumionok az anódból visszavándorolnak a katódra, miközben az elektronok a külső áramkörön keresztül haladva elektromos munkát végeznek. Mivel a lítiumionok a két elektród között oda-vissza mozognak, a működési elvet gyakran „hintaszék” (rocking-chair) mechanizmusként írják le. A lítiumion-technológia egyik legfontosabb előnye a magas energiasűrűség, amely lehetővé teszi kompakt és könnyű energiatároló rendszerek kialakítását. Emellett a rendszerek magas hatásfokkal mű-

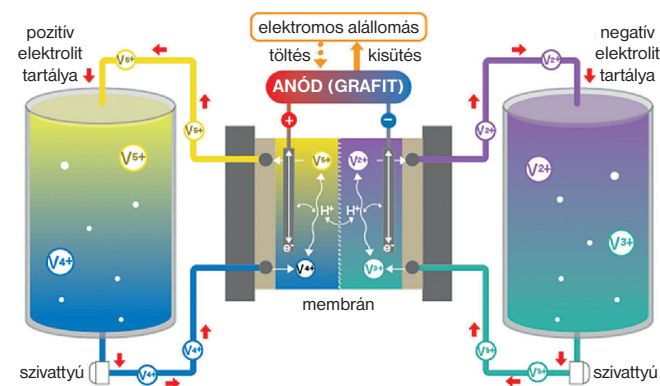
ködnek, és alacsony önkisüléssel rendelkeznek. A különböző katóanyagok alkalmazása lehetővé teszi a tulajdonságok, például az energiasűrűség, az élettartam, a biztonság és a költség finomhangolását az adott felhasználási terület igényeihez. Ugyanakkor a lítiumion-akkumulátorok működéséből adódóan bizonyos korlátokkal is rendelkeznek. A gyúlékony szerves elektrolitoldat biztonsági kockázatot jelenthet nem megfelelő üzemeltetés vagy sérülés esetén, a ciklusélettartam során pedig fokozatos kapacitásvesztés figyelhető meg. Emellett a kritikus nyersanyagok, például a lítium, a kobalt és a nikkel elérhetősége, valamint az újrahasznosítás technológiai kihívásai egyre nagyobb figyelmet kapnak a fenntarthatósági szempontok előtérbe kerülésével. Egy lítiumion-akkumulátor működési elvének sematikus ábráját láthatjuk az 1. ábrán. [1, 2, 3, 4]

A vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátorok működési elve és fő jellemzői

A redox-folyadékáramos akkumulátorok működési elve alapvetően eltér a hagyományos, szilárd elektródos akkumulátorokétól, mivel az energiát nem szilárd fázisú aktív anyagokban, hanem folyadékfázisú elektrolitoldatokban tárolják. Ezek az elektrolitoldatok oldott redoxaktív komponenseket tartalmaznak, amelyeket külső tartályokban tárolnak, és működés közben szivattyúznak át az elektrokémiai cellán. Ez a kialakítás lehetővé teszi, hogy az energiatárolást (a kapacitást) és a teljesítményt egymástól függetlenül szabályozhassuk. A vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátor (VRFB, vanadium redox flow battery) az egyik legfejlettebb rendszernek tekinthető; az 1980-as évek óta fejlesztik. Működése alapját a vanádiumionok többféle stabil oxidációs állapota képezi, amely lehetővé teszi, hogy ugyanazon elem különböző redoxpárjai mindkét félcellában alkalmazhatók legyenek. Ez jelentős előnyt jelent, mivel a membránon keresztüli ionátjutás (keresztzennyeződés) nem okoz irreverzibilis kapacitásvesztést, ellentétben más redox-folyadékáramos rendszerekkel. A VRFB-rendszerek tipikusan két elektrolitoldat-tartályból, szivattyúból, valamint egy elektrokémiai cellatömbből állnak. A két tartályban található elektrolitoldatok különböző oxidációs állapotú vanádiumionokat tartalmaznak. A negatív oldalon a $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, míg a pozitív oldalon a $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ (gyakran $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ formában jelölt) redoxpárok vesznek részt a reakciókban. Az elektrolitoldat általában kénsavas közegű (H_2SO_4), ami biztosítja az ionvezetést és a megfelelő kémiai stabilitást. Az elektrokémiai cellában a két félcellát egy ioncserélő membrán – jellemzően protoncserélő membrán (PEM) – választja el egymástól. Ez a membrán lehetővé teszi a protonok (H^+) áthaladását, miközben gátolja az elektrolitoldatok közvetlen keveredését. A rendszer működése során az elektrolitoldatok folyamatosan keringenek a tartályok és a cella között. Töltés során a pozitív oldalon a V^{4+} oxidálódik V^{5+} állapotba ($\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{VO}_2^+$), míg a negatív oldalon a V^{3+} redukálódik V^{2+} állapotba. Ezzel egyidejűleg az elektronok a külső áramkörön keresztül a pozitív oldalról a negatív oldal felé haladnak, míg a töltéskiegyenlítés érdekében protonok vándorolnak át a membránon. Kisütés során a folyamat megfordul, és a redoxreakciók révén az elektrolitoldatban tárolt kémiai energia elektromos energiává alakul vissza. Teljesen lemerült állapotban a negatív elektrolit főként V^{3+} , míg a pozitív elektrolitoldat V^{4+} állapotú ionokat tartalmaz. A könnyebb megértés érdekében a 2. ábra szemlélteti egy vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátor felépítését és a kisütése közben lejátszódó folyamatokat. [5, 6, 7, 8, 9]

1. ábra. Li-ion akkumulátor sematikus ábrája töltési és kisütési irányban [4]





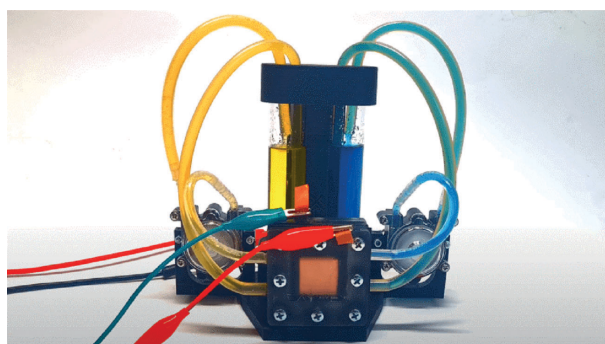
2. ábra. Egy vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátor felépítése és lejátszódó reakciói töltés és kisütés közben [10]

Pozitív cella, reakció: $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

Negatív cella, reakció: $\text{V}^{2+} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{e}^-$

Teljes reakció: $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

A VRFB-rendszerek egyik legfontosabb sajátossága, hogy az energiatároló kapacitás az elektrolitoldat térfogatától, míg a teljesítmény a cella és az elektródok méretétől függ. Ez a tulajdonság lehetővé teszi a két paraméter független méretezését, ami



VRFB – barkácsolással

(<https://www.youtube.com/watch?v=QWO-1j803Dc>)

különösen előnyös nagy léptékű, hosszú idejű energiatárolási alkalmazások esetén. További előnyként említhető a hosszú ciklusélettartam, amely abból adódik, hogy az aktív anyagok oldatban vannak jelen, így az elektródok szerkezeti degradációja kevésbé jelentős. A vizes elektrolit nem gyúlékony, ami kedvező biztonsági tulajdonságokat biztosít. Emellett az elektrolit újrahasznosíthatósága és potenciálisan hosszú élettartama fenntarthatósági szempontból is előnyös. A technológia korlátai közé tartozik az alacsonyabb energiasűrűség a lítiumion-akkumulátorokhoz képest, ami nagyobb helyigényt eredményez. A rendszer komplexitása – beleértve a szivattyúkat, tartályokat és segédberendezéseket – összességében növeli a beruházási költségeket, különösen kisebb léptékű alkalmazások esetében. Ennek következtében a VRFB-rendszerek jelenleg elsősorban stacioner, nagy méretű energiatárolási feladatokra kínálnak versenyképes megoldást.

Fejlesztési irányok és kihívások a lítiumion- és VRFB-technológiákban

A lítiumion-akkumulátorok az elmúlt évtizedben az energiatárolási piac meghatározó technológiájává váltak, ami intenzív kutatás-fejlesztési tevékenységet és gyors ipari felfutást eredményezett.

Technológia jelentőségüket jól jelzi, hogy 2019-ben a kémiai Nobel-díjat John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham és Akira Yoshino kapták a lítiumion-akkumulátorok fejlesztéséhez való alapvető hozzájárulásukért. A gyors technológiai fejlődés ugyanakkor együtt járt a piaci igények drasztikus növekedésével, különösen az elektromos mobilitás területén. Bár a jelenlegi lítiumion-rendszerek már képesek kielégíteni számos alkalmazás követelményeit, több alapvető kihívás továbbra is fennáll, és ezek új fejlesztési irányokat határoznak meg.

A lítiumion-akkumulátorok fejlesztési irányai

A lítiumion-technológia egyik legfontosabb fejlesztési célja az energiasűrűség növelése. A jelenleg kereskedelmi forgalomban lévő Li-ion-cellák tipikusan 150–270 Wh/kg fajlagos energiatartalommal bírnak, míg a laboratóriumi fejlesztések ennél magasabb értéket is képesek elérni. Ugyanakkor a további növelést alapvető anyagtudományi és biztonsági korlátok nehezítik. A katódfejlesztések középpontjában a csökkentett kobalttartalmú, de magas nikkeltartalmú rendszerek (pl. $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}]\text{O}_2$) állnak. Ezek használatával és szélesebb körű elterjedésével csökkenthető a kobalt iránti igény, miközben az akkumulátorcellák energiasűrűsége növekszik. Ezzel párhuzamosan a lítium–vas-foszfat (LFP) rendszerek is egyre nagyobb szerepet kapnak, különösen költségérzékeny és biztonságkritikus alkalmazásokban.

Az anód- (negatív elektród) oldalon jelentős fejlesztési irány a grafit részleges kiváltása szilíciummal, amely lényegesen nagyobb elméleti kapacitással rendelkezik, mint a grafit. A szilícium azonban jelentős térfogatváltozáson megy keresztül az elektrokémiai töltési-kisütési folyamatok során, ami anyagszerkezeti degradációhoz vezethet, így a szilícium nagy léptékű alkalmazása még komoly fejlesztési kihívást jelent.

További fontos irány a folyékony elektrolitoldatok kiváltása szilárd elektrolitokkal: ez az úgynevezett szilárdtest-akkumulátorok fejlesztésének területe. Ezek potenciálisan nagyobb energiasűrűséget és magasabb biztonságot kínálnak, azonban technológiai érettségük jelenleg még alacsony. Jóllehet, időről időre újabb és újabb bejelentések látnak napvilágot a szakmai tudósításokban a szilárdtest-akkumulátorok lehetséges kereskedelmi bevezetésével kapcsolatban, ám az ilyen bejelentések hitelessége és szakmai megalapozottsága sokszor kétséges.

A lítiumion-akkumulátorokkal kapcsolatos kihívások nem zárólag műszaki jellegűek. A kritikus nyersanyagok, különösen a lítium, a kobalt és a nikkellátása geopolitikai és gazdasági kockázatokkal terhelt. Például a kobalt kitermelésének jelentős része a Kongói Demokratikus Köztársasághoz köthető, míg a feldolgozási kapacitások nagy része Ázsiában koncentrálódik. Ez a helyzet fokozza az ellátási lánc sérülékenységét (lásd még a 237. oldalon szereplő könyvismertetést).

Mindezek mellett az újrahasznosítás és az életciklus végén jelentkező környezeti hatások kezelése is egyre fontosabb fejlesztési irányt jelent. Az új generációs akkumulátortechnológiák, például a lítium–kén (Li-S), lítium–levegő (Li-O₂) vagy a nátriumion-rendszerek, hosszabb távon alternatívát kínálhatnak, azonban jelenleg ezek a megoldások is inkább a fejlesztési fázisban léteznek. [11, 12, 13, 14, 15]

A vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátorok fejlesztési irányai

A VRFB-akkumulátorok fejlesztése eltérő fókuszú, mint a lítiumion-rendszereké, mivel ezek elsősorban stacioner energiatárolási alkalmazásokra optimalizált technológiák. Ennek megfelelően a



kutatás-fejlesztés fő céljai nem az energiasűrűség maximalizálására, hanem a költségek csökkentésére, az élettartam növelésére és a rendszerhatékonyság javítására irányulnak.

Az egyik legfontosabb fejlesztési terület az elektrolitoldatok (anolit és katolit) optimalizálása. A vanádiumkoncentráció növelése közvetlenül javíthatja az energiasűrűséget, azonban ezt korlátozza az oldhatóság és a különböző oxidációs állapotok stabilitása, különösen alacsony hőmérsékleten. Az elektrolitoldatok összetételének finomhangolása ezért kulcsfontosságú kutatási irány.

A membrántechnológia szintén kritikus szerepet játszik a VRFB-rendszerek teljesítményében. A cél olyan ioncserélő membránok fejlesztése, amelyek alacsony ionátvitási (ion crossover vagy crosstalk) veszteséget, nagy kémiai stabilitást és kedvező költség szintet biztosítanak. A jelenleg széles körben alkalmazott protoncserélő membránok (pl. perfluorozott polimerek) költsége jelentős tényező a teljes rendszer árának szempontjából.

További fontos kutatási irány az elektródanyagok és a cella-architektúra fejlesztése, ami befolyásolja a reakciókinetikát és a határfokot. A szénelapú elektródok felületének módosítása például javíthatja az elektrokémiai aktivitást és csökkentheti a veszteségeket.

Rendszerszinten a költségek csökkentése és a hatékonyság növelése érdekében kiemelt szerepet kap a hidraulikai veszteségek minimalizálása, a szivattyúk energiaigényének csökkentése, valamint a moduláris kialakítás optimalizálása. Emellett a vanádium árának ingadozása, volatilitása szintén befolyásolja a technológia gazdaságosságát, ami ösztönzi az alternatív elektrolitrendszerek (pl. más redoxpárok) kutatását is.

A VRFB-technológia egyik hosszú távú előnye az elektrolitoldatok potenciálisan korlátlan újrahasznosíthatósága, ami lehetővé teszi az úgynevezett „elektrolit-lízing” globális üzleti modelljeinek kialakulását is. Ez különösen nagy léptékű energiatárolási rendszerek esetében jelenthet gazdasági előnyt.

A Li-ion- és VRFB-akkumulátorok kvantitatív összehasonlítása és fejlesztési irányai

A megújuló energiaforrásokból, különösen nap- és szélenergiából származó villamos energia tárolása az elmúlt évtized egyik kulcskérdése lett, különösen hálózati léptékű alkalmazások esetén. A következőkben a két technológiát, a lítiumion- (LIB) és a vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátorokat (VRFB) hasonlítjuk össze kvantitatív módon. A legfontosabb paramétereket az 1. táblázat foglalja össze.

Az 1. táblázat alapján jól látható, hogy a két technológia eltérő alkalmazási térben optimális. A LIB-rendszerek kiemelkedő tömeg- és térfogati energiasűrűséggel rendelkeznek, ami elengedhetetlenné teszi őket mobil-alkalmazásokban, például elektromos járművekben és hordozható eszközökben. Ezzel szemben a VRFB-rendszerek energiasűrűsége alacsonyabb, azonban ciklusélettartamuk és üzemidő-tartósságuk jelentősen kedvezőbb, ami előnyös hosszú idejű, stacioner energiatárolási feladatok esetén. A ciklus hatékonyság tekintetében a LIB-rendszerek általában jobban teljesítenek, ugyanakkor a korszerű VRFB-rendszerek már elérhetik vagy megközelíthetik a 80–85%-os ciklikus hatékonyságot, különösen optimalizált áramlási és celladizájn mellett. Gazdasági szempontból fontos különbség, hogy míg a LIB-rendszerek költségét nagymértékben az aktív anyagok (különösen a Li, Ni, Co) és a gyártási komplexitás határozza meg, addig a VRFB-rendszereknél a költségek jelentős része az elektrolitoldatokhoz

1. táblázat. Az LIB és a VRFB összehasonlítása (tipikus tartományok)

Technológia	Energiasűrűség	Élettartam	Ciklus-hatékonyság	Ű+K költség***
LIB	150–300 Wh/kg	10–15 év vagy 500–3000 ciklus*	85–95%	alacsony
VRFB	16–33 kWh/m ³ (~20–40 Wh/kg ekvivalens)	10–25+ év vagy 10 000–20 000+ ciklus**	70–85%	közepes –magas

* A tényleges élettartam erősen függ a ciklusmélységtől (DoD), a hőmérséklettől és a töltési stratégiától. Napi teljes ciklus esetén a 3000 ciklus kb. 8 évnél felel meg, napi kétszeri ciklusnál ez kb. 4 évre csökkenhet.

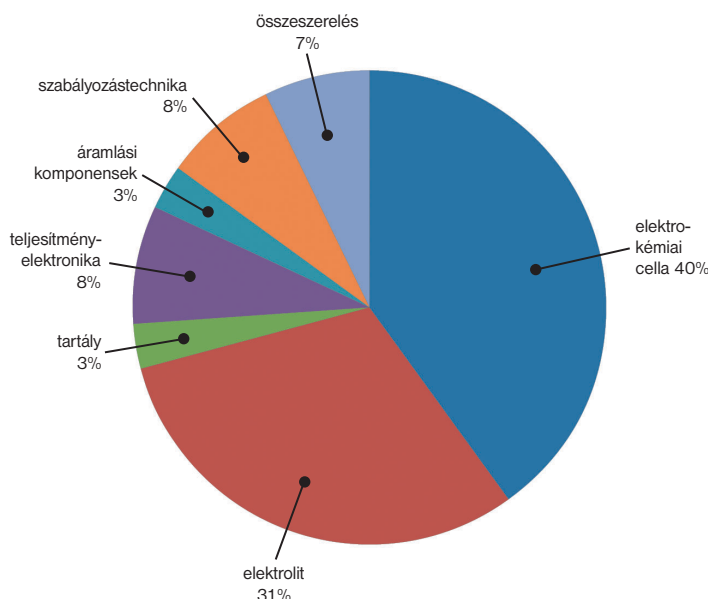
** Egyes laboratóriumi és demonstrációs rendszerekben ennél nagyságrenddel magasabb ciklusszámokat is jelentettek. A „kvázivégtelen élettartam” azonban csak közelítés, mivel az elektrolitdegradáció, a membránöregezés és a keresztzennyeződés hosszú távon jelentkezik.

*** Az üzemeltetés és a karbantartás teljes költsége.

(vanádium) és az elektrokémiai rendszer komponenseihez, különösen az ioncserélő membránhoz köthető. A költségstruktúra sajátossága, hogy VRFB esetén az energia (elektrolitoldat-térfogat) és a teljesítmény (cellaméret) külön skálázható, ami gazdasági optimalizálást tesz lehetővé a nagy rendszerekben.

A 3. ábra szemlélteti egy általános VRFB-akkumulátor költségeloszlását. Az elektrokémiai cella legnagyobb költségösszetevője a már korábban említett ioncserélő membrán, míg a második legnagyobb költségvetel az elektrolitoldat, az elektrokémiai-aktív komponens adja. A jövő kutatásaiban további technológiák fejlesztése vagy olcsóbb aktív komponensű alternatívák keresése jelentősen csökkentheti a VRFB már így is versenyképes szinten lévő, energiaegységre vonatkoztatott költségét. [16]

3. ábra. A VRFB-t alkotó különböző komponensek költség szerinti szétválasztása [16]



Összességében elmondható, hogy ha megújuló energiaforrások hosszú távú tárolása szempontjából szeretnénk vizsgálni ezt a két technológiát, akkor a következőket kell figyelembe vennünk: a lítiumion-akkumulátorok kimagasló energiasűrűsége mellett az



életciklusuk rövidebb lehet, és nagy méretű tárolóegységek esetén a költségek megugranak; a VRFB kisebb energiasűrűséggel és nagyobb üzemeltetési költséggel rendelkezik, viszont a szinte elhanyagolhatóan kis mértékű önkisülése, jóval hosszabb élettartama és későbbi könnyebb újrahasznosítási lehetősége, valamint a magasabb fokú biztonság mind előnyként értelmezhető. [17, 18, 19, 20]

A vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátorok alkalmazása lítiumion-alapú BESS-rendszerek alternatívájaként megújuló energiaforrások hosszú távú tárolására

A megújuló energiaforrások egyik alapvető kihívása az időbeli változékonyság. A naperőművek kizárólag nappali időszakban termelnek, míg a szélenergia rendelkezésre állása nehezen előre jelezhető és helyfüggő. Ennek következtében az energiatermelés időbeli lefutása gyakran nem esik egybe a fogyasztási igényekkel, amelyek jellemzően az esti órákban tetőznek. Ez az eltérés az energiarendszerek egyik központi problémája, amelynek kezelésében kulcsszerepet játszanak az (elektrokémiai) energiátároló rendszerek.

A nagy léptékű elektrokémiai energiátárolás egyik legelterjedtebb megoldása az úgynevezett telepített akkumulátoros Battery Energy Storage System (BESS vagy ESS) rendszer, amely villamos energia tárolására és igény szerinti visszatáplálására szolgál. A BESS-rendszerek különböző akkumulátortechnológiákra épülhetnek, amelyek közül jelenleg a lítiumion-rendszerek dominálnak, azonban egyre nagyobb figyelem irányul az alternatív megoldásokra, például a VRFB-akkumulátorokra.

A BESS-rendszerek számos kulcsfontosságú funkciót látnak el az energiarendszerben, többek között hozzájárulnak a termelés és a fogyasztás közötti egyensúly megteremtéséhez, csökkentik a csúcsidőszaki terhelést, tartalékkapacitást biztosítanak, valamint elősegítik a megújuló energiaforrások integrációját a villamosenergia-hálózatba. Ennek eredményeként javítják a rendszer rugalmasságát, növelik az energiahatékonyságot és hozzájárulnak a decarbonizációs célok eléréséhez. [19, 21]

A VRFB-akkumulátorok különösen ígéretes alternatívát jelentenek a hosszú idejű energiátárolási alkalmazásokban. A technológia egyik legfontosabb előnye a rugalmas méretezhetőség: a teljesítmény az elektrokémiai cellák számának növelésével, míg az energiátároló kapacitás az elektrolitoldat-tartályok térfogatának növelésével szabályozható. Ez lehetővé teszi a rendszer optimalizálását az adott alkalmazási igényekhez, különösen nagy léptékű, többórás vagy akár többnapos energiátárolási feladatok esetén.

További tetemes előnyt jelent a vizes elektrolitoldat nem gyúlékony jellege, ami kedvező biztonsági tulajdonságokat biztosít, különösen nagy méretű telepített rendszerek esetében. A hosszú ciklusélettartam és az aktív anyagok stabilitása miatt a VRFB-rendszerek jól illeszkednek olyan alkalmazásokhoz, ahol napi többszöri ciklizálás és hosszú üzemidő szükséges.

Bár a VRFB-rendszerek egyik gyakran említett hátránya az alacsonyabb energiasűrűség, ez a paraméter hálózati léptékű alkalmazásokban sok esetben másodlagos jelentőségű. MWh vagy annál nagyobb méretű rendszerek esetében a rendelkezésre álló terület általában nem korlátozó tényező, így a térfogati energiasűrűség nem meghatározó a gazdaságosság szempontjából. Ezzel szemben a rendszer teljes élettartama, a ciklusok száma, valamint a költségek sokkal nagyobb súllyal esnek latba.

Az energiasűrűség növelése a folyadékáramos rendszerekben ugyanakkor jelentős technológiai kihívásokat idéz elő. A nagyobb koncentrációjú elektrolitoldatok viszkozitása növekszik, ami rontja az áramlási viszonyokat és növeli a szivattyúzási veszteségeket. Emellett a magas ionkoncentráció kedvezőtlen hatással lehet az elektrolit stabilitására és a membránon keresztüli transzportfolyamatokra is, például ozmotikus hatások révén. Ennek következtében az energiasűrűség növelése nem feltétlenül vezet arányos rendszerhatékonyság- vagy költségjavuláshoz.

A hosszú idejű energiátárolás piaca a következő évtizedekben várhatóan jelentős növekedést mutat. Egyes becslések szerint 2040-re a globális tárolói kapacitás elérheti az 1,5–2,5 TW teljesítményt és a 85–140 TWh energiátárolási kapacitást, amely több ezer milliárd USD nagyságrendű piacot jelenthet. Ebben a kontextusban a VRFB-technológia potenciálisan kulcsszerepet tölthet be – különösen olyan alkalmazásokban, ahol a hosszú élettartam, a biztonság és a skálázhatóság elsődleges szempont.

Összességében megállapítható, hogy míg a lítiumion-akkumulátorok elsősorban nagy energiasűrűséget igénylő alkalmazásokban dominálnak, addig a VRFB-rendszerek a hosszú idejű, nagy léptékű energiátárolás területén kínálnak versenyképes alternatívát, különösen a megújuló energiaforrásokra épülő energiarendszerekben. [22]

Összefoglalás és következtetések

A vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátorok (VRFB) a vanádium különböző oxidációs állapotain alapuló elektrokémiai rendszerek, amelyek különösen alkalmasak nagy léptékű, hosszú időtávú energiátárolási alkalmazásokra. A technológia egyik legfontosabb előnye a nagy ciklusélettartam (tipikusan 10 000–20 000 ciklus vagy annál több), valamint az, hogy az energiátároló kapacitás és a teljesítmény egymástól függetlenül méretezhető. Ez különösen kedvezővé teszi a VRFB-rendszereket hosszú idejű (többórás–többnapos) energiátárolási feladatok esetén.

Gazdasági szempontból a VRFB-rendszerek versenyképessége erősen függ az alkalmazási profiltól. Gyakori ciklizálás és hosszabb tárolási idő esetén a teljes életciklusra vetített költségek tekintetében kedvező alternatívát jelenthetnek a lítiumion-alapú rendszerekkel szemben, különösen nagyobb, több száz kWh-tól MWh–GWh-ig terjedő rendszerek esetén. Ezzel szemben kisebb léptékben és rövidebb időtávú tárolási feladatoknál a lítiumion-technológia továbbra is domináns marad.

A VRFB-rendszerek további előnye a vizes elektrolitoldat alkalmazásából fakadó kedvező biztonsági jellemző, mivel nem gyúlékonyak, és széles üzemi hőmérséklet-tartományban stabilan működnek. Ennek következtében különösen alkalmasak hálózati és ipari energiátárolási alkalmazásokban, ahol a biztonság és a hosszú élettartam kiemelt jelentőségű.

Ugyanakkor a technológia előtt továbbra is jelentős kihívások állnak. Ezek közé tartoznak az alacsonyabb energiasűrűség, a rendszerkomplexitásból adódó magasabb kezdeti beruházási költség, valamint az olyan hosszú távú degradációs mechanizmusok, mint a membránon keresztüli ionátjutás (crossover), az elektrolit stabilitásának korlátai és a rendszerkomponensek öregedése. Emellett a technoökonómiai értékelések (TEA) rámutatnak arra, hogy a gazdaságosság erősen függ az adott alkalmazási esettől és üzemeltetési stratégiától. [23]

Összességében megállapítható, hogy a lítiumion- és a vanádium-redoxfolyadékáramos akkumulátorok nem közvetlen versenytársai egymásnak, hanem eltérő alkalmazási tartományok-



ban kínálnak optimális megoldást. Míg a lítiumion-technológia a nagy energiasűrűséget igénylő mobil és rövid idejű tárolási alkalmazásokban dominál, addig a VRFB-rendszerek a hosszú idejű, nagy léptékű energiatárolás területén jelenthetnek kulcsfontosságú megoldást a megújuló energiaforrásokra épülő energiarendszerekben. A jövő energiarendszereiben a különböző akkumulátortechnológiákat várhatóan egymást kiegészítve, alkalmazásspecifikusan alkalmazzák majd.



Köszönetnyilvánítás. A jelen munka a 2021-2.1.1-EK-00001 azonosítószámú projekt keretében valósult meg, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap támogatásával, a 2021-2.1.1-EK pályázati program finanszírozásában.

IRODALOM

- [1] Xie J, Lu YC. A retrospective on lithium-ion batteries. *Nat Commun* (2020) 11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16259-9>.
- [2] Tian G, Yuan G, Aleksandrov A, Zhang T, Li Z, Fathollahi-Fard AM, et al. Recycling of spent Lithium-ion Batteries: A comprehensive review for identification of main challenges and future research trends. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* (2022) 53. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102447>.
- [3] Chen Y, Kang Y, Zhao Y, Wang L, Liu J, Li Y, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *Journal of Energy Chemistry* (2021) 59, 83–99. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.017>.
- [4] Cheng H, Shapter JG, Li Y, Gao G. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry* (2021) 57, 451–68. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.056>.
- [5] Kim KJ, Park MS, Kim YJ, Kim JH, Dou SX, Skyllas-Kazacos M. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. *J Mater Chem A Mater* (2015) 3, 16913–33. <https://doi.org/10.1039/c5ta02613j>.
- [6] Parasuraman A, Lim TM, Menicats C, Skyllas-Kazacos M. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochim Acta* (2013) 101, 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.067>.
- [7] Lourenssen K, Williams J, Ahmadpour F, Clemmer R, Tasnim S. Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. *J Energy Storage* (2019) 25. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100844>.
- [8] Blanc C, Rufer A. Understanding the Vanadium Redox Flow Batteries. *Paths to Sustainable Energy, InTech*; 2010. <https://doi.org/10.5772/13338>.
- [9] Huang Z, Mu A. Research and analysis of performance improvement of vanadium redox flow battery in microgrid: A technology review. *Int J Energy Res* (2021) 45, 14170–93. <https://doi.org/10.1002/er.6716>.
- [10] <https://www.lesys.jp/english/redox/>
- [11] Xu J, Cai X, Cai S, Shao Y, Hu C, Lu S, et al. High-Energy Lithium-Ion Batteries: Recent Progress and a Promising Future in Applications. *Energy and Environmental Materials* (2023) 6. <https://doi.org/10.1002/eem2.12450>.
- [12] Khan FMNU, Rasul MG, Sayem ASM, Mandal NK. Design and optimization of lithium-ion battery as an efficient energy storage device for electric vehicles: A comprehensive review. *J Energy Storage* (2023) 71. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108033>.
- [13] Abu SM, Hannan MA, Hossain Lipu MS, Mannan M, Ker PJ, Hossain MJ, et al. State of the art of lithium-ion battery material potentials: An analytical evaluations, issues and future research directions. *J Clean Prod* (2023) 394. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136246>.
- [14] Ye Y, Zhang J, Pilla S, Rao AM, Xu B. Application of a new type of lithium-sulfur battery and reinforcement learning in plug-in hybrid electric vehicle energy management. *J Energy Storage* (2023) 59. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106546>.
- [15] McNulty RC, Hampson E, Cutler LN, Grey CP, Dose WM, Johnson LR. Understanding the limits of Li-NMC811 half-cells. *J Mater Chem A Mater* (2023) 11, 18302–12. <https://doi.org/10.1039/d3ta00912b>.
- [16] Adeniran A, Bates A, Schuppert N, Menon A, Park S. Recent advances in aqueous redox flow battery research. *J Energy Storage* (2022) 56. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106000>.
- [17] da Silva Lima L, Quartier M, Buchmayr A, Sanjuan-Delmás D, Laget H, Corbisier D, et al. Life cycle assessment of lithium-ion batteries and vanadium redox flow batteries-based renewable energy storage systems. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* (2021) 46. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101286>.
- [18] Zhang X, Li Y, Skyllas-Kazacos M, Bao J. Optimal sizing of vanadium redox flow battery systems for residential applications based on battery electrochemical characteristics. *Energies* (Basel) (2016) 9. <https://doi.org/10.3390/en9100857>.
- [19] Khaki B, Das P. Definition of multi-objective operation optimization of vanadium redox flow and lithium-ion batteries considering leveled cost of energy, fast charging, and energy efficiency based on current density. *J Energy Storage* (2023) 64. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107246>.
- [20] Tsai WS, Huang C, Huang CC, Yang CC, Lee M. Environmental trade-offs and externalities of electrochemical-based batteries: Quantitative analysis between lithium-ion and vanadium redox flow units. *J Environ Manage* (2023) 326. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116807>.
- [21] Lehtola T, Zahedi A. Solar energy and wind power supply supported by storage technology: A review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* (2019) 35, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2019.05.013>.
- [22] Reber D, Jarvis SR, Marshak MP. Beyond energy density: flow battery design driven by safety and location. *Energy Advances* (2023). <https://doi.org/10.1039/D3YA00208J>.
- [23] Zhang L, Yu G. Recent Developments in Materials and Chemistries for Redox Flow Batteries. *ACS Mater Lett* (2023) 5, 3007–9. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.3c01191>.

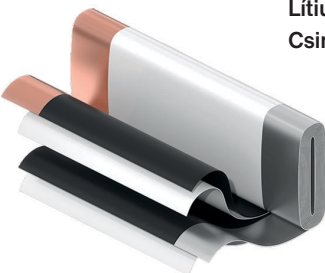
Akkumulátorokról – képekben



Vanádium-szulfát-oldatok. A kísérletben V_2O_5 kb. 0,25 M-os kénsavas oldatából indultak ki (balra), amelyet eltérő ideig reagáltattak cink-granulátummal (Walter Tau, CC BY-SA 4.0)



Lítiumion-akkumulátorokat gyártó készülékek tesztelése Csinhuában (Kína)



A lítiumion-akkumulátor gyártásának egyik lépése: az anód- és katód-elektrodfóliákat a szeparátorral együtt feltekerve készül a „piskótatekercs”



A Sumitomo Electric négy órán át működő VRFB-rendszere egy közösségi napeleemes mikrohálózatban, Dél-Japánban – a nappal termelt energia esti-éjszakai felhasználására