

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

BÓDI ISTVÁN JÓZSEF

**Szerves elektroaktív anyagokat
tartalmazó folyadékáramlásos
akkumulátorok összeállítása és
tanulmányozása**

Dr. Láng Győző egyetemi tanár

Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———

——— Természettudományi Kar ——

— Budapest, 2021 —

Lezárva: 2022. 06. 02.

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönettel tartozom témavezetőmnek, *Dr. Láng Győzőnek* a dolgozatom elkészítése során nyújtott támogatásért, valamint a rám fordított időért.

Köszönöm *Fekete Évának* a mérések elvégzésében nyújtott rengeteg segítségét, odafigyelését és hasznos tanácsait.

Köszönöm *Kónya Dénesnek* és a Megújuló Energia Kutatócsoportnak a pozitív oldali vegyület előállítását, valamint a cella összeszerelésében nyújtott segítségét.

Köszönöm *Zsubrits Ábelnek* és *Szekeres Krisztinának* a munkámhoz kapcsolódó segítőkész hozzáállást, valamint a hasznos észrevételeket, tanácsokat.

Köszönöm az Imsys Kft.-nek, hogy használhattam az elektrokémiai munkaállomásait, továbbá köszönöm az ELTE Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Program (1783-3/2018/FEKUTSRAT), a VEKOP-2.3.2- 16-2017-00013 számú kutatási program és a K129210 azonosítószámú NKFI-OTKA projekt keretében kapott támogatást.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm *családomnak* és *barátaimnak*, hogy támogattak munkám elkészítése során.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1. A folyadékáramlásos cellák általános jellemzése.....	4
2.2. Szervetlen folyadékáramlásos cellák.....	5
2.3. Szerves folyadékáramlásos cellák	12
3. Célkitűzés	21
4. Alkalmazott vizsgálati módszerek és eljárások.....	22
4.1. Ciklikus voltammetria (CV)	22
4.2. Elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS)	24
4.3. A cella vizsgálata a paraméterek ciklikus változtatásával	25
5. A kísérleti eredmények bemutatása és értékelése	26
5.1. A folyadékáramlásos cella összeállítása.....	26
5.2. Előzetes mérések	29
5.2.1. Ciklikus voltammogramok kiértékelésének módja	34
5.3. A rendszeren végzett kísérletek	35
5.3.1. Ciklizálási kísérletek	35
5.3.2. Forgókorongos ciklikus voltammetriás kísérletek.....	49
5.3.3. Az oxigén hatásának vizsgálata	54
5.3.4. Elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás mérések	55
5.3.5. Az energetikai adatok kiértékelése	56
6. Következtetések, az eredmények összefoglalása	62
Irodalomjegyzék.....	65
Függelék	68

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben ezelőtt nem megfigyelt mértékű technikai fejlődés játszódott le, melynek számos vívmányt köszönhetünk, ezek azonban megkövetelték az elektromos energiatárolási módszerek fejlődését is. Különböző alkalmazásokhoz igazodva különféle méretű, hatásfokú és élettartamú megoldásokat fejlesztettek ki. Kiemelt szerepet töltenek be az elektrokémiai elven alapuló energiatároló rendszerek. Ezek megoldást jelenthetnek az újszerű, megújuló energiaforrásokat elektromos energiává átalakító erőművek energiatárolási problémáira, teljesítményének időbeli ingadozásának kiküszöbölésére, illetve szerepet játszhatnak akár egy teljes elektromos hálózat támogatásában. Ezen kategórián belül elterjedt megoldásnak számítanak többek közt a savas ólomakkumulátorok, lítiumion akkumulátorok, üzemanyagcellák, nátrium-kén akkumulátorok és szuperkondenzátorok. Ezen rendszerek esetén előnyös a hosszú élettartam, azaz minél több töltési-kisülési ciklus elviselése a töltéskapacitás minimális csökkenése mellett, nagy teljesítmény és energiasűrűség, és nem utolsósorban megfelelő ár^[1]. Az utóbbi években az előzőleg felsorolt megoldások mellett egy új fejlesztés is megjelent a kereskedelemben, mely mindezen elvárásoknak kíván eleget tenni. Ez a folyadékáramlásos akkumulátorok (angolul „redox flow battery”, röviden RFB) családja, melyek különlegessége, hogy a redoxielektrodokhoz elektrolittartályok vannak csatlakoztatva és ezen két részegység közt az elektrolitoldatot szivattyúk használatával áramoltatják^[1]. A kutatásom során három ilyen rendszert állítottunk össze és különféle módszerekkel vizsgáltuk azokat (cellaciklizálás, ciklikus voltammetriás mérések, elektrokémiai impedancia-spektroszkópia). A következő alfejezetekben egy általános áttekintés keretében jellemzem a folyadékáramlásos cellákat, majd kitérek a szervetlen, illetve a szerves RFB-k különböző altípusaira a felhasznált elektroaktív komponensek kémiai minősége alapján, kiemelem ezek előnyeit és hátrányait. Alkalmanként részletezem az ezen cellákon elvégzett ciklizálási kísérleteket. Ezt követően ismertetem a kutatásom célkitűzéseit, az általunk alkalmazott vizsgálati módszereket, végezetül a kísérleti eredményeket.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. A folyadékáramlásos cellák általános jellemzése

Az RFB-k két redoxielektrodból állnak, amelyeken kémiai specieszek reverzibilis redukciója és oxidációja történhet meg az elektrolitoldatokba merített inert elektronvezetők felületén. Az utóbbinak az adott közegben megfelelő kémiai inertséggel, mechanikai stabilitással és vezetőképességgel kell rendelkeznie, az O_2 és H_2 képződésének nagy túlfeszültsége, nagy fajlagos felület és nem utolsó sorban alacsony ár mellett^[2]. Ezen megfontolások fényében erre a célra leggyakrabban grafit filcet használnak. Az elektrolitoldatot szivattyúk segítségével keringtetik a reakciótér és (általában) egy-egy elektrolittartály között a reakció közben. Az elektródreakció végtermékeit tartalmazó elektrolitoldatokat ezután a legtöbb kialakításban visszakeringtetik az eredeti tartályba, ahol elegyednek a frissebb elektrolitoldattal. Ezen moduláris, könnyen méretre szabható kialakítás egyik nagy előnye, hogy a tárolt energia és a teljesítmény egymástól független paraméterként szabályozható a reaktánsok koncentrációinak, illetve a tartályok méretének változtatásával^{[1][2][4]}. A két reakciótér között egy membrán helyezkedik el, mely a közegből származó ellenionok vándorlását engedélyezi. Ezek általában kation/anioncserélő membránok lévén H^+ vagy SO_4^{2-} -ionok (esetleg még PO_4^{3-} vagy halogenid) vándorlását biztosítják a két elektródtér között, de méretkizáráson alapuló membránokat is alkalmaznak. Leggyakrabban a Nafion kereskedelmi nevű kationcserélő membrán valamely típusát használják, melyet egy polimer alap perfluorkénsavval való kezelésével állítanak elő. Membrán nélküli cellák is léteznek, ahol a két elektrolitoldat laminárisan áramlik egymás mellett^[2]. Mivel akkumulátorok kisütésekor az áram iránya a töltés közbeni áram irányával ellentétes, ezért konvenció szerint pozitív elektródnak nevezzük azon elektródot, mely kisütéskor a katód szerepét tölti be.

Az RFB-k karakterizálásához és optimalizálásához fontos felkutatni a különféle veszteségek eredetét. Ez lehet többek közt a cella belső ellenállásából származó ohmikus veszteség, esetleg anyagtranszport, vagy kinetikai eredetű veszteség is^[1]. A mechanikai vagy hidraulikai veszteségek elkerülése érdekében megfelelő tömítéseket és szivattyút/szivattyúkat kell alkalmazni. Kiemelt fontosságú az elektroaktív specieszek két reakciótér közti átvándorlásának megakadályozása, minimalizálása (angol kifejezéssel „crossover”). Veszteséget okozhat továbbá az elektroaktív anyagok kémiai degradációja adott körülmények között elektrokémiailag inaktív vagy kevésbé aktív vegyületté. Mivel ezen cellákban egy

elektród két, egymással érintkező fázisa között anyagátadás nem, csak elektronátlépés történik, ettől fogva szükségszerűen mindkét reakciótér tartalmazza az adott elektrodreakcióhoz tartozó kémiai specieszek redukált és oxidált formáját egy meghatározott arányban. Ezen arány a cella töltöttségi szintjét (State of Charge, SOC) közvetlenül megadja. Abban az esetben, ha ugyanazon kémiai reakció játszódik le mindkét elektródon, a cellát szimmetrikus cellának nevezzük, melyet a redoxireakciókban résztvevő komponensek stabilitásának vizsgálatában alkalmaznak, ellentétes esetben aszimmetrikus celláról beszélhetünk. Az elektrolitoldat szervetlen vagy szerves anyagok általában vizes oldata, bár nemvizes közegű elektrolitoldatok használatával is folytak már kísérletek. Gyakorlati alkalmazásban fontos paraméter még ezen cellák ára, illetve ár/teljesítmény aránya. Bár az RFB cellák kialakítása nem túl bonyolult, bizonyos esetekben speciális anyagok, példaképp erősen savas vagy bázikus elektrolitoldat alkalmazásakor megfelelő, kémiailag ellenálló anyagok, vagy gázfázisú komponenseket tartalmazó RFB-k esetén nyomástartó tartályok használatára van szükség. A legfontosabb ármeghatározó tényezőt az elektroaktív komponensek beszerzése jelenti, hiszen ezek sok esetben csak a földön kis mennyiségben elérhető nehézfémek^[1], például a vanádium, mely különböző oxidációs állapotú formáit alkalmazzák ezen célra. Ezt az árküszöböt hivatottak nagymértékben csökkenteni az úgynevezett „all-organic” folyadékáramlásos cellák, ahol mind az anódon, mind a katódon szerves komponensek redoxireakciója játszódik le.

2.2. Szervetlen folyadékáramlásos cellák

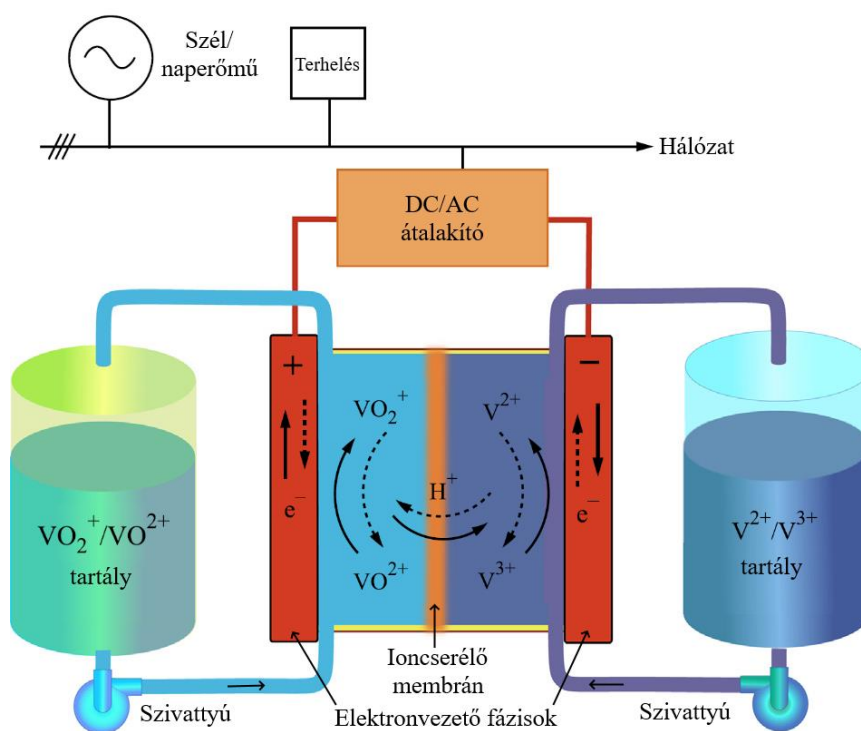
A folyadékáramlásos cellák kifejlesztése egy 1949-es német szabadalomra vezethető vissza^{[2][3][5]}, ahol többek közt az RFB-k általános felépítése összegezve van. Itt a feltaláló olyan rendszert írt le, ahol a két reakciótérhez két-két tartály van kapcsolva, így a töltés során keletkezett termékek nem vegyülnek a kiindulási elektrolittal. Kisütés esetén ilyenkor egyszerűen megfordítandó a keringtetés iránya. Ezen elrendezés manapság is releváns, hisz így állandó SOC melletti működés közben vizsgálható a cella. A feltaláló számos elektroaktív anyagot tartalmazó rendszer használatát leírja^[3], többek között egy olyan, később elterjedt rendszert, melynek pozitív elektródján a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, negatív elektródján a $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redoxireakció megy végbe, mindez kénsavas közegben. Egy másik rendszerben a feltaláló a cella mindkét oldalán króm specieszeket alkalmaz az elektrodreakciókhoz, mégpedig oly módon, hogy a cella negatív elektródján a $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, a pozitív elektródján a $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ redoxireakció játszódik le kénsavas közegben^[2]. E rendszerben azonban hidrogén is fejlődhet, valamint a CrO_4^{2-} -ion a toxicitása miatt manapság már kizorult a gyakran figyelembe vett

elektroaktív anyagok közül^[2]. Az ilyen, mind az anód- mind a katódreakcióban csupán egy elem különböző oxidációs állapotaihoz tartozó specieszek redoxireakcióin alapuló akkumulátor ötlete később a vanádium alapú RFB-k esetében vált kiemelt fontosságúvá. Az ezt követő években számos, különféle oxidációs állapottal rendelkező elemet is elméleti vizsgálatnak vetettek alá RFB cellában való alkalmazhatóság szempontjából^[2]. Az Egyesült Államok az elsők között volt, ahol az 1970-es években a NASA (Lewis Research Center) kezdeményezésére költséghatékonysági szempontokat is figyelembe véve fejlesztettek ki a Fe/Cr redoxpárok reakcióin alapuló RFB cellát^{[1][2][4][7]}. Az elektrolitoldatok összetétele 1,0 mol/dm³ Fe, illetve Cr tartalmú oldatok voltak (klorid sók formájában) 2,0 mol/dm³ koncentrációjú HCl vizes oldatában feloldva. A két elektródot elválasztó ioncserélő membrán átjárhatóságot biztosított a közegben található ellenionok számára. Elektronvezető fázisként porózus grafit filc elektródokat használtak^[4]. Ily módon sikerült a szerzőknek összeállítani egy 1 kW teljesítményű és 13 kWh energiatárolási kapacitású rendszert fotovoltaiikus alkalmazásra^[1]. Ebben az időszakban foglalkoztak a Fe³⁺/Fe²⁺ – Ti⁴⁺/Ti³⁺ rendszer kisülési karakterisztikáinak vizsgálatával is, szintén sósavas közeget használva^{[7][8]}. Már ekkor elkezdődött olyan RFB cellák fejlesztése, ahol valamely elektroaktív specieszt gyakran szerves anyagok használatával komplexbe vittek, így megváltoztatva az elektródreakció potenciálját^{[7][9]}. Az elektródok elektronvezető fázisainak lehetséges összetételével kapcsolatban is folytak kutatások^[7].

Egy másik szervesetlen rendszer, melynek nagyméretű változatát is kifejlesztették, a szulfid/poliszulfid negatív oldali elektrokémiai reakción alapul. A legelső ilyen cella egy 1984-es szabadalomra vezethető vissza^{[1][2][7][10]}, melyben olyan RFB cellákat állítottak össze a feltalálók, ahol a pozitív elektródon a Br₂/Br⁻ reakció játszódik le^{[2][7][10]}. Az egyik felsorolt példában a negatív oldalon 2 mol/dm³ Na₂S oldatot használtak porózus, 35 cm² geometriai felületű, szulfidréteggel bevont nikkel elektronvezető fázis mellett. A pozitív elektródon 1 mol/dm³ NaBr Br₂-mal telített vizes oldatát (1 mol/dm³ NaBr₃) használták elektrolitoldatként, mely folyékony brómmal volt kontaktusban, elektronvezető fázisként 35 cm² geometriai felületű grafit lapot alkalmazva. A két elektródot Nafion 125 membrán választotta el egymástól, a töltés kiegyenlítést Na⁺-ionok transzportja szolgáltatta. Az így összeállított, 100 % töltöttségi szinten lévő cellában a feltalálóknak 25 °C-on 1,74 V üresjáratú feszültséget (mely, feltételezve a fázisok belsejében és a szilárd-folyadék fázishatáron meglévő egyensúlyt, az elektromotoros erőnek felel meg) sikerült mérniük, 50 % SOC-nál pedig 1,5 V-ot^[10]. Ezen cellákat ipari alkalmazásra is gyártják, példaképp Japánban egy 2013-es adat szerint egy 1 MW teljesítményű

és 5 MWh energiatárolási kapacitású akkumulátorparkot üzemeltetnek, mely a napi áramszükséglet ingadozását hivatott kiegyenlíteni^[11]. A rendszer előnye, hogy más elterjedt szervesetlen RFB akkumulátorokhoz képest az elektrokémiai aktív anyagok alacsonyabb áron beszerezhetők, illetve az elektroaktív specieszek megfelelő oldhatósággal rendelkeznek (nagyobb, mint $1,0 \text{ mol/dm}^3$)^[1]. Aktív szén/poliolefin kompozit elektronvezető fázisokat alkalmazva az elektromotoros erő növekedését lehet tapasztalni töltés közben egészen 1,7 V-tól 2,1 V-ig az aktív szénre adszorbeálódott Br_2 -nak köszönhetően^[1]. Ezen összeállított rendszer viszont az elektrokémiai aktív anyagok átvándorlásához és nem kívánt H_2S és Br_2 keletkezéséhez vezetett^[1].

Az egyik legtöbbet vizsgált szervesetlen elektroaktív anyagokat alkalmazó cella az „all-vanádium” RFB^[2], ahol csupán a vanádium különböző oxidációs állapotú formái vesznek részt az elektrokémiai reakciókban. Egy tipikus vanádium-RFB sematikus rajza az 1. ábrán látható. Korábban a különböző vanádium specieszeket tartalmazó elektródokat más



1. ábra. Egy tipikus vanádium-RFB sematikus rajza váltóáramú hálózatba kötve. A szaggatott nyilak a kisütéskor, a folytonos nyilak a feltöltéskor végbemenő folyamatokat jelölik. Az „electrode” nevezetű részegység az elektród elektronvezető szilárd fázisát és az áramkollektort jelölik egyben^[16].

nehézfémek (például molibdén), vagy a vas redoxi reakcióin alapuló elektródokkal építették egy cellába^[12], de 1986-ban publikálták az első, csupán vanádium alapú RFB-t^{[7][13]}. A negatív elektródon töltéskor a $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, a pozitív elektródon a $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ redoxireakció játszódik le.

Ezen cellák előnye abban rejlik, hogy az elektrokémiai aktív ionok átvándorlása nem jár irreverzibilis, nem elektroaktív komponenssé való átalakulással^[1] ^[2]. Bár az átvándorlás így is a hatásfok csökkenésével jár, ezen folyamat egyrészt visszafordítható, másrészt az átvándorolt kémiai komponensek ugyanúgy részt tudnak venni az elektrokémiai reakcióban. Itt kénsavas elektrolitoldatot használva az ionvándorlást hidrogénionok biztosítják. Az elektronvezető fázisok anyaga grafit, melyek előkezelése elengedhetetlen a V^{3+}/V^{2+} reakció reverzibilitása szempontjából. Általában 1,5-2,0 mol/dm³ koncentrációjú vanádiumtartalmú oldatokat alkalmaznak 2 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatban, 25-35 Wh/dm³ energiasűrűséget érve el. Nagyobb koncentrációk esetén polimerizáció léphet fel a VO_2^+ és SO_4^{2-} specieszek között^[2]. Ilyen cellákból nagyságrendileg MW-os teljesítményű és MWh-ás energiatárolási kapacitású akkumulátorcsomagokat is létrehozta ipari alkalmazásra^[1]. A vanádiumsók oldhatóságának növelése érdekében halogenid ionokat, például bromidionokat lehetséges adagolni a rendszerbe, akár 70 Wh/dm³ energiasűrűséget is elérve. A hátránya ezen rendszernek viszont Br_2 -gőzök keletkezése az elektródreakció közben, melyet ki lehetséges küszöbölni komplexképző anyagok adagolásával^[1]^[15]. Hasonló cellákat akármilyen olyan anyag segítségével össze lehet állítani, melynek legalább három oxidációs állapota van^[2], de ezek közül csak az előbbi vanádium alapú RFB aratott az iparban sikert. Kísérletekben pozitív oldali elektródreakciónak alkalmazták még a Fe^{3+}/Fe^{2+} , $ClBr^{2-}/Br^-$, Ce^{4+}/Ce^{3+} , illetve a gázfázisú O_2/O^{2-} redoxireakciókat is^[2].

Másik kutatási területet jelent a gázhalmazállapotban is jelenlévő elektroaktív komponenseket tartalmazó RFB-k vizsgálata. Ezek abban térnek el a megszokott üzemanyagcelláktól, hogy megfordíthatóak, azaz mind töltésre, mind kisütésre alkalmasak^[1]^[2]. Elvben a legegyszerűbb ilyen felépítés a H_2 oxidációján és O_2 redukcióján alapuló rendszer. Gáz halmazállapotú komponensek használata viszont nagyban megváltoztatja ezen cellák felépítését. A tartálméret csökkentése szempontjából a hidrogént nyomás alatt kell a rendszerben vezetni, illetve újszerű, hidrogén tárolására alkalmas tömbfázisú anyagok is szükségesek^[2]. Az oxigén reaktivitása sokkal kisebb a hidrogénénél, és nagy képződési túlfeszültséggel rendelkezik a legtöbb gyakran használatos felületen, mely a teljesítmény romlásához vezet. Ennek kiküszöbölése érdekében kísérleteztek lúgos közegű folyadékfázis, nagy hőmérsékletek és tiszta oxigén használatával. Oxigén helyett lehetőség van alkalmazni más anyagokat is, példaképp klórgázt, vagy brómot, melyek sokkal kedvezőbb kinetikával reagálnak és képződnek a gyakran használt szénfelületeken^[1]. Az utóbbi előnye, hogy Br_3^- és Br_5^- -ionok képződése révén a használt Nafion membránokon való átvándorlás lecsökken, de a

korrozív és toxikus bróm használata ezen, és hasonló bróm tartalmú elektrolitokat kevésbé kívánatosá teszi RFB cellákban való használatra. Pozitív oldalra kísérleteztek még a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, illetve $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ redoxireakciókkal is. A hidrogén platinán, vagy platínával borított felületen, míg a pozitív elektródoldali komponens általában szénfelületen reagál^[2].

2016-ban egy $\text{H}^+/\text{H}_2 - \text{Br}_2/\text{Br}^-$ gázalapú RFB-n végeztek ciklizálási kísérleteket egy héten keresztül (100 ciklus) $i = \pm 0,4 \text{ A/cm}^2$ töltési és kisütési áramsűrűséggel (geometriai elektródfelületre normált), 0,5 V és 1,15 V cellafeszültség-határok között $10 \text{ cm}^3/(\text{min cm}^2)$ elektródfelületre normált áramlási sebességgel^[17]. Olyan cellákat, amikben a fent említett reakciók az elektródreakciók, már az 1960-as évektől kezdődően vizsgálnak. Ezen kutatás a félig áteresztő membránok anyagát volt hivatott optimalizálni, ebben a kísérletben Nafion/PVDF (polivinilidín-fluorid) kompozit kationcserélő membránt alkalmaztak. A negatív oldali elektronvezető fázist makropórusos szénfelület Pt-Ir-N_x katalizátorral való bevonásával készítették el (10 cm^2 geometriai felület). A pozitív oldali elektronvezető fázis módosítatlan grafit volt (10 cm^2), az elektrolitoldat összetétele itt $0,9 \text{ mol/dm}^3 \text{ Br}_2$ volt $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HBr}$ vizes oldatában. A töltéshatásfok mindvégig 0,95 felett, a voltaikus hatásfok (amely az átlagos kapcsolófeszültség kisütéskor és töltéskor kapott értékeinek hányadosa) 0,7 alatt volt, mely utóbbit a szerzők a kompozit membrán előkezelésének hiányának tudták be. A kísérleteket a szerzők szobahőmérsékleten végezték. A hidrogéntartályban a gáznyomás 130 kPa körüli volt^[17].

Az előzőekben tárgyaltak mellett léteznek még úgynevezett hibrid RFB-k, ahol az egyik elektrokémiai reakciópartner szilárd fázisban is jelen van. Ezek közül a legelterjedtebb a Zn/Br rendszer^{[1][2]}, ahol a pozitív oldalon a megszokott vizes közegű Br_2/Br^- reakció játszódik le, a negatív elektródon viszont fém cink oldódik, illetve szénfelületre válik le^[2]. Az alkalmazott elektrolitoldat közege savas, annak érdekében, hogy a nagyobb oxidációs számú bróm specieszek képződését elkerüljék. Emellett az elektrolitoldat bromid-, esetleg kloridionokat is tartalmaz a bróm oldhatóságának megnövelésére^[2]. Az első (bár nem folyadékáramlás elvén működő) Zn/Br akkumulátort egy 1885-ös amerikai szabadalom rögzíti^[3]. Az elemi bróm közismerten mérgező és korrozív anyag, mely utóbbit komplexbe vitellel lehet elnyomni, de ez az elektródpotenciált megváltoztatja, általában kisebb teljesítményt eredményezve. Ezen kívül a cink leválása nem egyenletesen történik meg, melynek következtében dendritképződés és így rövidzárlat következhet be^{[1][2]}. Egy jelentős veszteséget jelent a Br_3^- -ionok diffúziója a membránon keresztül az anódtérbe, mely jelenség minimalizálása érdekében szerves

komplexbépzőket, például kvaterner ammóniumsókat szoktak alkalmazni^[2]. A rendszer előnyei a jó reverzibilitás, nagy elektromotoros erő és alacsony ár, de korrózióra és az előbb említett önkisülésre hajlamos, emellett kis energihatásfokkal rendelkezik^{[1][2]}. Ipari alkalmazások közé tartozik egy nagyságrendileg MW-os energiakapacitású és 74 % energiahatásfokú rendszer, melyet először Ausztráliában állítottak össze 2011-ben^[1]. Hasonló problémák lépnek fel az ezzel rokon, de nagyobb elektromotoros erőt produkáló Zn/Cl rendszer használata esetén^[1]. Kísérleteztek még pozitív oldalon polihalogenid, vanadil- és cériumionokat tartalmazó redoxi reakciók alkalmazásával^[2]. Költséghatékonysági és toxicitási szempontból első megfontolásra az „all-vanadium” cellához hasonló „all-iron” rendszer tűnik ígéretesnek, ahol a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, illetve a Fe^{2+}/Fe redoxi reakciók játszódnak le^{[1][2]}. Ezen rendszerekben azonban a vas leválása, illetve oldódása lassan megy végbe, illetve a hidrogénfejlődés túlfeszültsége túl kicsi^[2], ezen kívül a mérhető elektromotoros erő a többi hibrid megoldáshoz képest is kisebb^[1]. Ezen problémák kiküszöbölése érdekében kísérleteztek negatív oldalon a Cd^{2+}/Cd redoxi reakció alkalmazásával, mely előnyösebbnek bizonyult^[2].

Példaként 2016-ban egy $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ hibrid rendszeren végeztek galvanosztatisztikus ciklizálási kísérleteket 50 cikluson keresztül. Az áramlási sebesség 1-1,2 dm³/min környékén volt. A negatív oldali elektrolitoldat kezdeti összetétele a következő volt: 250 cm³ oldatban 3 mol/dm³ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 mol/dm³ NH_4Cl , 0,3 mol/dm³ aszkorbinsav, 0,2 mol/dm³ InCl_3 . A pozitív elektrolitoldat kezdeti összetétele pedig a következő volt: 250 cm³ oldatban 2 mol/dm³ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1 mol/dm³ FeCl_3 , 2 mol/dm³ NH_4Cl , 1 mol/dm³ HCl . A szerzők Tokuyama A901 anioncserélő membránt alkalmaztak, az elektronvezető fázisok anyaga grafit volt, 25 cm² geometriai felülettel. Az alkalmazott töltési/kisütési áramsűrűség $\pm 40 \text{ mA/cm}^2$ volt. A negatív elektródhoz képest számított töltéshatásfok mindvégig 0,95 környékén ingadozott, elérve a 0,97 maximum értéket. A ciklizálási kísérletek alatt mindkét elektród potenciálját Ag/AgCl referenciaelektrodokkal szemben mérték. A kisütés addig tartott, amíg a negatív elektród referenciával szemben 0 V potenciálkülönbséget el nem érte, ezután ismét töltés következett. Az elektronvezető fázis optimalizálása során a szerzők polarizációs kísérleteket végeztek és sikerült elérniük 100 mA/cm² áramsűrűséget kevesebb, mint 20 mV túlfeszültség mellett^[18].

Külön érdekességet jelent a tradicionális ólomakkumulátor RFB-elvekre átgondolt változata, a „soluble lead acid battery”, mely ötletét legelőször 2004-ben vetették fel^[2]. A negatív elektródon az ólomakkumulátorhoz hasonlóan az Pb^{2+}/Pb reakció játszódik le, azaz ólom oldódik és válik le, mindez metánszulfonsav vizes oldatában. A pozitív elektródon az Pb^{2+}

ionok vízzel reagálva PbO_2 -ot hoznak létre H^+ -ionok keletkezése mellett. Mivel az egyik reakció kisütés alatt Pb^{2+} -ionokat termel, a másik pedig fogyaszt, ezért megvalósítható a rendszer membrán alkalmazása nélkül. Ameddig a szilárd Pb és PbO_2 fázisok jelen vannak, addig potenciálkülönbség mérhető a cellában. A hátrányok közé tartozik többek közt a szilárd fázisok növekedése, így dendritképződés miatti rövidzárlat kialakulása^{[1][2]}, melyet például komplexképző adalékanyagok hozzáadásával részben orvosolni lehet.

Kuriózumot jelentenek még a polioxometallátok (POM) (2013), a titán, a réz („all-copper”), a jód („all-iodine”) elemek redoxi reakcióira épülő RFB akkumulátorok, de elméleti megfontolások születtek még az f-mező elemeinek, például a plutónium felhasználására is, sokféle elérhető oxidációs állapotuk miatt. Ezen utóbbi elemek nagyméretű ipari felhasználására az előrelátható jövőben nincs sok esély magas beszerzési árunknak köszönhetően. Előállítottak még olyan rendszereket is, melyekben fémionokat különböző komplexbe vitték, például $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -EDTA, oxalátok, citrátok és aminok az elektródreakció potenciáljának növelése érdekében^[2].

Utolsóként kerülnek említésre a nemvizes közegű szervesetlen folyadékáramlásos akkumulátorok. Ezek előnye az, hogy vizes közeghez képest az oxigénképződés túlfeszültsége nagyobb, így nagyobb cellapotenciálok érhetők el^{[1][2]}. Ehhez hozzájárul azon tény, hogy számos anyag oldhatósága nemvizes közegben nagyobb vizes közeghez viszonyítva. Ilyen (főként szerves) oldószerek hátránya viszont, hogy vezetőképességük nem közelíti meg a vizes oldatokét, illetve maga az oldószer némely esetben kémiai átalakulásra hajlamos. Ezen felül az oldószerek beszerzési költsége nagyban meghaladja a vízét, ráadásul a legtöbbjük a környezetre ártalmas. Példaképp egy 2004-es szabadalom feltalálói egy olyan rendszert állítottak össze, melyben a $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ reakció játszódik le metánszulfonsavas közegben, így 0,5 A (50 mA/cm^2) töltési áramsűrűséget alkalmazva 2,5 V cellafeszültséget mértek a szerzők és maximálisan 120 Wh/dm^3 energiasűrűséget sikerült elérniük^[1].

2.3. Szerves folyadékáramlásos cellák

Az előbb említett cellák sok esetben nagy teljesítményük és méretnövelhetőségük ellenére egy kiemelendő hátránnyal rendelkeznek: az elektroaktív anyagok beszerzési költsége magas, ezzel a teljesítmény, illetve a töltéskapacitás szempontjából kevésbé gazdaságos választássá téve ezen akkumulátorokat más átmeneti energiatárolási megoldásokkal szemben. Első körben olyan rendszerekkel kísérleteztek, melyek egyik elektródján konvencionális szerves redoxifolyamatok játszódnak le, míg a másikon egy szerves vegyület redukciója, illetve oxidációja. Az elsők között ilyen cellát 2009-ben vizsgáltak, ahol a pozitív elektródon a $\text{QCl}_4/\text{H}_2\text{QCl}_4$ (klóranil, illetve ennek redukált formája), a negatív elektródon a Cd^{2+}/Cd reakciók játszódnak le^[6]. Fontosabb előrelépés volt egy 2014 januárjában publikált rendszer^[19], melynek szerves redoxifolyamatok az előzőekben már említett $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ reakció. A negatív oldali elektródreakció alapját az antrakinon-2,7-diszulfonsav (2,7-AQDS, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$) redukciója, illetve ezen redukált formájának (2,7-H₂AQDS, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2$) oxidációja szolgáltatja. Elektronvezető fázisként 2 cm^2 felületű, előkezelt szén-szálas szerkezetű lapot használtak. A H^+ -ionok vándorlását Nafion 212 kationcserélő membrán biztosította. Az elektrolitoldatok rendre 120 cm^3 térfogatban $0,5\text{ mol/dm}^3\text{ Br}_2$ $3\text{ mol/dm}^3\text{ HBr}$ vizes oldatában oldva a pozitív, illetve 120 cm^3 térfogatban $1\text{ mol/dm}^3\text{ AQDS}$ $1\text{ mol/dm}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ -oldatban oldva a negatív elektrolitoldatban. A szerzők megemlézték, hogy az AQDS vegyületének hidroxilcsoportokkal való szubsztitúciója esetén kisebb elektródreakció-potenciálok érhetők el és elméleti számításokat végeztek a különböző pozíciójú hidroxilcsoport-szubsztitúciók hatásának megállapítására. Az AQDS és származékainak használata az előbb említett költséghatékonysági előnyök mellett az AQDS/H₂AQDS redoxireakció kinetikailag gyors természete miatt is előnyös a gyakran használt szénfelületen, ezen okból katalizátorok alkalmazására sincs szükség, mely jelentős költségmegtakarítást jelent. Ezeken kívül a vegyület relatív nagy mérete miatt elhanyagolható mértékű átvándorlási hajlammal rendelkezik a membránon, és oldhatósága is megfelelő (nagyobb, mint 1 mol/dm^3 1 mol/dm^3 -es H_2SO_4 oldatban)^[19].

A cellát galvanosztatisztikus ciklizálásnak vetették alá. Kezdetben a pozitív elektródon $0,5\text{ mol/dm}^3\text{ Br}_2$ $2\text{ mol/dm}^3\text{ HBr}$ -ban oldott vizes oldatát, negatív elektródon pedig $0,1\text{ mol/dm}^3\text{ AQDS}$ 2 mol/dm^3 -es kénsavban oldott oldatát alkalmazták. A kísérletet $\pm 0,2\text{ A/cm}^2$ töltési-és kisütési áramsűrűséggel végezték $0,9\text{ V}$ és $0,4\text{ V}$ cellafeszültség-határok között 20 órán keresztül, 15 ciklust elérve. A töltéshatásfok $0,95$ környékén ingadozott. Ezt követően az

először leírt koncentrációkkal a szerzők $\pm 0,5 \text{ A/cm}^2$ áramsűrűséggel 1,5 V és 0 V feszültséghatárok között ciklizálták a cellát 100 órán keresztül 10 ciklust érve el. Itt a számított fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés (mely egy kisütési félciklus alatt áthaladt töltésmennyiség osztva az előző kisütési félciklusban áthaladt töltésmennyiséggel) átlagban a 0,99-et meghaladta, minimális kapacitásvesztést jelezve. 10 % SOC-nál 0,69 V, illetve 90 % SOC-nál 0,92 V elektromotoros erőt mértek a kisütési félciklusban. Mindkét ciklizálási kísérletet $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ áramlási sebességgel, 40°C -on végezték a szerzők^[19]. Egy későbbi cikkben a szerzők az előzővel hasonló rendszert ciklizáltak, összesen 106 cikluson, és több, mint 210 órán keresztül. Ez alkalommal Nafion 115 kationcserélő membránt alkalmaztak. A cellát $\pm 0,25 \text{ A/cm}^2$ áramsűrűséggel töltötték és sűtötték ki, minden ciklus során körülbelül 0 % töltöttségi szintről 100 % töltöttséget elérve. Az elektrolitoldatok összetétele és a feszültséghatárok az előző kísérletével megegyezők voltak. A számított fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés átlagosan $\mu_D = 0,99986$ volt, azaz a kísérlet során a kezdeti töltéskapacitás nagyjából 1,5 százalékot csökkent. Végző kísérletként a szerzők ugyanezen összeállítással $\pm 0,75 \text{ A/cm}^2$ töltési és kisütési áramsűrűséggel 750 ciklust lefuttattak. Itt a töltéshatásfok értéke 0,9835 a fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés átlagos értéke 0,9984 volt, azaz a 750 ciklus végeztével a kezdeti töltéskapacitás nagyjából 30 annak százalékára csökkent^[20].

A valódi áttörést azonban a csupán szerves elektroaktív anyagokat tartalmazó cellák kifejlesztése jelentette. Ugyanezen év júniusában más szerzők^[21] egy olyan cikket publikáltak, melyben bemutattak két olyan cellát, melyek pozitív elektródján töltés alatt 4,5-dihidroxibenzol-1,3-diszulfonsav (4,5-BQDS, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8\text{S}_2$) oxidációja, negatív elektródján antrakinon-2-szulfonsav (2-AQS, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$), illetve antrakinon-2,6-diszulfonsav (2,6-AQDS) redukciója történik meg. Az előző cellához viszonyítva a pozitív oldali szerves vegyület használata segít kiküszöbölni a bróm kezelésével kapcsolatos problémákat. A negatív oldali vegyületek redukált formái oxigén jelenlétében visszaalakulnak, így a szerzők összes kísérletüket, ciklizálást is beleértve, argonatmoszféra alatt végezték. Ciklizálási kísérleteknél 25 cm^2 geometriai felületű grafit elektronvezető fázist használtak, $1,0 \text{ dm}^3/\text{perc}$ áramlási sebességet alkalmazva. Az alkalmazott kationcserélő membrán Nafion 117 volt. A pozitív oldalon $0,2 \text{ mol/dm}^3$ 4,5-BQDS, a negatív oldalon $0,2 \text{ mol/dm}^3$ 2-AQS, illetve a másik cellában ugyanekkora koncentrációjú 2,6-AQDS oldatát használták fel, mind 1 mol/dm^3 -es kénsavoldatban. A kutatók arra a következtetésre jutottak, hogy ezen celláknál kiemelt fontossággal bír a reagensek és termékek anyagáramlásának gyorsasága és ezek oldhatósága a megfelelően nagy áramsűrűség eléréséhez^[21].

Ugyanezen szerzők egy későbbi, 2016-ban publikált cikkben^[22] olyan rendszert írtak le, melynek pozitív elektródján $100\text{ cm}^3\ 2\text{ mol/dm}^3\ 4,5\text{-BQDS}$, negatív elektródján $600\text{ cm}^3\ 1\text{ mol/dm}^3\ 2,6\text{-AQDS}$ 1 mol/dm^3 -es kénsavas oldatait használták fel, így 3:1 AQDS:BQDS anyagmennyiség-arányt létrehozva. Ezen felesleg két okból is indokolt: egyrészt az előzőekben említettek szerint az AQDS redukált formája oxigénnel könnyen reakcióba lép, és bár állandó argonáramoltatást alkalmaztak a szerzők ezen rendszer esetén is, a felesleg biztosítja, hogy kisebb oxigénnel való kitettség esetén se legyen negatív oldali limitáció. Másrészt a pozitív oldali elektroaktív komponensek lehetséges átvándorlásakor sem lép fel AQDS sztöchiometriai hiányából fellépő limitáció. Elektronvezető fázisként 25 cm^2 felületű egyedileg előkészített grafit elektródot használtak. A szerzők ezen cellát galvanosztatikusan ciklizálták 100 cikluson keresztül $1\text{ dm}^3/\text{min}$ áramlási sebességgel, $\pm 0,1\text{ A/cm}^2$ töltési- és kisütési áramsűrűséggel, $23\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Az első pár ciklus után a töltéshatásfok 1-hez közeli érték körül ingadozott. A cellafeszültség-határok $1,0\text{ V}$ és $0,0\text{ V}$ voltak. Egy töltési ciklus során 35 % töltöttségi szintnek megfelelő mennyiségű töltést vittek a rendszerbe, kisütés után 0 % töltöttséget elérve ismét. A rendszer energiahatásfoka (melyet a rendszer belső ellenállásával korrigált potenciál-idő adatokból számítottak) a szerzők számításai alapján $0,7$ környékén ingadozott. Egy másik, kiemelt fontosságú folyamat, melyet ezen kutatás során megfigyeltek, az elektroaktív anyag, ez esetben a BQDS kémiai átalakulása bizonyos számú töltés-kisütési ciklus bekövetkezte után, mely ismét a kapacitás, és számos ciklus letelte után az elektromotoros erő csökkenéséhez vezetett. Kezdetben $0,9\text{ V}$, majd 100 ciklus után már csak $0,7\text{ V}$ cellafeszültséget mértek a töltés végeztével. A szerzők megállapították, hogy ennek oka a pozitív oldali vegyület szabad szulfonsavcsoportok melletti hidroxil-szubsztitúció miatti elektródreakció-potenciál csökkenés volt^[22]. Ennek okán fontos az olyan elektroaktív komponensek alkalmazása, melyek a töltési-kisülési folyamat során nem alakulnak át az elvárt oxidációs/redukációs reakciótól eltekintve.

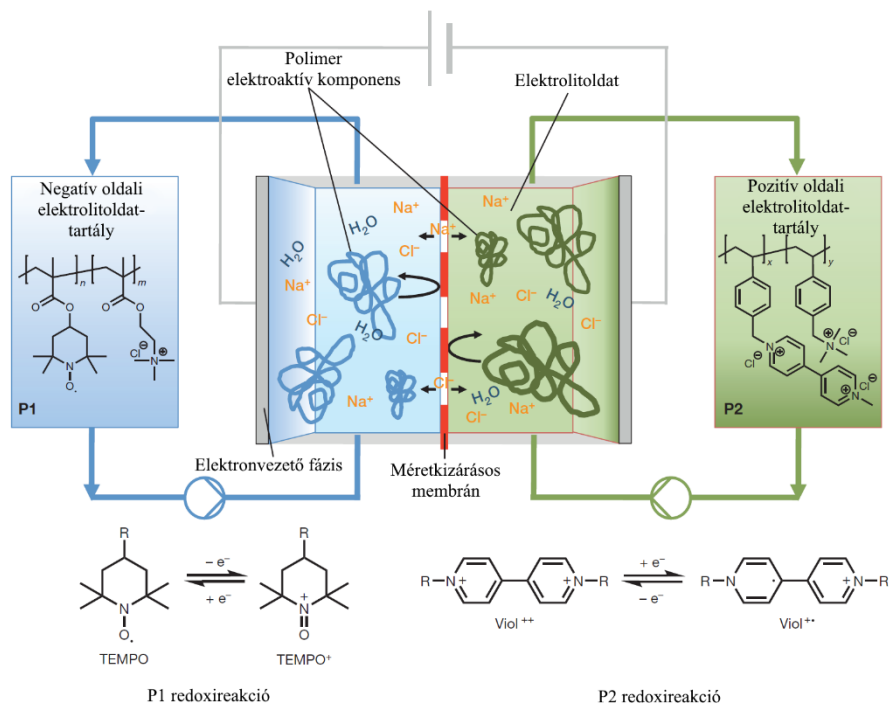
Ennek érdekében az előbbi szerzők 2017-ben egy olyan cikket publikáltak, melyben egy olyan rendszert vizsgáltak, mely pozitív oldalán 3,6-dihidroxi-2,4-dimetilbenzolszulfonsav (DHDMBS, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$) és negatív oldalán 2,7-AQDS vett részt a redoxi folyamatokban^[23]. A szulfonsavcsoportokhoz képesti orto-pozícióban lévő metilcsoportok megakadályozzák a hidroxil-szubsztitúciót előidéző Michael-addíciót, mely a vizsgálatok alapján be is bizonyult. Ezen rendszerrel viszont átvándorlás gyanúja lépett fel, azaz a pozitív oldali vegyület a kationcserélő membránon keresztül átvándorolt a negatív reakcióterbe, ezzel csökkentve az elérhető töltéskapacitást. A cella pozitív elektródján 1 mol/dm^3 DHDMBS volt feloldva 1 mol/dm^3 -es kénsavoldatban, a negatív elektródon pedig 1 mol/dm^3 2,7-AQDS volt oldva

szintén 1 mol/dm³-es kénsavoldatban. A szerzők 25 cm² területű grafit filc elektronvezető fázist, membránként Nafion 117 kationcserélő membránt alkalmaztak. Az elektródokat kondicionálás céljából 3 órán keresztül tömény kénsavban áztatták, majd ioncserélt vízzel többször átmosták. Ezen eljárás növeli az elektród elektrokémiai felületét annak hidrofílebbé tételével. Az áramlási sebesség 0,1-0,2 dm³/min volt, a ciklizálási kísérleteket 23 °C-on végezték. A kísérletek alatt mindvégig argonáramoltatást használtak, hisz az oxigéntől való elzárást kritikusnak találták a kapacitás stabilitása szempontjából. A ciklizálást $\pm 2,5$ A töltési- és kisütési árammal végezték (100 mA/cm²), 1,0 V és 0,005 V feszültséghatár között. A cellát 30 cikluson keresztül vizsgálták, a 25. ciklusban 100 % töltöttségi szinten felvett polarizációs görbék alapján a cella 500 mA/cm² áramsűrűsége is képes volt üzemelni. Impedanciavizsgálatok alapján a szerzők 20 m Ω ohmikus ellenállást mértek, mely ezen áramsűrűségnél 0,25 V feszültségesést okoz. A szerzők megemlítik, hogy ezen veszteséget minimalizálni lehet példaképp vékonyabb elektronvezető fázisok használatával. A 30 ciklus alatt a töltéshatásfok mindvégig 1 környékén maradt, jelezve az elektroaktív vegyületek kémiai stabilitását. A kisütések után visszanyert töltésmennyiség viszont nagyjából lineárisan csökkent, a kezdeti 3,8 Ah-ról 25 ciklus után 3,2 Ah-ig (fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés átlagosan 0,993). A vegyületek állapotának 25. ciklus utáni vizsgálata érdekében mindkét elektrolitoldatból 500 μ l körüli mennyiséget mintavételeztek. A pozitív elektrolitoldat mintáján végzett ¹H-NMR mérések is igazolták, hogy a DHDMBS valóban nem ment keresztül kémiai változásokon a ciklizálás során. A kémiai átalakulásból eredő kapacitásvesztést kizárva, a szerzők a pozitív oldali elektroaktív vegyület átvándorlására gyanakodtak. Ennek érdekében ¹H-NMR vizsgálatnak vetették alá a negatív elektród elektrolitoldatából vett mintát is, melyben valóban azonosították a pozitív oldali vegyületet. A pozitív oldali elektrolitoldatot forgókorongos voltammetriás mérésnek vetették alá 50 mV/s polarizációs sebességgel és 1500/min fordulatszámon 1 mmol/dm³ koncentrációban. Az így mért voltammogramot összevetették a ciklizálás előttivel és a diffúziós határáramok értékei alapján nagyjából 10 % koncentrációcsökkenést számítottak, mely közelítőleg megegyezik a kisütési töltéskapacitás csökkenésének mértékével. A pozitív oldali elektrolitoldatban AQDS nyomait nem lelték fel. Ezen információkból a szerzők arra a következtetésre jutottak, hogy a vegyületek átvándorlásának hajlama nagy mértékben függ a molekula méretétől^[23].

2016-ban számos kinon-alapvázú vegyület elektrokémiai stabilitását és RFB cellában való alkalmazhatóságát vizsgálták meg^[25]. Az elektronvezető fázisok anyagaként grafit filcet alkalmaztak, melyeket egy óráig 80 °C-os H₂SO₄/HNO₃ oldatban áztatva kezeltek elő (tömény oldatok 3:1 térfogataránya), majd azokat ioncserélt vízzel átmosták. A szerzők Nafion 117 kationcserélő membránt alkalmaztak, melyeket a leendő alkalmazandó rendszer kémhatásához igazodva kondicionáltak. Az elektrolitoldatokat 100 cm³/min áramlási sebességgel keringtették. A ciklizálást galvanosztátikus üzemmódban végezték ± 200 mA töltési és kisütési áramerősséggel. Az elektrolittartályok térfogata 25 cm³ volt. A vizsgálatok alanyát nem képző ellentétes elektródokon az elektroaktív specieszek feleslegben voltak alkalmazva. Az első három kísérletben a NQ(1,4)H (2-hidroxi-1,4-naftokinon, 0,2 mol/dm³), a NQ(1,2)S (nátrium 1,2-naftokinon-4-szulfonát, 0,2 mol/dm³) vegyületeket vizsgálták lúgos közegben (1 mol/dm³ KOH), pozitív elektródon ferrocianid-iont alkalmazva, illetve a HQ(1,4)S (kálium 2,5-dihidroxibenzoeszulfonát, 0,050 mol/dm³) savas közegben (1 mol/dm³ H₂SO₄), negatív elektródon 2,7-AQDS vegyületet alkalmazva. A szerzők az első pár ciklus után mindhárom vegyület alkalmazása esetén gyors kapacitásvesztést figyeltek meg. Példaképp NQ(1,2)S esetén 90 ciklus után a kezdeti 450 mAh feletti kisütéskor visszanyert töltés az első pár ciklus után 400 mAh alá csökkent, majd 90 ciklus elteltével 100 mAh környékén volt. HQ(1,4)S esetén a kezdeti 190 mAh körüli kisütött töltésmennyiség 30 ciklus elteltével csupán 80 mAh környékén volt. A töltéshatásfok mindvégig 1-hez közeli volt (HQ(1,4)S esetén 0,92 környékén), melyből a szerzők arra következtettek, hogy a kapacitásvesztés nem átvándorlásnak tudható be. A rendszerben ciklizálás alatt oxigén nem volt jelen, hisz a kísérletek előtt nitrogénnel 10 percen keresztül átáramoltatták azt. A többi okot kizárva a szerzők arra azt állapították meg, hogy a kapacitásvesztés oka ciklizálás során bekövetkező elektrokémiai változás lehet. Erre bizonyítékul szolgáltak más kinon származékok oldatain végzett ciklikus voltammetriás mérések, ahol a redukciós/oxidációs csúcsáramok aránya az elvártnál kisebb volt, jelezve elektrokémiailag inaktív oxidációs termékek keletkezését. A szerzők a kisütési és töltési feszültséghatárokat NQ(1,4)H esetében 0,1 V és 1,3 V, NQ(1,2)S esetében 0,3 V és 1,2 V, illetve HQ(1,4)S esetében 0 V és 1,4 V értékekre állították. A negyedik ciklizálási kísérletben a TEMPOL (4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil, 0,050 mol/dm³) elnevezésű szerves gyökvegyületet vizsgálták, negatív elektródon 2,7-AQDS-t alkalmazva. Az ehhez hasonló vegyületek előnye az, hogy oldhatóságuk megfelelően nagy semleges közegben is, így a korrozív erős savas vagy bázikus elektrolitoldatok használata elkerülhető. Ezen kísérletben a szerzők a vizsgált vegyületet 0,5 mol/dm³ foszfátpufferben oldották fel (pH = 7). A töltési és kisütési feszültséghatárok 1,6 V és 0 V értékeknél voltak. A

töltéshatásfok mindvégig 0,9 fölött volt. Az első 15 ciklus alatt nem volt számottevő csökkenés a kisütési töltésmennyiségben, mely kezdetben 180 mAh volt, de az elkövetkező ciklusokban, a végső 24. ciklusig csökkenés következett be, egészen nagyjából 80 mAh értékig. Ennek oka a szerzők feltételezése alapján a TEMPOL gyökmolekula már előzőleg felfedezett diszproporciója. Az itt leírt összes kísérletet a szerzők szobahőmérsékleten végezték^[25].

Egy 2019-ben publikált cikkben^[26] a TEMPO ((2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxil) rövidítésű vegyület egy ikerionos monomerrel való polimerizációjával a szerzők egy elektroaktív polimer vegyületet állítottak elő és teszteltek RFB cellában. Ismételten előnye a rendszernek, hogy semleges közegben is oldható a célvegyület, de polimerek esetében kihívást jelent a megfelelő oldhatóság elérése. Ez orvosolható megfelelő poláris csoportok elhelyezésével, ezen esetben az ikerionos monomer egységek töltötték be ezt a szerepet. Az minél nagyobb oldhatóság a méretnövelhetőség szempontjából fontos, azaz, hogy megfelelő töménységű oldatokat lehessen készíteni az elektroaktív komponensekből az elegendően nagy töltéskapacitás elérése érdekében. A másik, polimereknél hangsúlyosan felmerülő tényező, mely ronthat a teljesítményen, a nagy viszkozitás. Ez esetben ugyanis az ionok csökkent mozgékonyasága limitálja az anyagtranszportot, mely a hatékonyság csökkenésében mutatkozik meg. Ezen kutatásban a szerzők az előbb említett kopolimert pozitív oldali elektroaktív komponensnek, *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridínium dikloridot (metil viologén) negatív oldali elektroaktív komponensnek felhasználva állítottak össze egy RFB cellát. Egy ilyen cella sematikus rajza látható a 2. ábrán. Az elektrolitoldatok összetétele a következő volt: pozitív elektródon 10 cm³ kopolimer-oldat, negatív elektródon 15 cm³ metil viologén, mindkét elektrolitoldatban 1,5 mol/dm³ NaCl koncentrációval. A vegyületek koncentrációja 10 Ah/dm³ teoretikus töltéssűrűségnek megfelelő volt. Az elektronvezető fázisok anyaga 5 cm² geometriai felületű grafit filc volt, a két reakciótér szeparációját anioncserélő membrán biztosította (Fumasep FAA-3-50). A szerzők galvanosztatis ciklizálást végeztek 125 cikluson keresztül ± 8 mA/cm² felületi áramsűrűséggel, 1,35 V és 0,80 V cellafeszültség-határok mellett, 16 cm³/min áramlási sebességgel. Ezen paraméterek mellett az első ciklusban kisütéskor kinyert töltésmennyiség 87,5 mAh volt, összevetve az elméleti 100 mAh-val ez 88 % töltöttségi szintnek felel meg. A ciklizálás előtt 0 V cellafeszültség mellett végzett EIS mérés alapján a cella belső ellenállása 0,42 Ω volt. A töltéshatásfok értéke a 125 ciklus alatt 99,0 százaléknak adódott, 5,33 Wh/dm³ kisütési energiasűrűség, 93 % voltaikus hatásfok és 92 % energiahatásfok mellett. A szerzők az összes kísérletet argonatmoszféra alatt végezték^[26].



2. ábra. Az előző bekezdésben leírt cellához hasonló polimer-RFB működési elve az elektródreakciókat is feltüntetve, ioncserélő membrán helyett itt méretkizárásos membrán van feltüntetve^[5].

Egy kutatás, melynek eredményét 2018-ban publikálták^[14] megvizsgálta az RFB-k kapacitásveszteségének okait és időbeliségét. Ehhez olyan szimmetrikus cellát alkalmaztak, melynek két elektrolitoldata összetételében megegyezik, de a tartályok térfogata eltér egymáshoz képest. Elektroaktív komponensek közül 2,6-dihidroxi-antrakinont (2,6-DHAQ, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$), 2,7-AQDS-t és metil viologént vizsgáltak. DHAQ vizsgálatánál ciklusok közti szünetek beiktatásával kísérleteztek és megállapították, hogy a kapacitásveszteség a mérési körülmények között kizárólag csak a töltöttségi szinttől és az eltelt időtől függ, a ciklusszámától nem. A szerzők vizsgálatai alapján a szüneteltetési időszakokban bekövetkező kapacitásveszteség csak kémiai átalakulásnak tudható be, azaz jelentős átvándorlás csak ciklizálás közben lép fel. Példaképp 0 % töltöttségi szintnél a napi kapacitásvesztés 10 százalék, 50 % SOC-nál 1 százalék, és 100 % SOC-nál elhanyagolható mértékű. AQDS esetén a napi kapacitásveszteség nagyjából 0,08 % ciklizálástól függetlenül. A redukált forma esetén ez napi 0,2 %. Metil viologén esetében, mely elektrokémiai folyamatok hatására irreverzibilisen átalakul, és 1,5 % napi kapacitásveszteséget mutatott, BTMAP (bis(trimetilammóniumpropil)) funkciós csoportokkal ellátva és ezen vegyületet felhasználva alig mérhető mértékű kapacitásveszteséget tapasztaltak. Ez egyben demonstrálja az elektrokémiailag előidézett degradáció megakadályozásának mind a lehetőségét, mind a fontosságát. A kutatás ajánlja a maximális töltéskapacitás csökkenésének időbeli és nem ciklusonkénti megadását, legfőképp olyan cellákban, ahol az átvándorlás mértéke bizonyítottan minimális^[14].

Egy későbbi ez évi cikkben^[27] egy bázikus közegben oldott negatív oldali elektroaktív komponens stabilitását vizsgálták szimmetrikus cellateszteléssel. A vizsgált vegyület egy karbonsavcsoportokkal funkcionizált antrakinon-származék a 2,6-DBEAQ (4,4'-[(9,10-antrakinon-2,6-diil)dioxi]-dibutirát) volt. A kapacitáslimitált oldali elektrolitoldat térfogata 5 cm^3 , a nem kapacitáslimitálté 10 cm^3 volt, mindkét elektrolitoldatban $0,10\text{ mol/dm}^3$ 2,6-DBEAQ, illetve egy másik kísérletben $0,65\text{ mol/dm}^3$ 2,6-DBEAQ koncentrációval. A vegyületek mindkét esetben 1 mol/dm^3 KOH-oldatban voltak feloldva, ahol a 2,6-DBEAQ oldhatósága $1,10\text{ mol/dm}^3$. Mindkét elektrolitoldatban az elektroaktív komponensek kezdetben 50 % töltöttségi szinten voltak, ezen összetételt a szerzők elektrokémiai úton érték el. Ebből az előzően leírtak alapján 5 cm^3 -t mértek be a kapacitáslimitált, 10 cm^3 -t a nem kapacitáslimitált oldalra. Az elektronvezető fázisok karbonpapírból álltak 5 cm^2 geometriai felülettel. A ciklizálást ezután potenciosztatikusan végezték, nagyjából 0 % és 100 % SOC (kapacitáslimitált elektródhoz mérve) között $\pm 0,2\text{ V}$ töltési- és kisütési feszültséggel, $\pm 2\text{ mA/cm}^2$ áramsűrűség határok között. A használt membrán Nafion 117 volt, melyet egy éjszakán keresztül 1 mol/dm^3 KOH oldatban áztattak. Az elektrolitoldatokat $60\text{ cm}^3/\text{min}$ áramlási sebességgel keringtették perisztaltikus szivattyúk segítségével. A cellát a ciklizálási kísérletek alatt mindvégig N_2 atmoszféra alatt tartották. A ciklizálást Biologic VSP 300 potenciosztát használatával végezték. A $0,10\text{ mol/dm}^3$ 2,6-DBEAQ tartalmú cella esetében napi 0,0080 % (13 napon keresztüli ciklizálás, nagyjából 900 ciklus), a $0,65\text{ mol/dm}^3$ 2,6-DBEAQ tartalmú cellánál napi 0,0075 % (26 napon keresztüli ciklizálás, nagyjából 215 ciklus) átlagos kapacitásvesztést mértek^[27].

Az előzőekben említettek szerint a kapacitás csökkenésének egyik fő oka a membránon áthatoló kismolekulák miatti veszteség. Ennek kiküszöbölésére megoldást jelenthet nagyobb méretű elektrokémiaailag aktív molekulák kifejlesztése. 2016-ban olyan kutatást publikáltak, melyben a negatív elektrolitoldatban oldott elektroaktív anyag a riboflavin által inspirált alloxazin-7/8-karbonsav volt (ACA)^[28]. Hasonló vegyületeket már 2014-ben is vizsgáltak RFB cellákban^[29]. Az elektronvezető fázis anyagaként 5 cm^2 geometriai felületű porózus grafitot alkalmaztak, illetve membránként Nafion 212 kationcserélő membránt, melyet 24 órán keresztül ioncserélt vízben áztatva kondicionáltak (az áramkör zárását ez esetben K^+ -ionok vándorlása biztosítja). Az áramlási sebesség $60\text{ cm}^3/\text{min}$ volt. Pozitív oldali elektrolitoldatban a szervesetlen ferrocianid/ferricianid rendszert alkalmazták. A ciklizálásra használt cellában az elektrolitoldatok összetétele a következő volt: negatív oldalon $0,5\text{ mol/dm}^3$ ACA (1,5 mmol), pozitív oldalon $0,4\text{ mol/dm}^3$ ferrocianid (4,5 mmol) és $0,04\text{ mol/dm}^3$ ferricianid (0,46 mmol).

Mindkét oldat kémhatását $\text{pH} = 14$ értékre állították KOH adagolásával. A pozitív oldali elektroaktív komponensek sztöchiometriai feleslegben voltak a negatív oldalhoz képest, így azt téve kapacitásmeghatározóvá. 100 % töltöttségénél a mért elektromotoros erő 1,20 V volt. Szobahőmérsékleten végzett polarizációs vizsgálatok alapján a maximum felületi teljesítménysűrűség $0,35 \text{ W/cm}^2$, ahol az áramsűrűség $0,58 \text{ A/cm}^2$ értéket veszi fel. A cellát 400 cikluson keresztül vizsgálták 1,8 V töltési és 0,4 V kisütési feszültséghatárok mellett. A töltéshatásfok $\pm 0,1 \text{ A/cm}^2$ töltési- és kisütési áramsűrűség mellett 0,997 környékén ingadozott, minimális átvándorlást jelezve. Az energiahatékonyság átlagban 63 % volt. A 400 ciklus alatt a fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés 0,91 fölött maradt, ami ciklusonként 0,023 % kapacitásvesztést jelent. 1 mol/dm^3 ACA koncentráció melletti ciklizálásnál 74 % energiahatékonyságot, 99,7 % töltéshatásfokot és 99,95 % fokozatos kisütési kapacitáscsökkenést számítottak. A szerzők számítógépes modellezéssel két alloxazin-származékot ismertek fel, melyek használata az előző rendszerhez képest akár 10 % potenciálkülönbség-növekedést produkálhat^[28].

2017-ben egy olyan kutatás eredményeit publikálták, melyben az RFB két elektrolitoldata egymással nem elegyedik, két különálló fázist alkotva, így létrehozva a lehetőségét egy membránmentes, nem lamináris áramláson alapuló RFB cellának^[30]. A vizes fázis összetétele $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl oldatban $0,1 \text{ mol/dm}^3$ H_2Q (para-hidrokinon, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$). A nemvizes fázisban elektrolitoldatként ionfolyadékot alkalmaztak, melynek összetétele $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (1-butil-1-metilpirrolidinium bisz(trifluor-metánszulfonil)imid), melyben $0,1 \text{ mol/dm}^3$ BQ (para-benzokinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) volt feloldva. Az elektrolitoldatok térfogata megegyező volt (4 cm^3). A benzokinon redukciója ezen ionfolyadék közegben két külön lépcsőben játszódik le vizes közeggel ellentétben, másrészt ezen közegben redukció során nem fenolszármazék keletkezik, hanem első lépésben anion-gyök, második lépésben dianion, melyek redukciós reakciók elektródpotenciálja kisebb a vízben lejátszódókhöz képest. Ez ígéretes utat nyithat az RFB cellák fejlődésében, hisz egy alaphól (vizes közegben) csak kétféle oxidációs számban létező vegyület ily módon három, esetleg több oxidációs formában is elérhető, kihasználva az átvándorlás miatt fellépő kapacitásvesztés kiküszöböléséből eredő előnyöket. A szerzők által elvégzett ciklikus voltammetriás mérések alapján az elektromotoros erő ideális esetben az 1,4 V értéket is elérheti. Hátrányként jelentkeznek viszont az ionfolyadék nagy viszkozitásából származó anyagáram- és kinetikai természetű limitációk, melyek vizes közeghez képest kisebb diffúziós és reakciósebességi állandókhöz vezetnek^[30]. A szerzők prototípusként egy keringtetés nélküli cellát állítottak össze 5 cm^2 geometriai felületű szén filc

elektrodokkal $\pm 0,2 \text{ mA/cm}^2$ töltési- és kisütési áramsűrűséggel, 2,0 V és 1,0 V cellafeszültség-határokkal, melyet 75 cikluson keresztül működtettek. Ezen ciklusok alatt mind a töltéshatásfok, mind a kezdeti értékre normált kisütési töltésmennyiségek 1-hez közeli értéken maradtak. Az energiahatékonyság 0,7 környékén ingadozott. 35 % SOC-nál $0,025 \text{ mA/cm}^2$ kisütési áramsűrűséggel a mért, teoretikushoz képesti áthaladt töltések aránya 0,9 volt. Polarizációs méréseknél ($-0,05 \text{ mA/cm}^2$ kisütési áramsűrűség) a kezdeti kisütési feszültség 1,4 V, a felületi teljesítménysűrűség $0,6 \text{ mW/cm}^2$ volt. Ezt követően a feszültség 0,9 V-ra esett, majd 6 óra kisütés során lineárisan csökkent nagyjából 0,6 V-ig^[30].

3. Célkitűzés

A 2020-ban megvédett szakdolgozatomban összefoglaltam az első, közreműködésemmel összeállított folyadékáramlásos cellával és az azzal végzett ciklizációs kísérletekkel kapcsolatos tapasztalataimat. A jelen összefoglalt munka célja a téma továbbfejlesztése. Ez három, a korábbi tapasztalatokat is figyelembe véve kiválasztott és összeállított, szerves elektroaktív komponenseket tartalmazó folyadékáramlásos akkumulátorral végzett kísérleteim ismertetését, illetve azok eredményeinek feldolgozását jelenti. A vizsgált komponensek közül a pozitív elektródtérben alkalmazott vegyületet eddig ilyen rendszerben még soha nem tesztelték. Célul tűztem ki, hogy a cellákon végzett ciklizálási kísérletek eredményei alapján azok különböző hatékonysági jellemzőit megállapítsam, illetve ezen adatokat értelmezsem. A ciklizálási kísérletek mellett kiegészítő, de fontos információként szolgálnak az elektrolitoldatokból bizonyos számú félciklus letelte után vett mintákon végzett forgókorongos ciklikus voltammetriás mérések. Következtetésként ismertetem a különböző rendszerek vizsgálatai során kapott eredményeket, ezeket összevetem, és a különféle tendenciákra magyarázatot adok. Az általunk alkalmazott fokozatos fejlesztések szintén bemutatásra kerülnek, ezeknek fontos szerepük van a rendszerek hatásfokjellemzőinek javulásában. Három fő fejlesztési irányt azonosítottunk: az elektroaktív molekulák stabilitásának növelése, az optimális membrán kiválasztása, illetve a környezeti tényezők hátrányos hatásának csökkentése. Ezek közül mi az utóbbi két irány mentén végeztünk változtatásokat. A felhasznált pozitív oldali vegyületet a Megújuló Energia Kutatócsoport (ELKH TTK) tervezte meg és állította elő, azt a szakirodalomban javasolt^[23] stratégiát követve, amely az elektroaktív vegyületek stabilitásának molekulaszervezeti alapokon történő javításán alapul.

4. Alkalmazott vizsgálati módszerek és eljárások

4.1. Ciklikus voltammetria (CV)

A ciklikus voltammetria a manapság legelterjedtebb elektrokémiai vizsgálati módszerek közé tartozik. Ezen potenciodynamikus módszer azon alapszik, hogy egy (manapság számítógép-vezérelt) műszer a felhasználó által megadott potenciáltartományon belül, meghatározott polarizációs sebességgel időben lineárisan változó potenciált helyez a vizsgálni kívánt rendszerre az áramerősség mérése mellett. A megadott potenciálküszöb elérése után ezen mérést elvégezzük ellentétes polarizációval is egy hasonlóan megadott potenciálküszöbig, így létrehozva egy ciklust. Ezen ciklusok egymás után többször is ismételhetők, melyek száma szintén megadandó. Az így adódó idő-potenciál diagram egy periodikusan ismétlődő háromszögjelnek felel meg. A mért áramerősséget az elektródpotenciál függvényében ábrázolva kapjuk a ciklikus voltammogramot. A módszer használható elektrokémiaileg aktív anyagok jellemzésére a voltammogramon megjelenő oxidációs/ redukciós csúcspotenciálok, illetve az ezekhez tartozó csúcsáramok segítségével.

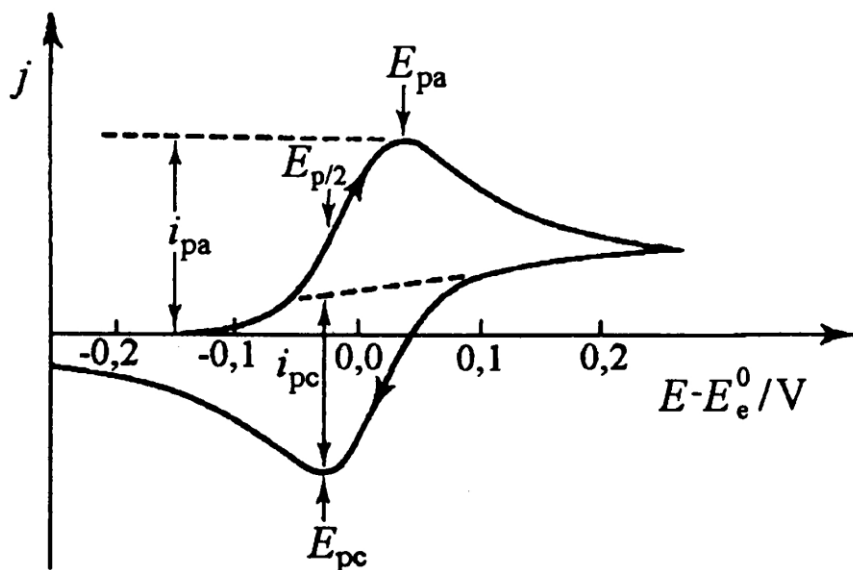
A csúcsáramra vonatkozó összefüggést 25 °C-on a következő közelítő egyenlet adja meg (Randles–Ševčík egyenlet):

$$I_p = 2,78 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_i^{1/2} c_i^* v^{1/2} \quad (1)$$

ahol I_p a mért csúcsáram (A), A az elektród felülete (cm^2), D_i (cm^2/s) és c_i^* (mol/cm^3) az elektrokémiai reakcióban résztvevő részecske diffúziós együtthatója, illetve koncentrációja, míg v (V/s) a polarizációs sebesség^[31].

Egy tipikus voltammogramot mutat be a 3. ábra. A ciklikus voltammogramból számos információ nyerhető. Egyszerű, egyelektronos folyamatok esetén egy oxidációs és egy redukciós csúcs megjelenését tapasztaljuk a megfelelő anódos és katódos potenciálokkal (E_{pa} , E_{pc}) és felületi áramsűrűségekkel (i_{pa} és i_{pc}). A csúcsok helyzetéből és alakjából a reakciók reverzibilitására lehet következtetni. Gátolt töltésátlépési reakció esetén a csúcspotenciálok egymástól eltávolodnak, illetve a csúcsok alakja is elnyúlik^[31].

Forgó korongos ciklikus voltammetriás mérések esetén bizonyos kinetikai paraméterek (például diffúziósebesség) meghatározására megkönnyíthető. Ez esetben a CV mérések során villanymotor forgat megadott fordulatszámmal egy henger geometriájú elektródfejet. Ezen fej



3. ábra. Egy reverzibilis redoxirendszer ciklikus voltammogramja inert (Pt) elektródon^[31].

általában egy teflon, vagy más szigetelő által körülvett tömör henger fémtestet tartalmaz. Forgógyűrűs korongelektród esetén ezt koncentrikusan körülveszi egy palást geometriájú fémtest is. Ezek alsó része az elektrolitoldattal érintkezve egy korong, illetve egy gyűrű felületet képeznek, melyek két elektronvezető fázisként szolgálnak a CV mérések során és külön-külön, illetve akár egyszerre is alkalmazhatók a mérésnél munkaelektródként. Az elektródfejet kívülről teflon, vagy hasonló szigetelő tulajdonságú anyag veszi körül. Az elektródfej belső terét egy másik fém tölti ki, mely a fémes hozzávetés szerepét tölti be az előbb említett elektródokhoz. A forgatás következtében az elektródfej alatti oldatréteg áramlásnak indul, mely következtében a voltammetriás görbén diffúziós határáram szakasz alakulhat ki. Ezen szakasznak a koncentrációfüggését a Levics-egyenlet írja le megfelelő határfeltételek mellett^[31]:

$$J_L = 0,62 n F A D_o^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c_o^* \quad (2)$$

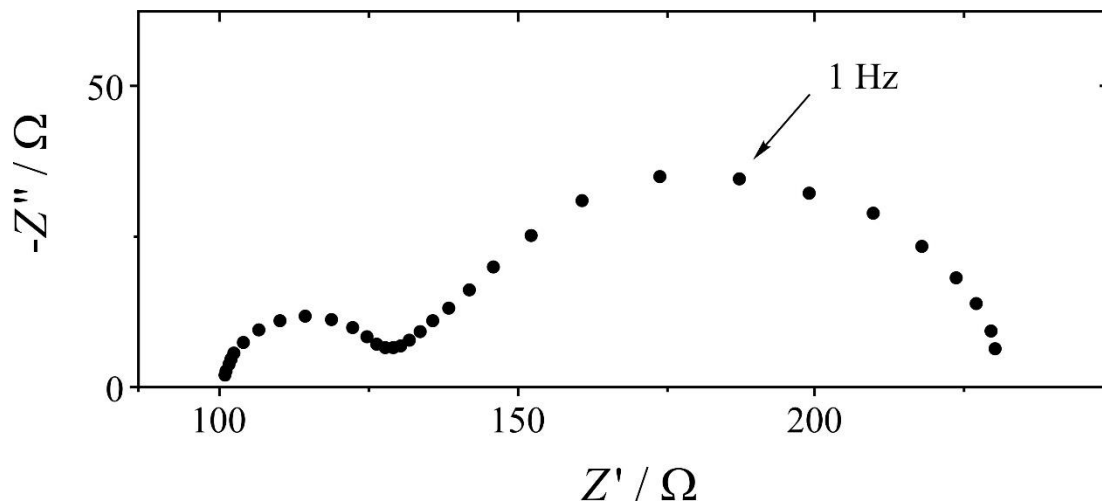
ahol J_L a határáramszakasz értéke (A), n az elektródreakcióban résztvevő elektronok száma, F a Faraday-állandó (96485 C/mol), A az elektród felülete (cm²), D_o a részecske diffúziós együtthatója (cm²/s), ω a forgatási szögsebesség (1/s), ν a kinematikai viszkozitás (cm²/s) és c_o^* az elektrokémiaailag aktív speciesz tömbfázisbeli koncentrációja (mol/cm³).

Abban az esetben, ha az oldatban jelen van egy vegyület mind oxidált, mind redukált formája, a megfelelő potenciáltartomány beállításával forgó korongos méréseknél mindkét alakhoz határáram-szakaszok nyerhetők. Ezen szakaszok aránya, a két alak diffúziós állandóját

meg egyezőknek feltételezve, megadja azok oldatbeli koncentrációarányát. Mi ezen módszert több alkalommal is alkalmaztuk a vizsgált RFB cellák töltöttségi szintjének ellenőrzéséhez. Forgógyűrű alkalmazása kiemelten hasznos az elektródreakció közti- vagy végtermékeinek analizálására, hisz a forgás által létrehozott konvenció ezen anyagokat a korongtól a közeli gyűrű felé tereli, ahol azok kvantitatívan és kvalitatívan meghatározhatók, vagy további reakcióba vihetők. A koncentrációarányok meghatározásához mi csak a korong felületét (Au) vettük segítségül. A kísérletek során a Metrohm Autolab PGSTAT302N berendezést vettük igénybe a ciklikus voltammogramok felvételéhez.

4.2. Elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS)

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia elektrokémiai rendszerek vizsgálatára, kinetikai- és transzportparamétereinek meghatározására alkalmazott hatékony módszer. A mérés során egy egyenáramú feszültségjelre szuperponált szinuszosan váltakozó feszültség- vagy áramjelet kapcsolunk, és mérjük a munkaelektrodon átfolyó áramot vagy a feszültséget a munka- és referenciaelektrod között, amely lineáris rendszer esetén szinuszfüggvény szerint változik. Az impedanciát a perturbáló (gerjesztő) és a mért jel összehasonlítása („korrelációja”) alapján számítjuk. A módszer előnye, hogy az így módon alkalmazott jel csak kis mértékben polarizálja a rendszert, kevésbé mozdítva el azt az egyensúlyi vagy stacionárius állapotából. Általában az impedancia valós részét (Z') ábrázoljuk az abszcisszán, képzetes részének ellentettjét ($-Z''$) az ordinátán, ez az úgynevezett Nyquist-diagram, vagy általánosabb matematikai elnevezéssel Argand-diagram. Egy megadott frekvenciatartományon belül több ponton megmérve az impedanciát, a 4. ábrához hasonló grafikont kapunk. A legnagyobb frekvenciákon (például 20 kHz körül) általában az impedancia képzetes része zérus (induktív tag hiánya esetén), vagy ahhoz közeli, a valós része pedig a rendszer ohmikus ellenállásával egyezik meg. Ilyenkor az oldatellenállás állandónak tekinthető az elhanyagolható iontranszport miatt. A nagyfrekvenciás tartományban egy tipikus, töltésátlépésre jellemző félkörív látható. Ennél kisebb frekvenciákon az elektrokémiai folyamatokat a töltéstranszport limitálja. A legkisebb frekvenciákon diffúziólimitált viselkedést tapasztalhatunk. A kísérletek során az EIS méréseket a Zahner Zennium elektrokémiai munkaállomással végeztük.



4. ábra. Egy ideális felületi EIS válaszfüggvény Argand-diagramja.

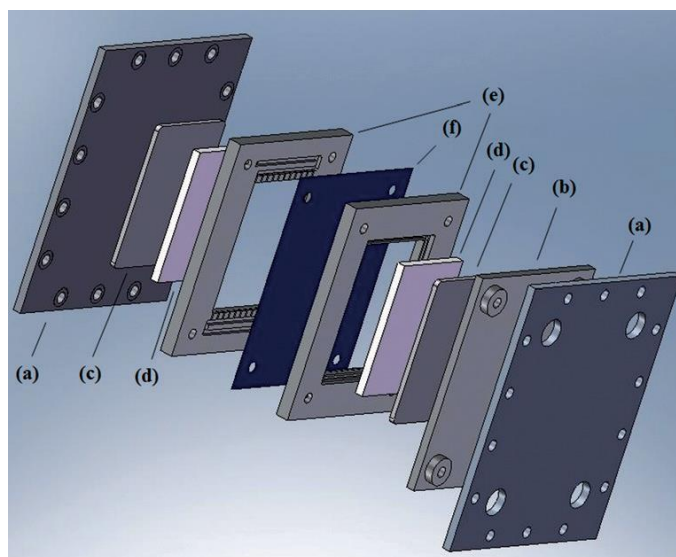
4.3. A cella vizsgálata a paraméterek ciklikus változtatásával

Ezen módszer során az elektrokémiai cellát töltési és kisütési periódusoknak vetjük alá (jobb kifejezés hiányában a továbbiakban ezt az eljárást a „cella ciklizálása”-ként fogom említeni). Ennek célja a cella élettartamának, illetve az elektroaktív komponensek stabilitásának meghatározása. Egy ciklizálási kísérlet elvégezhető állandó feszültség (potenciosztatikus ciklizálás), állandó áram (galvanosztikus ciklizálás), állandó ellenállás, illetve állandó teljesítmény beállítása mellett egyaránt. Legelterjedtebben a galvanosztikus módszer használatos, mi is ezt választottuk. Ilyenkor egy megfelelően megválasztott árammal töltjük (I_C), illetve kisütjük (I_D) a cellát megadott töltési (E_C), illetve kisütési (E_D) feszültséghatárok között. Műszertől és vezérlőprogramtól függően feszültséghatárok helyett időintervallumok is megadhatók, ilyenkor galvanosztikus ciklizálás esetén közvetlenül megadjuk a kívánt bevitt (q_C), illetve kinyert (q_D) töltésmennyiségeket. A ciklizálási kísérleteket a Zahner Zennium elektrokémiai munkaállomás segítségével végeztük.

5. A kísérleti eredmények bemutatása és értékelése

5.1. A folyadékáramlásos cella összeállítása

A kísérletek elvégzéséhez három folyadékáramlásos cellát állítottunk össze. Egy hasonló, bár az általunk alkalmazottól eltérő cella reaktorának sematikus rajza az 5. ábrán látható. A betűkkel jelölt részek a következők: a - véglemez, b - szigetelő lemez, c - grafit lemez, d - grafit filc, e - áramlási keret, f - membrán.

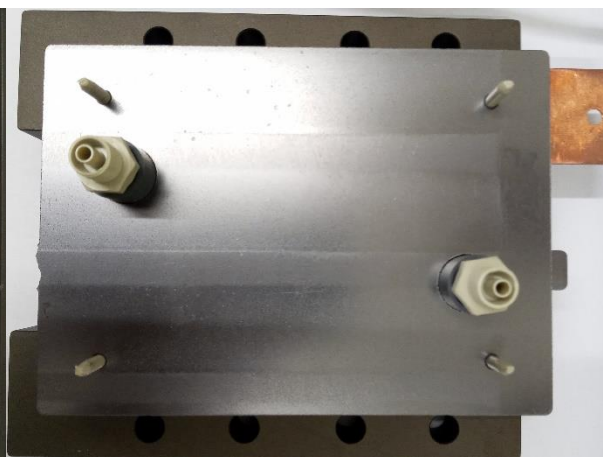


5. ábra. Egy általános folyadékáramlásos cella reaktorának felépítése^[2].

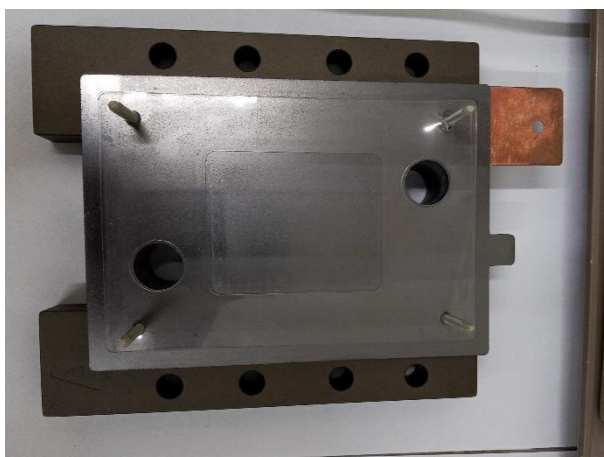
Mi a kísérletek alatt a Pinflow cég által gyártott „Lab-cell” megnevezésű reaktort használtuk. Ennek egy térfelének összeállítását a 6-11. ábrák szemléltetik (ez egy előző rendszer, de csak az ioncserélő membrán tér el az itt leírt kialakításhoz képest). A teljes elektrokémiai reaktor két ilyen térfél összezsavarozásából áll össze (összesen egyetlen ioncserélő membránnal). Az első két (2. és 3. számú) rendszer esetén az elektrolitoldatokat 250 cm³ térfogatú szívópalackokba mértük be, még a harmadik (5. számú) cella esetén nagyjából 100 cm³ térfogatú egyedileg elkészített üvegtartályokat használtunk, ezek oldalnyílását műanyag csövekkel csatlakoztattuk az elektrokémiai reaktorhoz. A csöveket a 3. cella és az 5. cella esetén alumíniumfóliával vontuk be a levegő beszívargásának csökkentése érdekében, mely nagy mértékben javította a rendszer hatékonyságát a 2. cellához képest. A felszívást a palackok aljáig leérő üvegcsövekkel valósítottuk meg, melyeket az 5. cella esetén a tartályok részét képezték a visszafolyást biztosító nyílás mellett. A gázáramlást is egy-egy ilyen nyíláson keresztül biztosítottuk, még az első két kísérleti rendszer esetén mindezt szilikondugón áthelyezve tudtuk csak megoldani. Az áramoltatást KNF Simdos 10 membrános adagolószivattyúkkal végeztük.



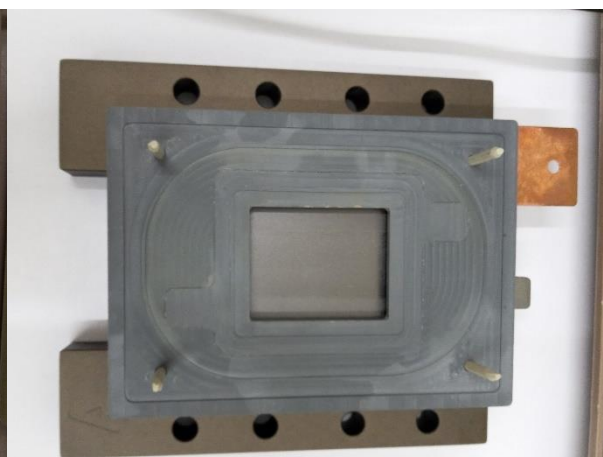
6. ábra. Réz áramkollektor felhelyezése.



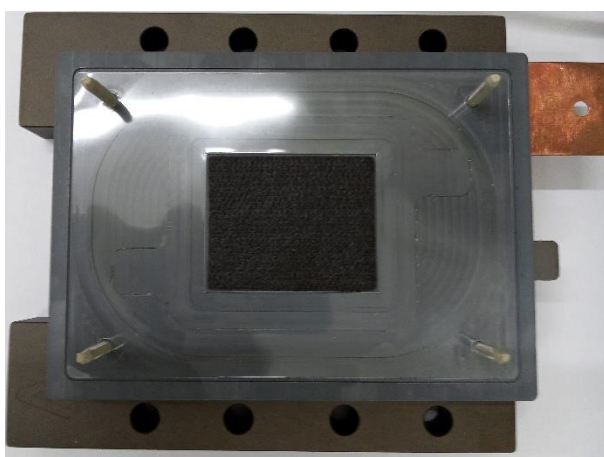
7. ábra. Szén-polimer kompozit lap felhelyezése (c).



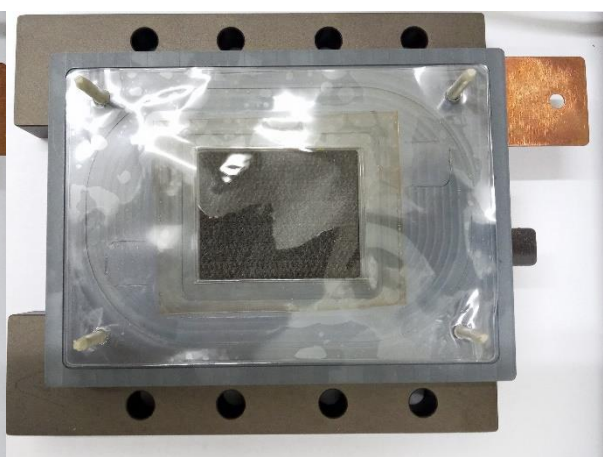
8. ábra. Tömítés felhelyezése (ellentétes térfél).



9. ábra. Áramlási keret felhelyezése (e).

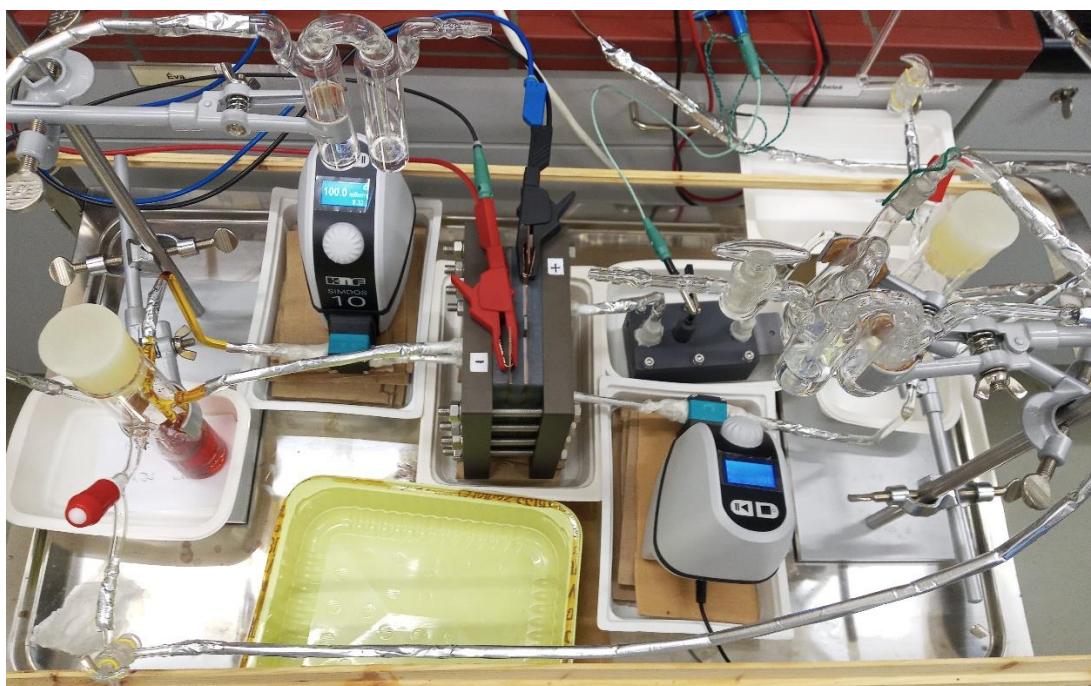


10. ábra. Grafit filc és áramlási keret tartozékának behelyezése (d)



11. ábra. Anioncserélő membrán felhelyezése (f).

Az elektronvezető fázisok anyaga mindkét elektródon (a 3. és az 5. *cella* esetében gyártó által előkezelt) grafit filc volt. Ioncserélő membránként a 2. és 3. *cella* esetén a Fumasep VPX-20, még az 5. *cella* esetén a Fumasep FAP-450 anioncserélő membránt alkalmaztunk. A 3. és az 5. *cella* esetén az elektrokémiai reaktor pozitív elektródjának kivezetéséhez egy „Pinflow Leakless Ag/AgCl” referenciaelektrodot csatlakoztattunk (3,4 M KCl, 0,206 V elektródpotenciál standard hidrogénelektroddhoz képest). A cella ciklizálását a Zahner Zennium készülékkel, a referenciaelektrod és a vizsgált elektród közti potenciál követését ezen készülék Zahner XPOT kiegészítőjével végeztük. A véglegesen összeszerelt rendszerek egyikét (5. *cella*) a 12. ábra mutatja.



12. ábra. Az összeállított folyadékáramlásos cella.

A cellák összeállítása után 1 mol/dm^3 kénsavoldatot mértünk be a tartályokba, majd átkeringtettük azokat az elektrokémiai reaktoron. A kénsavoldatot cellától függően ezután 24-48 órán keresztül a rendszerben hagytuk az ioncserélő membrán kondicionálása céljából. Ezt követően a kísérletsorozat első napján a kénsavoldatot lecseréltük az elektroaktív anyagokat tartalmazó elektrolitoldatokra. Ezek tervezett összetétele a következő volt: $0,1 \text{ mol/dm}^3$ AQDS ($412,3 \text{ g/mol}$) 1 mol/dm^3 kénsavoldatban, illetve $0,1 \text{ mol/dm}^3$ H_2DMDQ ($336,5 \text{ g/mol}$) 1 mol/dm^3 kénsavoldatban, $60\text{-}60 \text{ cm}^3$ térfogattal a 2. *cella* és $64\text{-}64 \text{ cm}^3$ térfogattal a 3. és 5. *cellák* esetében (V_{terv}). A beméréseket ez alapján az 1. táblázat részletezi. A kénsavoldatok térfogatának számításakor figyelembe vettük a rendszer különböző komponenseiben (grafit filc, membrán, referenciaelektrod tere) átszivattyúzás után is

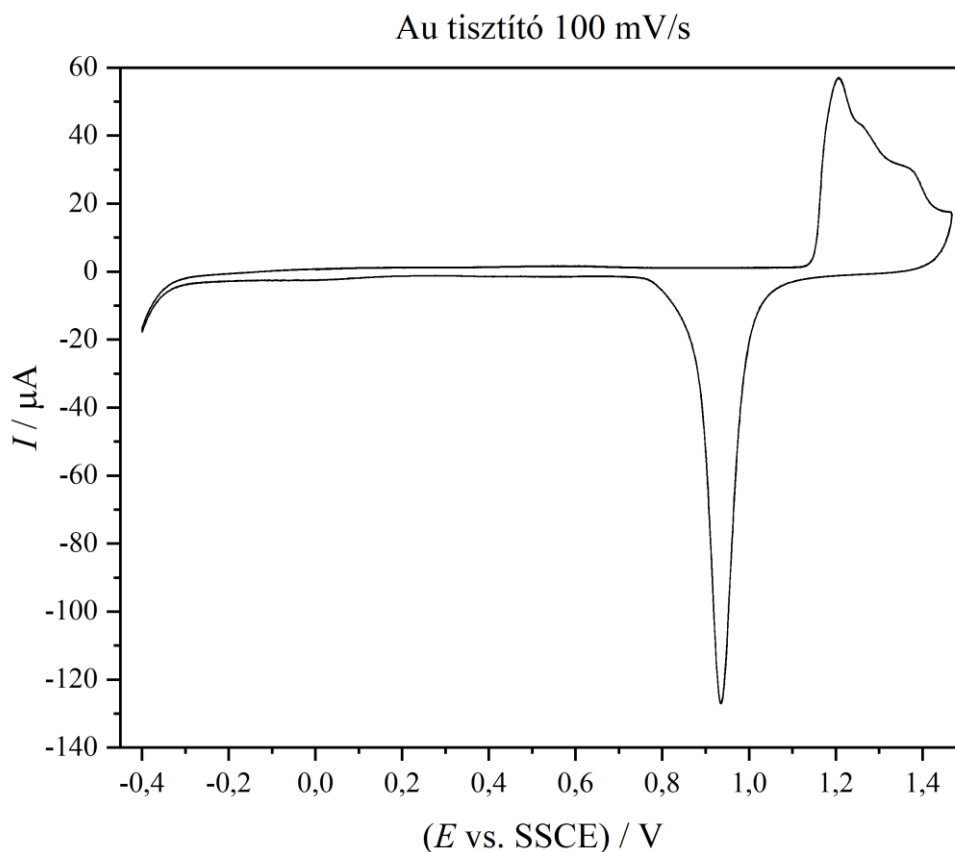
megmaradt kénsavoldat mennyiségét, az ez alapján bemért kénsavoldatok mennyiségét jelöli V_{poz} és V_{neg} a pozitív és negatív elektródtérben rendre. Az AQDS felesleg oka az alkalmazott anyag csak 80 százalékos tisztasága volt. Az így bemért anyagok $5,36 \text{ Ah/dm}^3$ töltéssűrűségnek felel meg (a 2. cella esetében $5,19 \text{ Ah/dm}^3$, hisz itt a hozzáadott kénsavoldat mennyiségébe nem számítottuk bele a már rendszerben lévő kénsav mennyiségét, így az elektrokémiaailag aktív anyagok koncentrációja is kevesebb lett a tervezettnél, azaz $6/62 \text{ mol/dm}^3$). A pozitív oldali elektrolitoldathoz ezen felül adott térfogatú (V_{add}) tömény kénsavat adagolunk ($1,84 \text{ g/cm}^3$, $98,1 \text{ g/mol}$) a DMDQ bázikus természete által keltett hidrogénion-koncentráció csökkenés kiegyenlítésére a negatív elektróddal szemben, illetve a 2. cella esetében megfigyelt ozmózis jelenségének csökkentésére. A későbbiekben az ezen adagolás miatti elektroaktív komponens hígulásával nem számoltunk.

1. táblázat. A kísérletek során bemért elektroaktív komponens, illetve kénsavoldat-mennyiségek.

	Cella 2	Cella 3	Cella 5
Membrán	VPX-20	VPX-20	FAP-450
V_{terv}	62 cm^3	64 cm^3	64 cm^3
$m(\text{H}_2\text{DMDQ})$	2,019 g	2,154 g	2,154 g
$m(\text{AQDS})$	2,97 g	3,298 g	3,298 g
V_{poz}	60 cm^3	58 cm^3	58 cm^3
V_{neg}	60 cm^3	60 cm^3	60 cm^3
V_{add}	$0,5 \text{ cm}^3$	$0,6 \text{ cm}^3$	$0,7 \text{ cm}^3$

5.2. Előzetes mérések

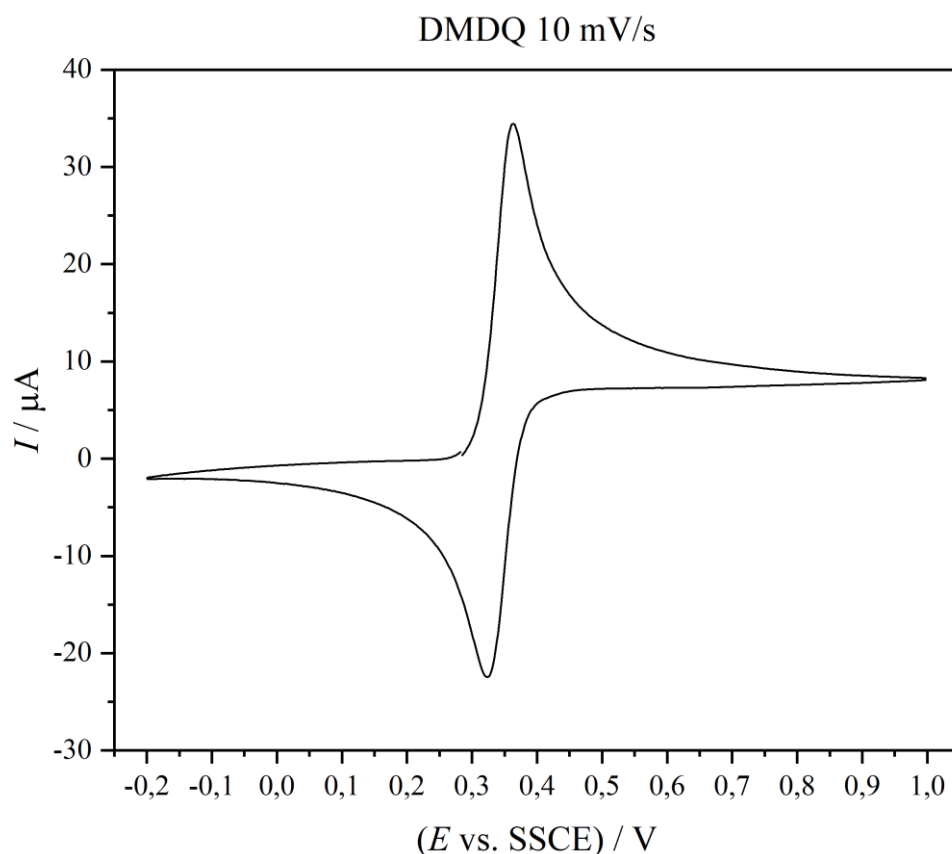
A kísérletek megkezdése előtt az elektroaktív anyagok oldataiból mintákat vettünk, ezekben ciklikus voltammetriás méréseket végeztünk (14, 16, 18, 19. ábrák). A mérésekhez arany munka- és segédelektrodákat használtunk. Egy méréssorozat előtt a munkaelektrodok felületét políroztuk a felület érdességének csökkentése érdekében. Minden mérést egy úgynevezett „tisztító” ciklikus voltammetriás program előzött meg 1 mol/dm^3 töménységű kénsavoldatban, melynek célja az arany felületén esetlegesen lévő szennyeződések eltávolítása, illetve az arany felületének oxidációja és ezen oxidréteg redukciója révén az elektródfelület megújítása. Egy ilyen, 100 mV/s polarizációs sebességgel végzett tisztító ciklikus voltammetriás mérést mutat a 13. ábra. A méréseket argonatmoszférában végeztük. A voltammogramon megfigyelhetők a felület oxidációjának (anódos polarizáció, $1,15 \text{ V}$ felett), majd az oxidréteg redukációjának (katódos polarizáció, $0,93 \text{ V}$) megfelelő áramcsúcsok. $-0,35 \text{ V}$



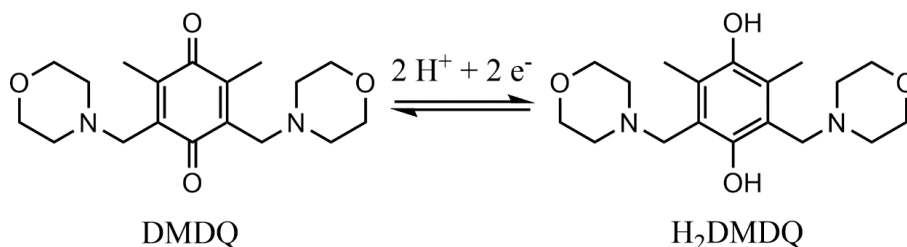
13. ábra. Aranykorong-elektrod tisztító ciklikus voltammogramja -0,40 V és 1,47 V potenciálhatárok között (vs. SSCE).

katódos polarizációnál hidrogénfejlődés indul meg. A használt referenciaelektrod telített NaCl oldatot tartalmazó kalomel elektrod volt (SSCE, 0,236 V potenciálkülönbség standard hidrogénelektrodhoz képest).

Pozitív oldali elektroaktív komponensként az előzőleg leírt cellában a 2,6-dimetil-3,5-bisz(morfolinometil)-1,4-hidrokinon (H_2DMDQ , $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$, oxidált formája DMDQ, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ összegképlettel) nevezetű vegyületet alkalmaztuk. (A dolgozat során a vegyületek oxidált formáinak nevének rövidítését használok a vegyületek megnevezésére). Ezen vegyület oldatának 100 mV/s polarizációs sebességgel általunk mért ciklikus voltammogramját a 14. ábra mutatja. A vegyület oldatbeli koncentrációja 1 mmol/dm³ volt 1 mol/dm³-es kénsavoldatban. A csúcspotenciálok értékei rendre $E_{\text{pc}} = 0,323$ V és $E_{\text{pa}} = 0,363$ V voltak (vs. SSCE), $I_{\text{pc}} = 29,58$ μA és $I_{\text{pa}} = 27,24$ μA katódos és anódos csúcsáramokkal. Az elektrodreakció a 15. ábrán látható kémiai reakciónak felel meg. A reakció kételektronos átmenettel zajlik, esetleg két egyelektronos átmenettel, ahol a második töltésátlépés sokkal gyorsabb, hiszen, mint ahogy a voltammogramon látszódik, a töltésátlépéshez rendelhető csúcsok nem válnak szét. A redukciós és oxidációs csúcsok közelsége jelzi a folyamat megfelelő mértékű reverzibilitását.

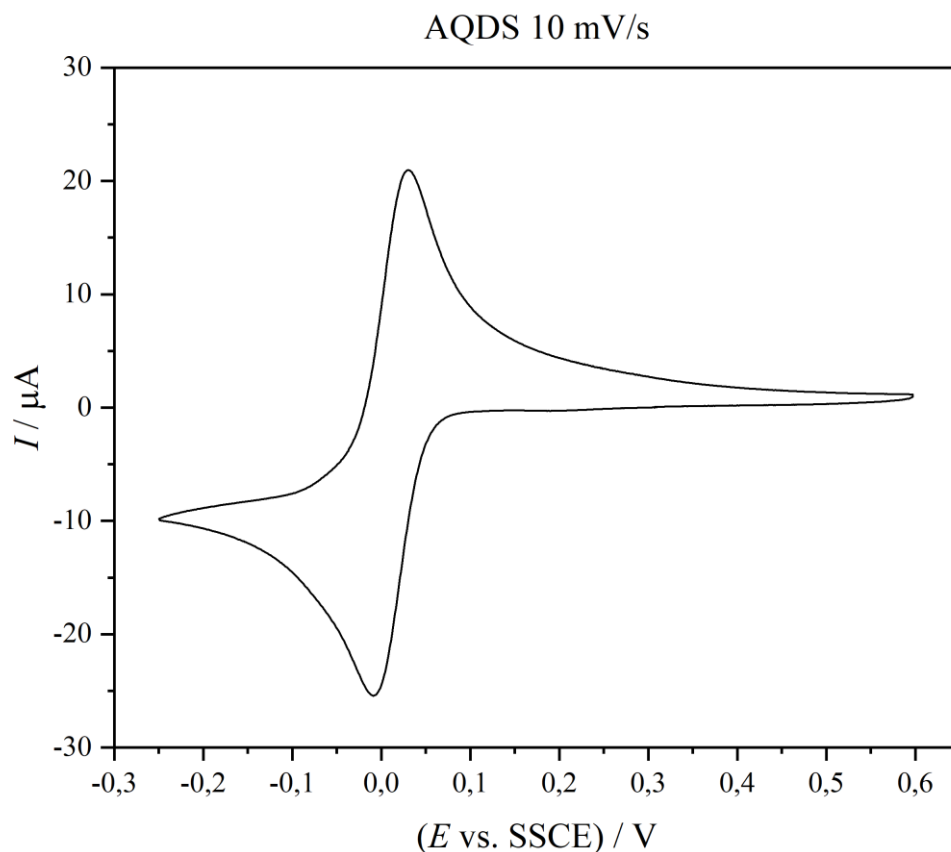


14. ábra. A pozitív oldali vegyület ciklikus voltammogramja -0,2 V és 1,0 V potenciálhatárok között.

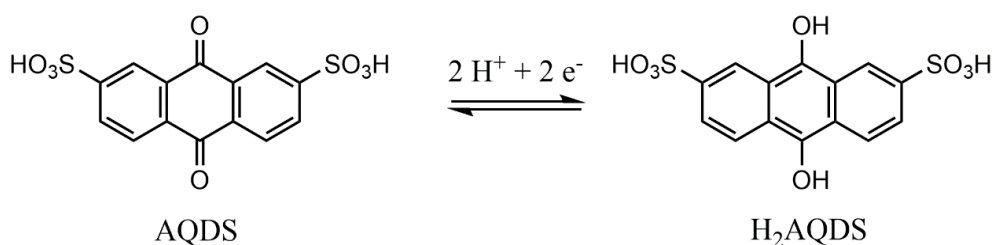


15. ábra. A pozitív oldali vegyületnél végbemenő redoxireakció.

A 16. ábrán a negatív oldali komponens megegyező körülmények között felvett ciklikus voltammogramját láthatjuk. Itt a vizsgált vegyület összetétele 80 százalékban 2,7-AQDS és 20 százalékban elektrokémiaailag inaktív adalékanyag volt. Emiatt ezen CV mérésnél az AQDS koncentrációja 0,8 mmol/dm³ volt a tervezett 1,0 mmol/dm³ helyett 1 mol/dm³-es kénsavoldatban. A csúcspotenciálok értékei $E_{pc} = -8,84$ mV és $E_{pa} = 30,9$ mV (vs. SSCE), az ehhez tartozó csúcsáramok értékei $I_{pc} = 25,4$ μA és $I_{pa} = 26,8$ μA voltak. A redukciós és oxidációs csúcsok lefutásából és helyzetéből arra következtettünk, hogy itt is kinetikailag gyors és termodinamikailag reverzibilis reakció történik, ahol a kételektronos folyamat egy lépcsőben történik meg a 17. ábrán található reakciónak megfelelően.



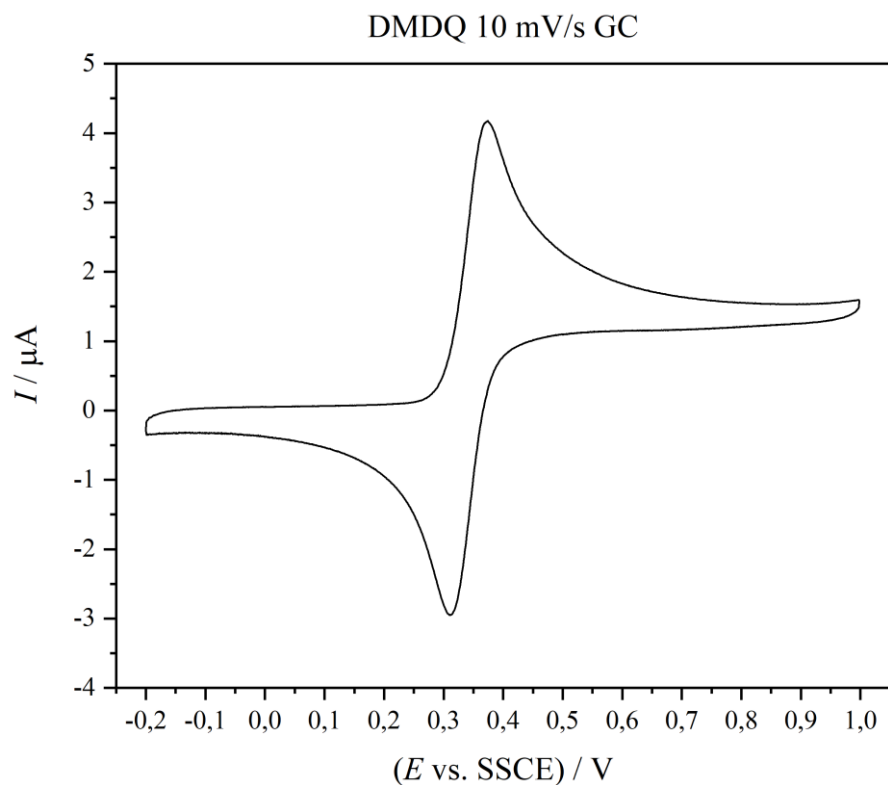
16. ábra. A negatív oldali vegyület ciklikus voltammogramja -0,25 V és 0,6 V potenciálhatárok között.



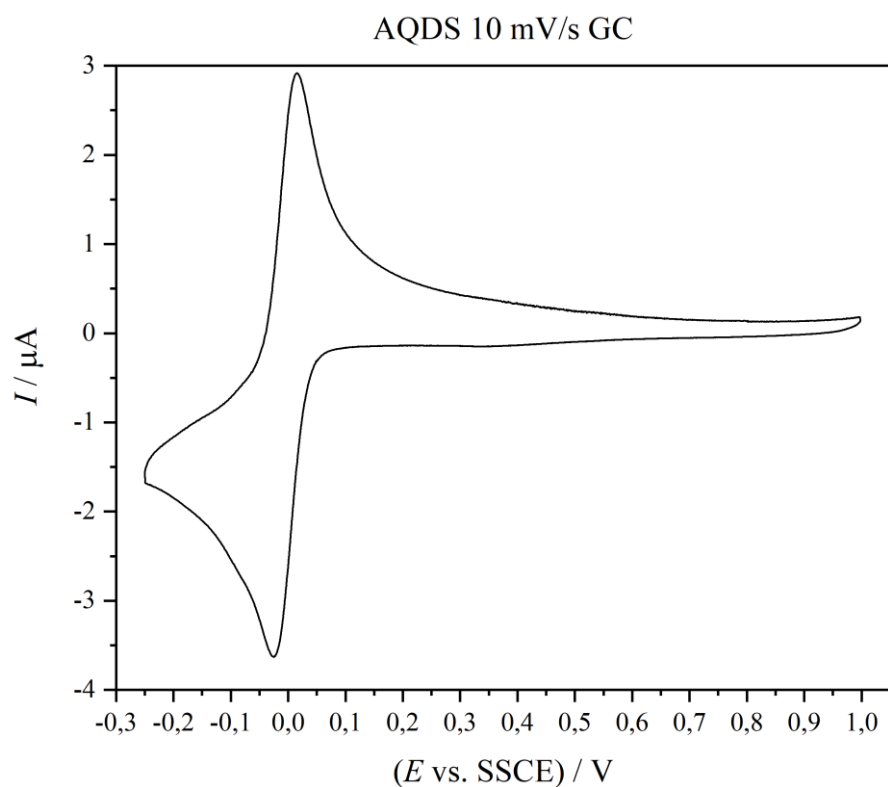
17. ábra. A negatív oldali vegyületnél végbemenő redoxireakció.

Az előbbi méréseket elvégeztük a cellában használt elektronvezető fázishoz jobban hasonlító üvegszén („glassy carbon”) munkaelektrod használatával is, ezeket a 18. ábra és a 19. ábra mutatja. Az AQDS esetében a vegyület koncentrációja 0,8 mmol/dm³ volt. A csúcspotenciálok értékei DMDQ esetében $E_{pc} = 312$ mV és $E_{pa} = 373$ mV, AQDS esetében $E_{pc} = -26,7$ mV és $E_{pa} = 15,5$ mV voltak (vs. SSCE). A csúcsáramok értékei DMDQ esetében $I_{pc} = 4,052$ μA és $I_{pa} = 4,034$ μA, AQDS esetében $I_{pc} = 3,415$ μA és $I_{pa} = 3,163$ μA voltak. Ezen csúcspotenciál-értékek alapján az akkumulátor cellareakció potenciálját nagyjából 0,348 V-ra becsültem 50 %-os töltöttségi szintnél. Számításaim alapján ezen adatot felhasználva 99 % töltöttségi szintnél 0,466 V elektromotoros erőt lehetne mérni, feltételezve az egyensúly beálltát, az oldat

ohmikus ellenállásából fakadó feszültségesés elhanyagolhatóságát, illetve a két elektroaktív komponens megegyező sztöchiometriájú bemérését.



18. ábra. A pozitív oldali vegyület ciklikus voltammogramja -0,2 V és 1,0 V potenciálhatárok között üvegszén elektródon.



19. ábra. A negatív oldali vegyület ciklikus voltammogramja -0,25 V és 1,0 V potenciálhatárok között üvegszén elektródon.

5.2.1. Ciklikus voltammogramok kiértékelésének módja

A cellafeszültség becslése

A 13. ábrán és 15. ábrán feltüntetett redoxireakciók standard formális redukciós potenciáljait a 16. ábra és 17. ábra ciklikus voltammogramjai alapján úgy közelítettem, hogy az adott voltammogramon lévő redukciós és oxidációs csúcspotenciálok átlagát vettem a 3. egyenlet alapján.

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad (3)$$

Ezen érték többek között függ a közegtől és az alkalmazott elektronvezető fázis minőségétől is. Azonban a voltammetriás mérések alatt alkalmazott közeg (1 mol/dm³ kénsavoldat) közelítőleg megegyezik a cellában alkalmazott közeggel, illetve az üvegszén elektronvezető fázis összetétele hasonló a cellában használt grafit filc elektródokkal. Ily módon a 15 ábrán látható 1. reakció formális standard elektródpotenciálját $E_1^{0'} = 0,343$ V, a 17. ábrán látható 2. reakcióét pedig $E_2^{0'} = -0,0056$ V értékkel közelítettem. A cellareakció formális potenciálját a két elektródreakció formális potenciáljának különbsége adja meg a 4. egyenlet alapján, ez esetben cellareakciónak az 1. reakciót vontam ki a 2. reakcióból a cellareakció leírásához.

$$E^{0'} = E_1^{0'} - E_2^{0'} = 0,348 \text{ V} \quad (4)$$

A töltöttségi szint alapján való cellafeszültség becslését a cellareakcióhoz tartozó Nernst-egyenlet (5. egyenlet) alapján adtam meg.

$$E_{\text{cell}} = E^{0'} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{c_{\text{AQDS}} c_{\text{CH}_2\text{DMDQ}}}{c_{\text{CH}_2\text{AQDS}} c_{\text{DMDQ}}} \right) \quad (5)$$

Feltételezve, hogy a bemérési koncentrációk megegyeznek, a töltöttségi szintet a 6. egyenlet alapján írhatjuk fel:

$$SOC = \frac{c_{\text{DMDQ}}}{c_{\text{DMDQ}} + c_{\text{CH}_2\text{DMDQ}}} = \frac{c_{\text{CH}_2\text{AQDS}}}{c_{\text{CH}_2\text{AQDS}} + c_{\text{AQDS}}} \quad (6)$$

Ezen egyenletből az 5. egyenletbe való behelyettesítéssel a 7. egyenletet, majd azt átrendezve a 8. egyenletet kapjuk:

$$E_{\text{cell}} = E^{0'} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{(1-SOC)^2}{SOC^2} \right) \quad (7)$$

$$E_{\text{cell}} = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1-SOC}{SOC} \right) \quad (8)$$

Az egyenletet átrendezve a töltöttségi szintet kifejezhetjük a cellareakció potenciáljának függvényében is:

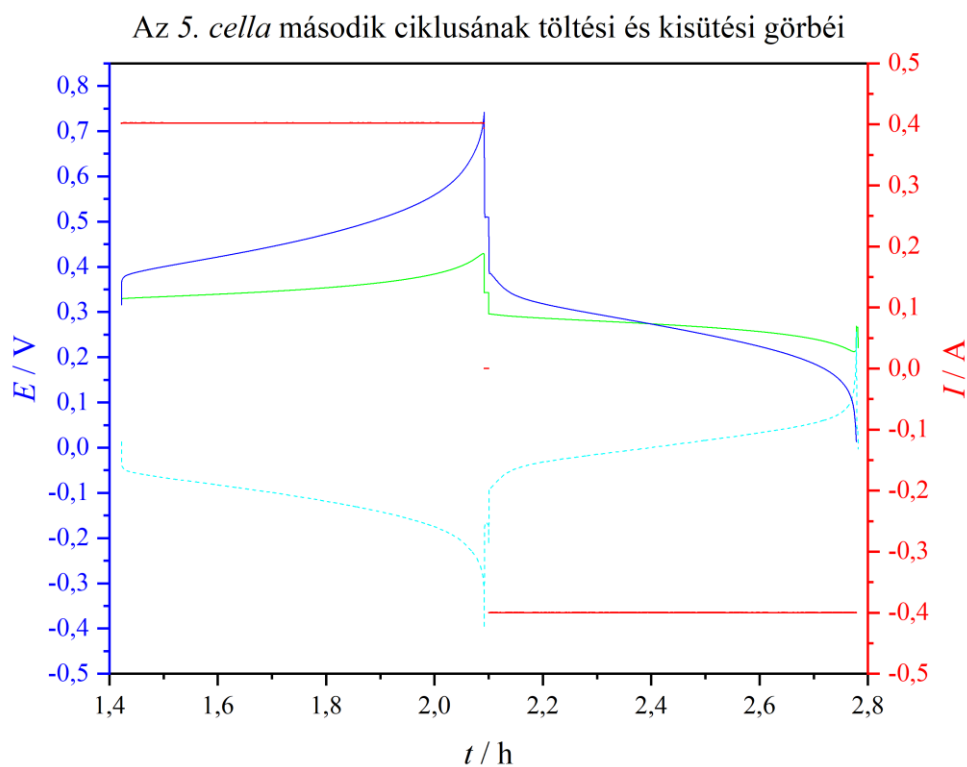
$$SOC = \frac{1}{\exp\left(\frac{-(E_{\text{cell}} - E^0')F}{RT}\right) + 1} \quad (9)$$

Ezen kifejezés segítségével egy közelítő becslést kaphatunk a várható (például kis áramon, nagy ellenálláson mért) elektromotoros erőre a töltöttségi szint alapján. Ezen egyenletekben az R az egyetemes gázállandót ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a termodinamikai hőmérsékletet (melyet $298,15 \text{ K}$ -nek vettem), F a Faraday-állandót (96485 C mol^{-1}) jelzi. A 8. egyenlet egyik következménye, hogy a standard formális cellareakció-potenciál az 50 százalékos töltöttségi szintnek felel meg. Ezen egyenletet a későbbiekben felhasználok a mért elektromotoros erőből elméleti töltöttségi szint számítására a 9. egyenlet segítségével.

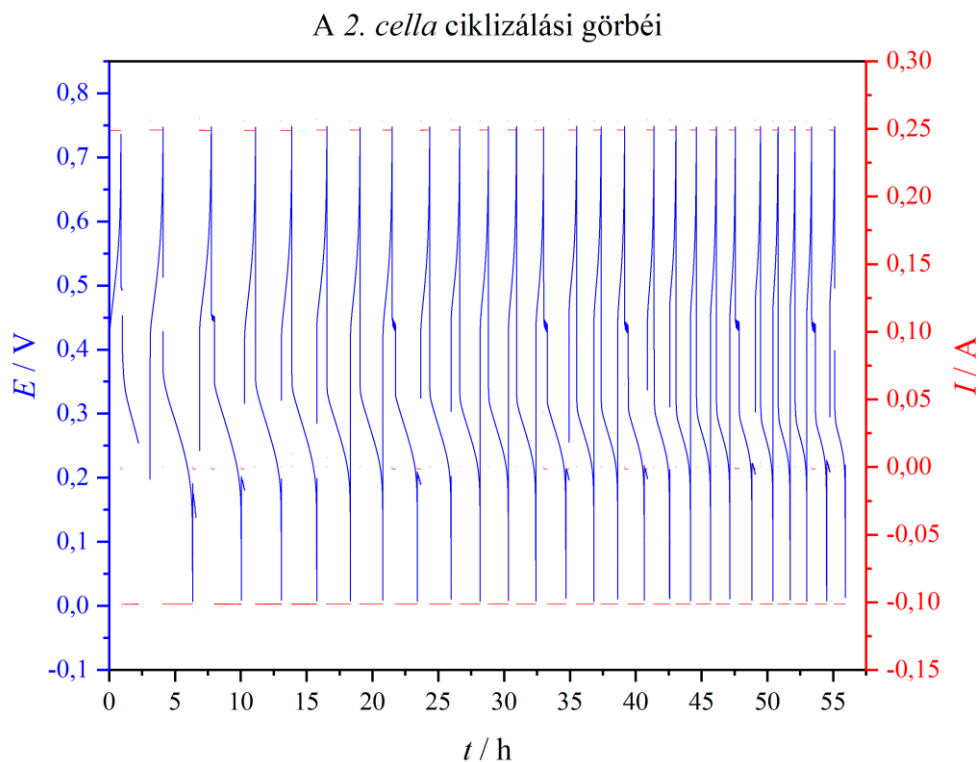
5.3. A rendszeren végzett kísérletek

5.3.1. Ciklizálási kísérletek

Az 5.1 fejezet szerint összeállított cellákon kéthetes kísérletsorozatok alatt galvanosztatikussal ciklizálási kísérleteket végeztünk. A 2. cella esetén $I_C = 0,25 \text{ A}$, illetve $I_D = -0,1 \text{ A}$ töltési és kisütési áramokat alkalmaztunk. A másik két rendszer esetén ezen értékek $I_C = 0,40 \text{ A}$ és $I_D = -0,40 \text{ A}$ voltak. Mindegyik rendszer esetében $E_C = 0,75 \text{ V}$ és $E_D = 0 \text{ V}$ potenciálhatárokat alkalmaztunk. Az elektrolitoldat áramlási sebessége $100 \text{ cm}^3/\text{perc}$ volt. A ciklizálási kísérleteket argonatmoszféra mellett végeztük. A cellákon elvégzett töltési- és kisütési periódusok (ciklusok) számai a következők voltak: a 2. cella esetén 26, a 3. cella esetén 55 és az 5. cella esetén 85. Egy tipikus ciklizálási görbét mutat a 20. ábra, ahol kék színnel jeleztem a potenciálkülönbséget, piros színnel az áramot, barnával a referenciaelektród pozitív elektródhoz mért potenciálkülönbségét, és ciánnal a referenciaelektród és a negatív elektród potenciálkülönbségét, mely tartalmazza a membránon történő potenciálesést is. A szaggatott vonal számított adatra utal, azaz ezen adatokat a cellapotenciál és a referenciaelektróddal szemben mért potenciáladatok különbségéből számítottam ki. A mért cellafeszültség-idő adatokat (ciklizálási görbéket) a 21/a, 21/b, és 21/c. ábrák, a referenciaelektróddal szemben mért potenciálértékeket a 22/a. és 22/b. ábrák mutatják. Ezen mérések véghezvitelére nem volt minden esetben alkalmunk. A 3. cella esetében a töltési

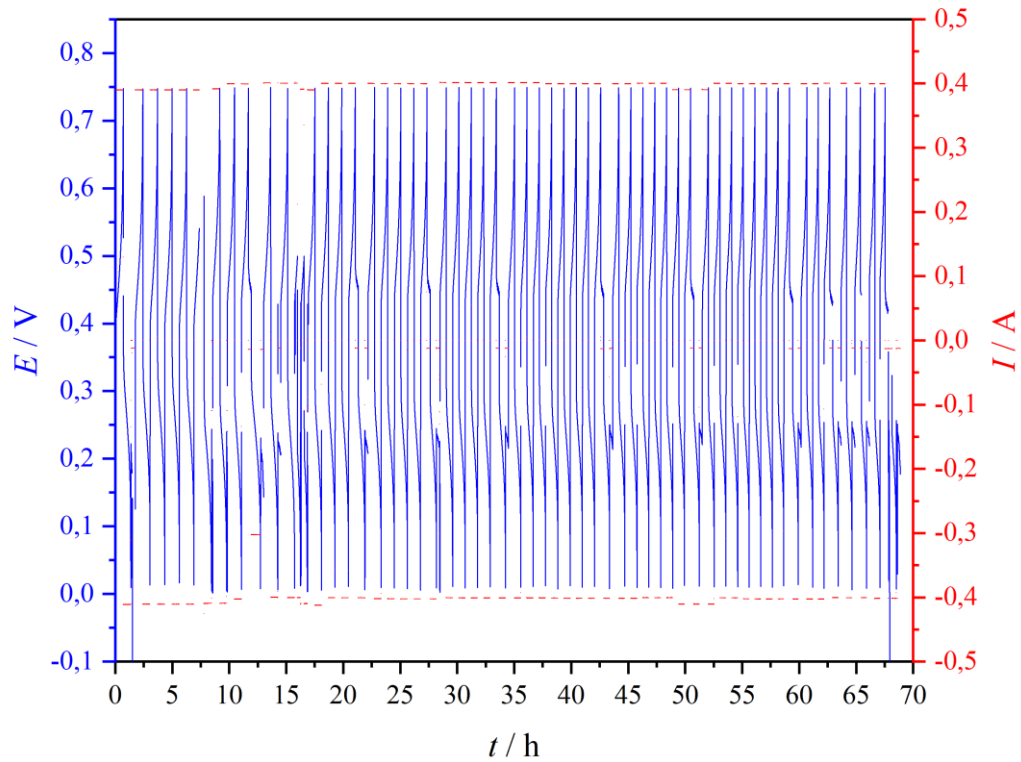


20. ábra. A második ciklus töltési- és kisütési görbéi. A vezérlőszoftver által alkalmazott konvenció alapján az áramot piros, a potenciálkülönbséget kék színnel jelenítettem meg.



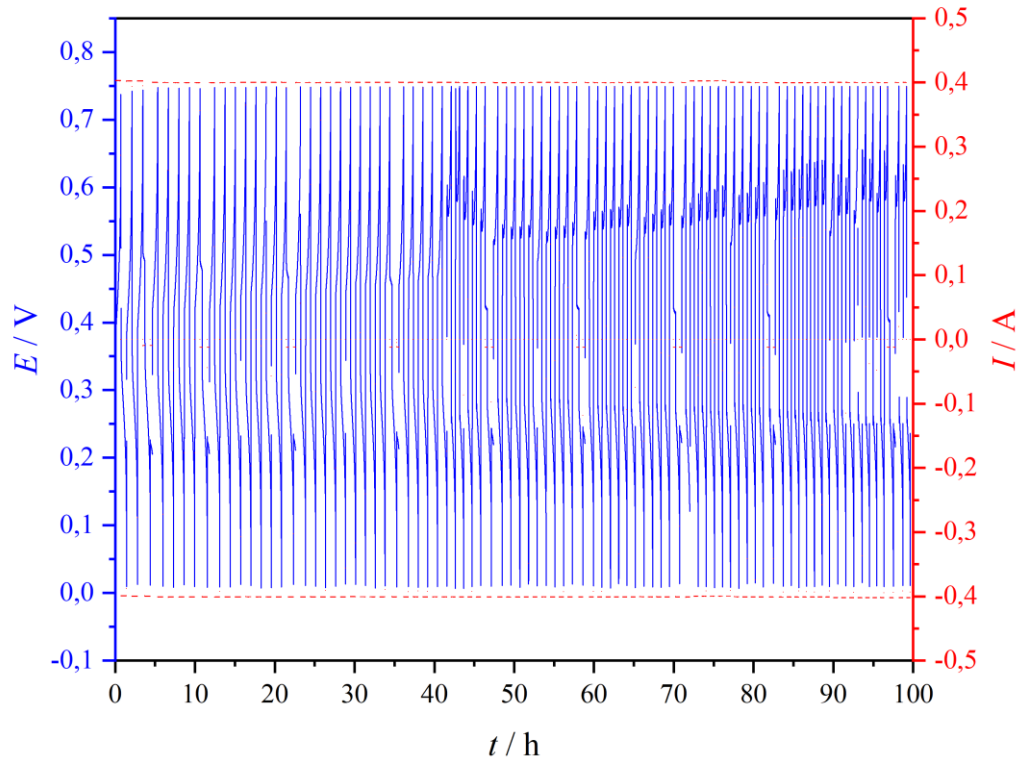
21/a. ábra. A 2. cella töltési és kisütési görbéi $I_C = 0,25$ A töltési- és $I = -0,10$ A kisütési áramerősséggel 0,0 V és 0,75 V potenciálhatárok közt.

A 3. cella ciklizálási görbéi

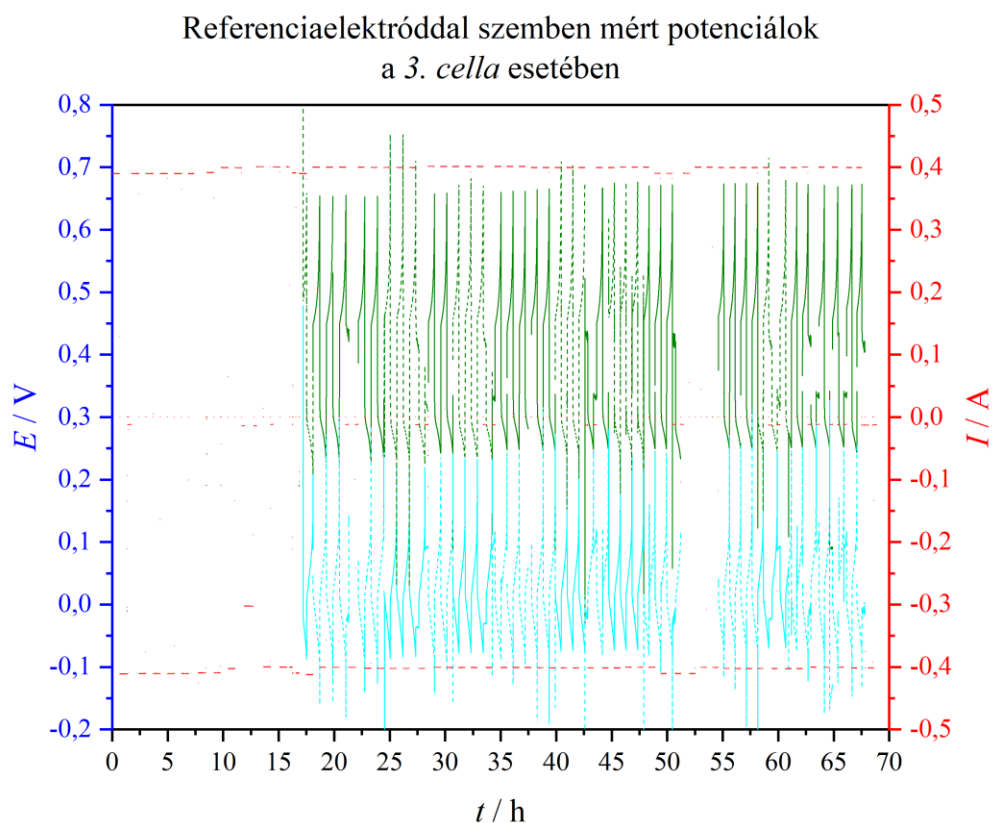


21/b. ábra. A 3. cella töltési és kisütési görbéi $I_C = 0,40$ A töltési- és $I = -0,40$ A kisütési áramerősséggel 0,0 V és 0,75 V potenciálhatárok közt.

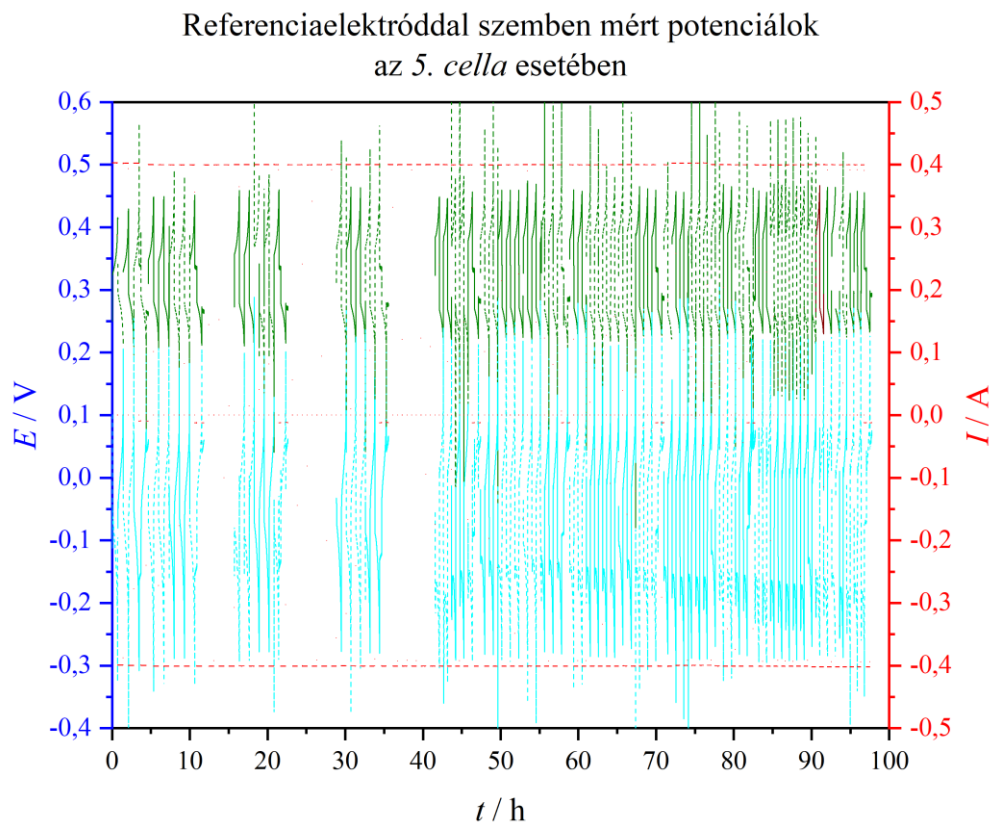
Az 5. cella ciklizálási görbéi



21/c. ábra. Az 5. cella töltési és kisütési görbéi $I_C = 0,40$ A töltési- és $I = -0,40$ A kisütési áramerősséggel 0,0 V és 0,75 V potenciálhatárok közt.



22/a. ábra. A 3. cella ciklizálása során a cella pozitív (zöld) és negatív (cián) elektródjainak potenciálváltozása Ag/AgCl másodfajú referenciaelektróddal szemben mérve ($3,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$), $I = \pm 0,40$ A töltési- és kisütési áramerősség mellett.



22/b ábra. A 3. cella ciklizálása során a cella pozitív (zöld) és negatív (cián) elektródjainak potenciálváltozása Ag/AgCl másodfajú referenciaelektróddal szemben mérve ($3,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$), $I = \pm 0,40$ A töltési- és kisütési áramerősség mellett.

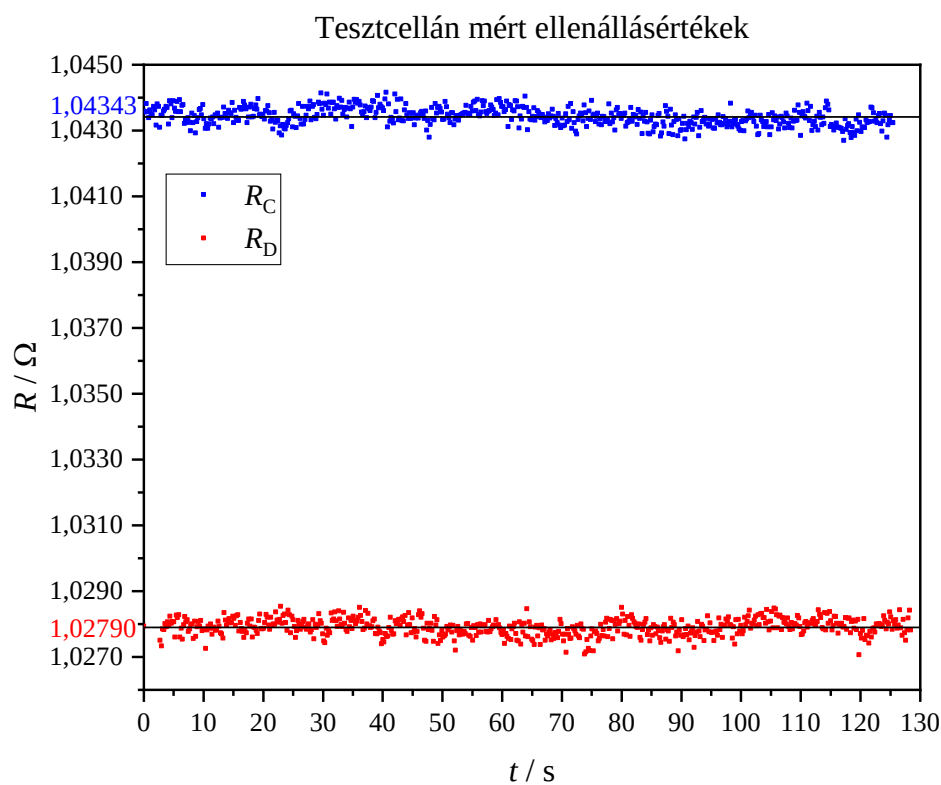
potenciálhatár nagyjából 0,65 V volt a pozitív elektród, -0,10 V a negatív elektród (plusz membrán) esetében a referenciaelektróddal szemben. Az 5. cella esetében ezen értékek 0,45 V és -0,30 V voltak. Ezt többek közt okozhatja a referenciaelektród időbeli elpolarizálódása, vagy a KCl oldat hígulása.

Az áthaladt töltéseket a ciklusok száma függvényében ábrázoltam (24/a, 24/b, és 24/c. ábrák), ahol töltéshatásfokot (μ_q , az adott kisütési félciklus során áthaladt töltések száma osztva az előző töltési félciklus során áthaladt töltések számával) és fokozatos kisütési kapacitáscsökkenést számoltam (μ_D , az adott kisütési félciklus során áthaladt töltések száma osztva az előző kisütési félciklus során áthaladt töltések számával). A kék szín a töltési, a piros a kisütési félciklusokra utal. Az áthaladt töltésekből kiszámítottam minden töltési- és kisütési félciklus után a rendszer töltöttségi állapotát (SOC, 25, 26/a, és 27/a. ábrák). A 3. cella és 5. cella esetében valótlán eredményeket kaptam, mely a mérőrendszer árammérésének pontatlanságából eredhet. Ez megfigyelhető a 23/b. és 23/c. ábrákon, ahol egy adott félciklus során visszanyert töltésmennyiség értéke szinte minden ciklusban meghaladta a bevitt töltésmennyiség értékét, ennek köszönhetően a töltéshatásfok értéke is 1 fölött volt. A mérési hibával kapcsolatban állhat az a tény is, hogy 0,4 A áramerősség beállításakor a rendszeren csak 0,39 A áram haladt át (-0,4 A beállítása esetén pedig -0,41 A), így a ciklizálás paramétereit $I_C = 0,41$ A és $I_D = -0,39$ A-nek választottuk, így a kívánt áram haladt át a cellán. A 2. cellán alkalmazott $I_C = 0,25$ A és $I_D = -0,10$ A áramok esetén ilyen eltérést nem észleltünk. Arra a következtetésre jutottunk, hogy a 3. és 5. cellákban alkalmazott áramerősségekhez tartozó műszeren belüli mérőellenállás mellett mért értékek a mi céljainkra pontatlanok. Ezen mérőellenállásokat a 2. táblázat foglalja össze.

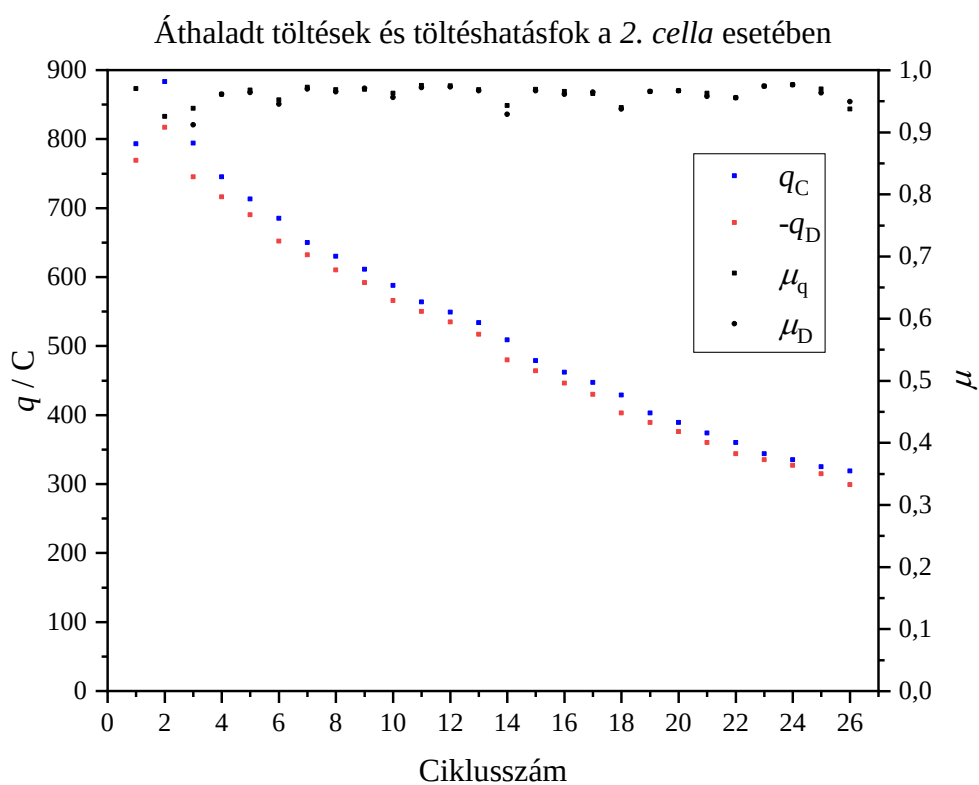
2. táblázat. A Zahner Zennium berendezés mérőellenállásai ($R_{s\text{önt}}$) és a hozzájuk tartozó maximális áramerősség értékek (I_{max}).

Méréstartomány száma	$R_{s\text{önt}} / \Omega$	I_{max} / A
0	0,010	$\pm 2,5$
1	0,100	$\pm 2,5$
2	1	$\pm 0,300$
3	10	$\pm 0,110$
4	100	$\pm 0,040$
5	1000	$\pm 0,004$
6	$1,0 \cdot 10^4$	$\pm 4,00 \cdot 10^{-4}$
7	$1,00 \cdot 10^5$	$\pm 4,0 \cdot 10^{-5}$
8	$1 \cdot 10^6$	$\pm 4 \cdot 10^{-6}$
9	$1,0 \cdot 10^7$	$\pm 4,00 \cdot 10^{-7}$

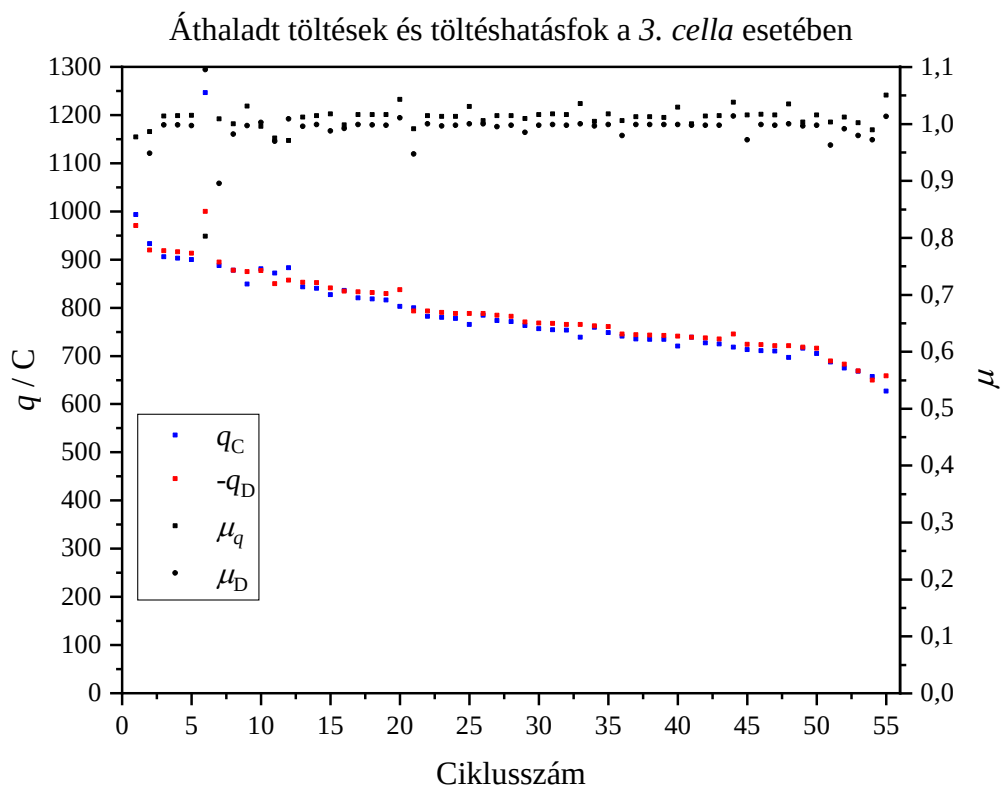
A töltésekben fellelhető eltérés korrigálása érdekében egy nagyjából 1 Ω -os ellenálláson tesztet végeztünk. Az alkalmazott áramerősségek a 3. és 5. *cellában* beállított értékekkel megegyeztek. Az adatgyűjtést nagyjából 2 percig végeztük, a mért potenciálkülönbség értékeket elosztottam az áramerősség értékével és az eredményeket a 23. *ábrán* ábrázoltam. A feltüntetett átlagos ellenállásértékek arányát (1,0151) szétosztottam a cellák feltöltése és kisütése során áthaladt töltések mennyiségei között. Az így számított, korrigált töltöttségi szinteket a 26/b. és 27/b. *ábrák* mutatják. A 3. *cella* esetében egy második korrekciót is alkalmaznom kellett. Ezen rendszerenél a 6. töltési ciklus közben a ciklizálást vezérlő program meghibásodott (lefagyott), mely állapot az elvárt töltési időnél hosszabb időn keresztül állt fenn. Ez esetben a rendszeren keresztül mindvégig a beállított áram halad át és az eltelt időnek megfelelő töltésmennyiséget hozzáadtuk az áthaladt töltésekhez. Ez esetben 100 százalékos töltöttségi szint elérése után az áthaladó áram nem az elvárt elektrokémiai folyamatra fordítódik, így csak a 100 % töltöttség eléréséhez szükséges töltésmennyiséget vettem figyelembe a töltöttségi szint számításánál (26/c. *ábra*). A korrekcióval figyelembe vett töltéseket és az ezekből számított hatásfok-értékeket a 28/a. és 28/b. *ábrák* mutatják. A korrigált adatokat felhasználva a töltéshatásfok és fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés adatok a 2. *cellához* hasonlóan egymáshoz közelebbi értékeket mutatnak, mely megalapozza az illesztés érvényességét.



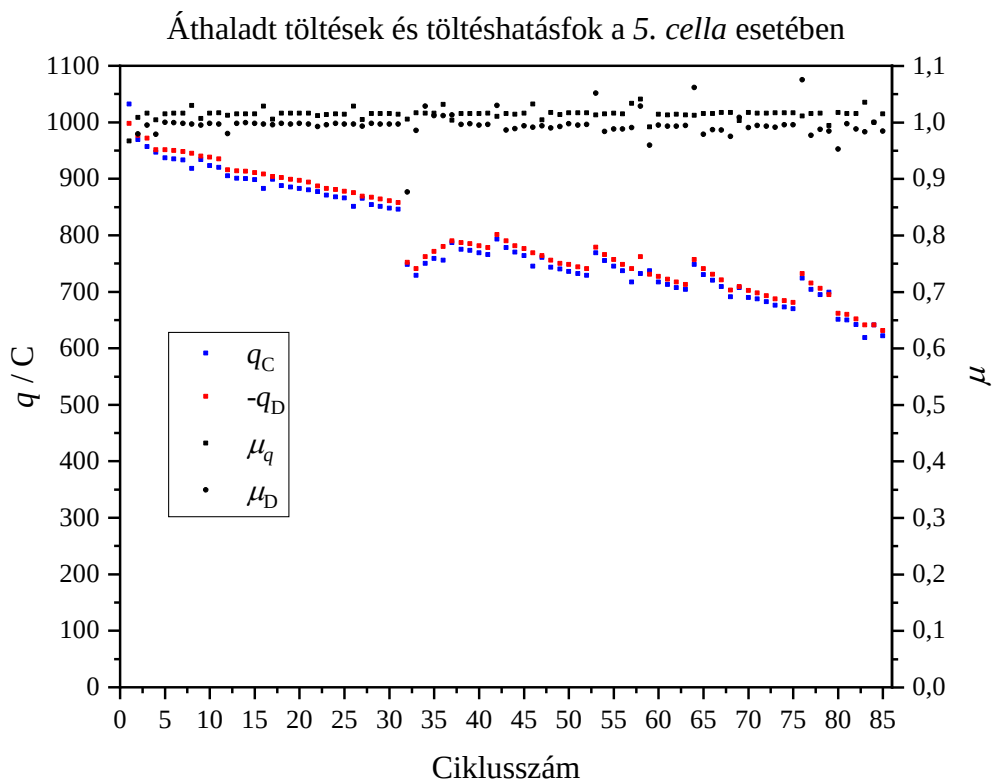
23. ábra. Nagyjából 1 Ω -os ellenálláson, 0,4 A és -0,4 A áram alkalmazásával mért U/I értékek (töltés során $\blacksquare R_C$, kisütés során $\blacksquare R_D$).



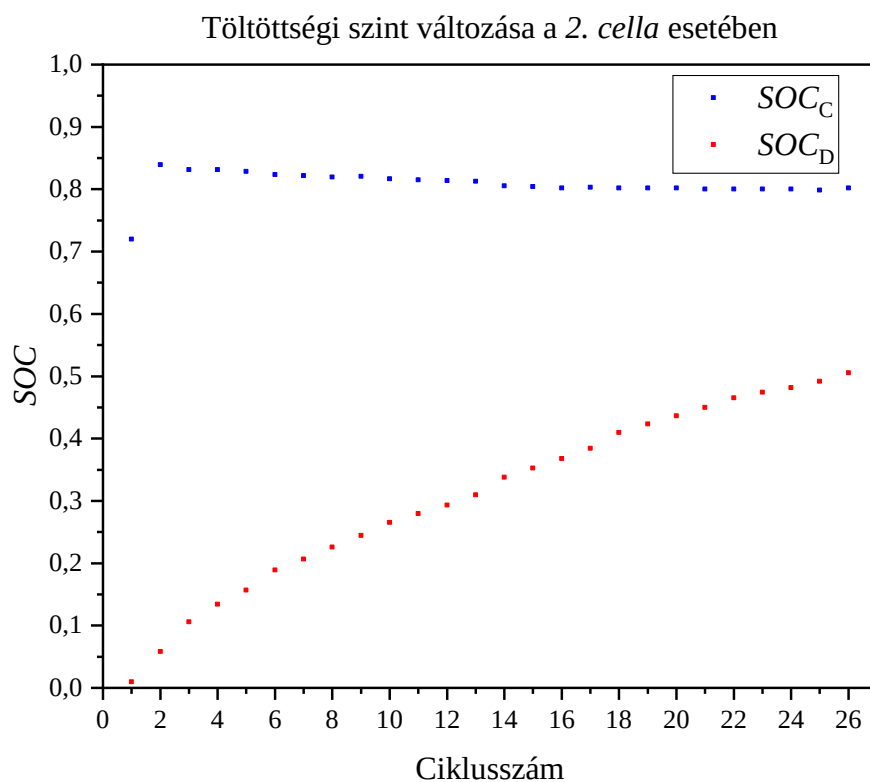
24/a. ábra. A 2. cella ciklizálása során áthaladt ($\blacksquare$ töltési, $\blacksquare$ kisütési) töltésmennyiségek és kapcsolódó hatásfokok a ciklusok számának függvényében. μ_q a töltéshatásfokot ($\blacksquare$) μ_D a fokozatos kisütési kapacitáscsökkenést jelöli ($\bullet$).



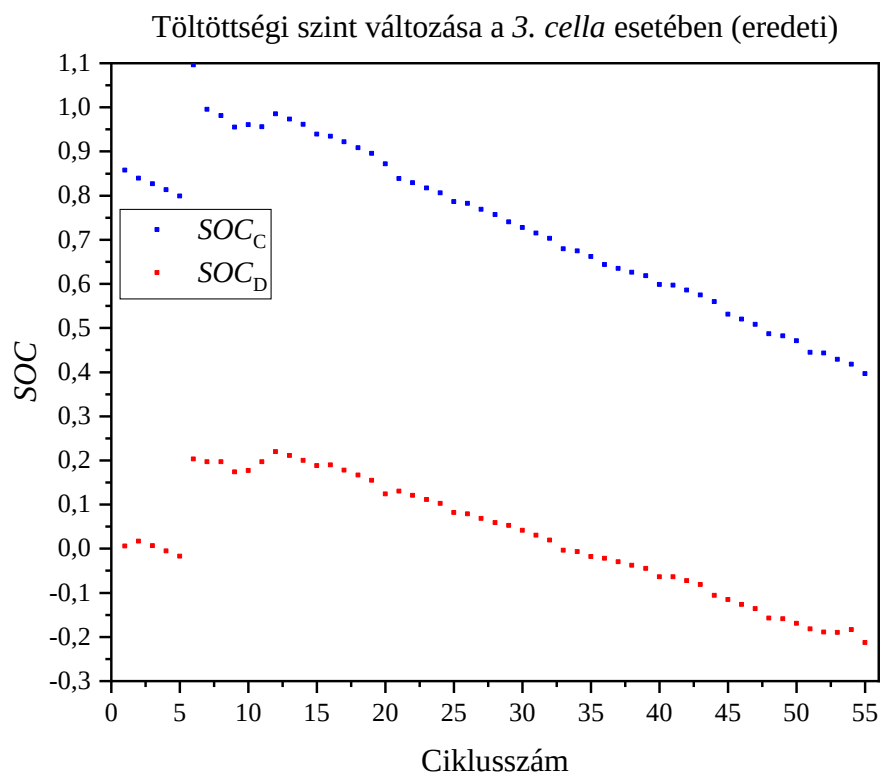
24/b. ábra. A 3. *cella* ciklizálása során áthaladt (■ töltési, ■ kisütési) töltésmennyiségek és kapcsolódó hatásfokok a ciklusok számának függvényében. μ_q a töltéshatásfokot (■) μ_D a fokozatos kisütési kapacitáscsökkenést jelöli (●).



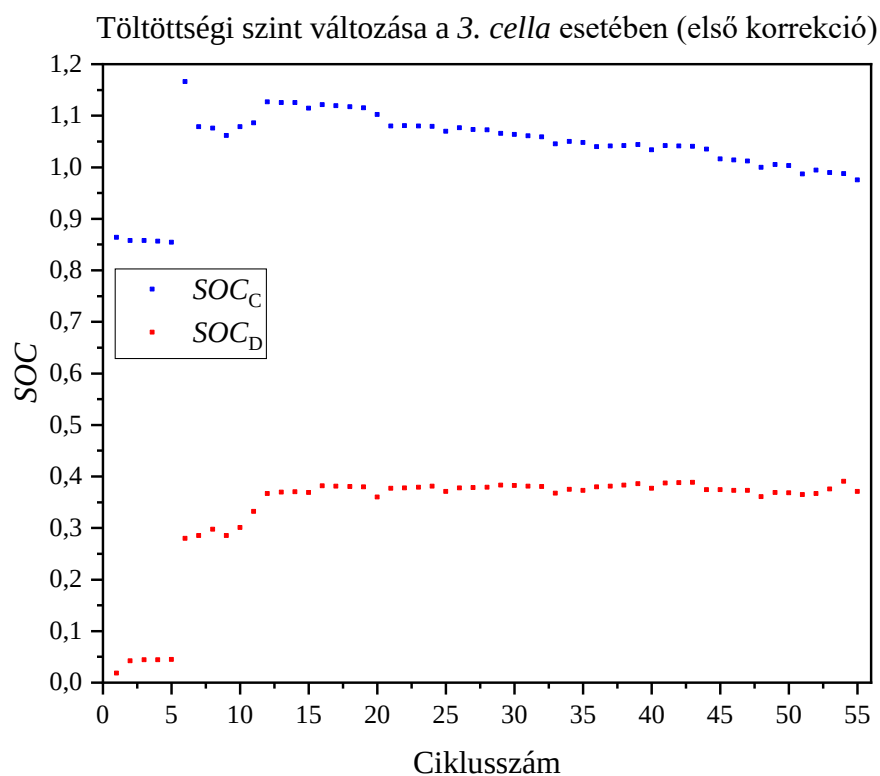
24/c. ábra. Az 5. *cella* ciklizálása során áthaladt (■ töltési, ■ kisütési) töltésmennyiségek és kapcsolódó hatásfokok a ciklusok számának függvényében. μ_q a töltéshatásfokot (■) μ_D a fokozatos kisütési kapacitáscsökkenést jelöli (●).



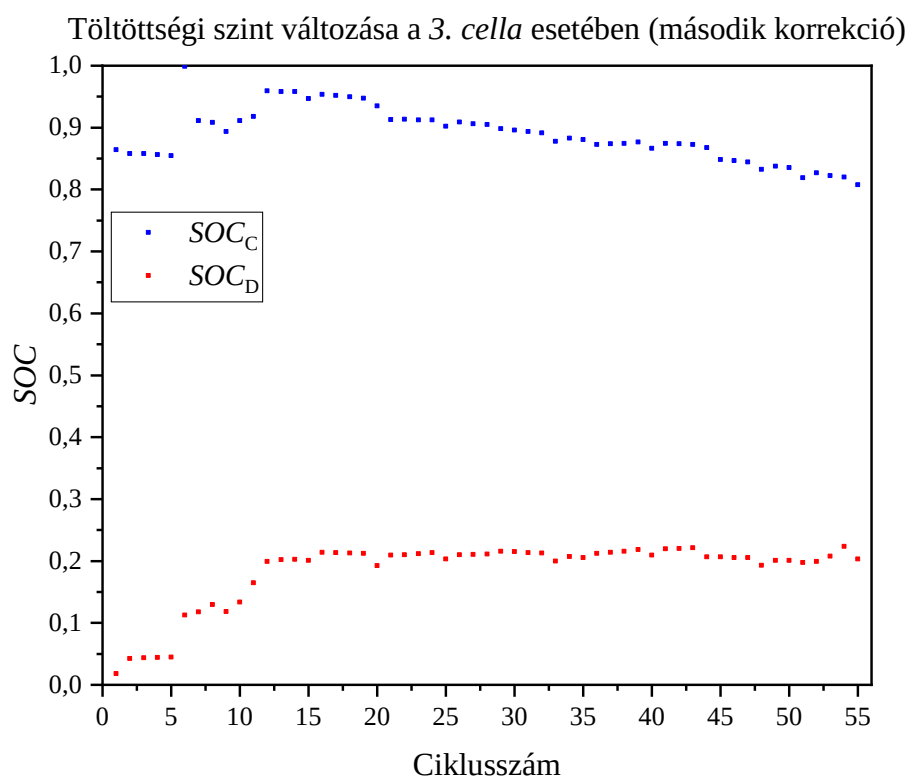
25. ábra. A töltési (SOC_C ■), illetve a kisütési ciklusok után (SOC_D ■), az áthaladt töltésekből számított töltöttségi szintek (SOC) a 2. cella esetében.



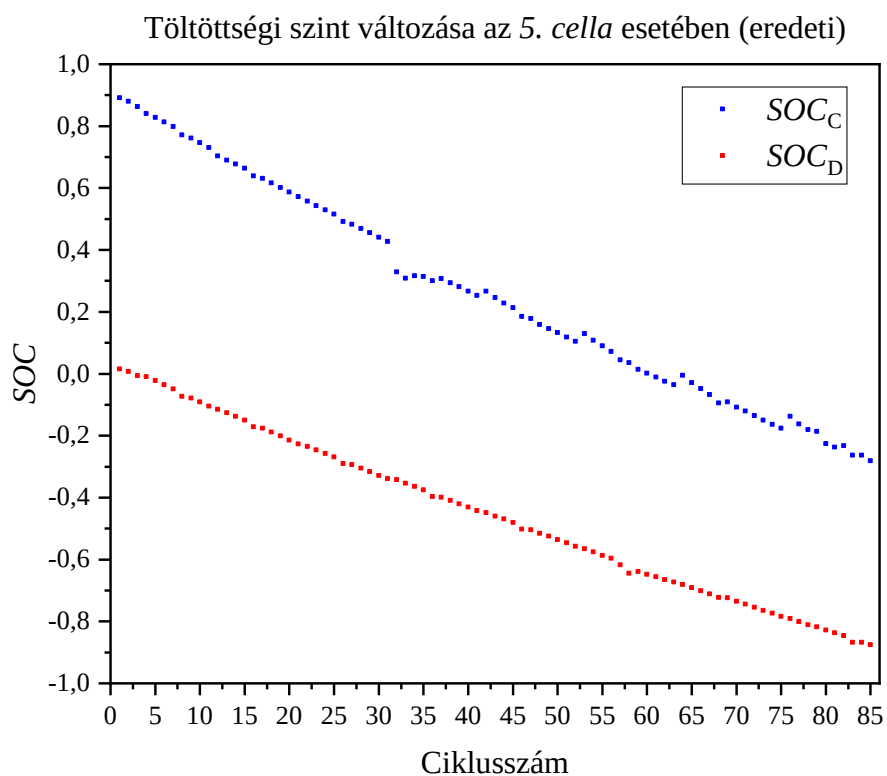
26/a. ábra. A töltési (SOC_C ■), illetve a kisütési ciklusok után (SOC_D ■), az áthaladt töltésekből számított töltöttségi szintek (SOC) a 3. cella esetében.



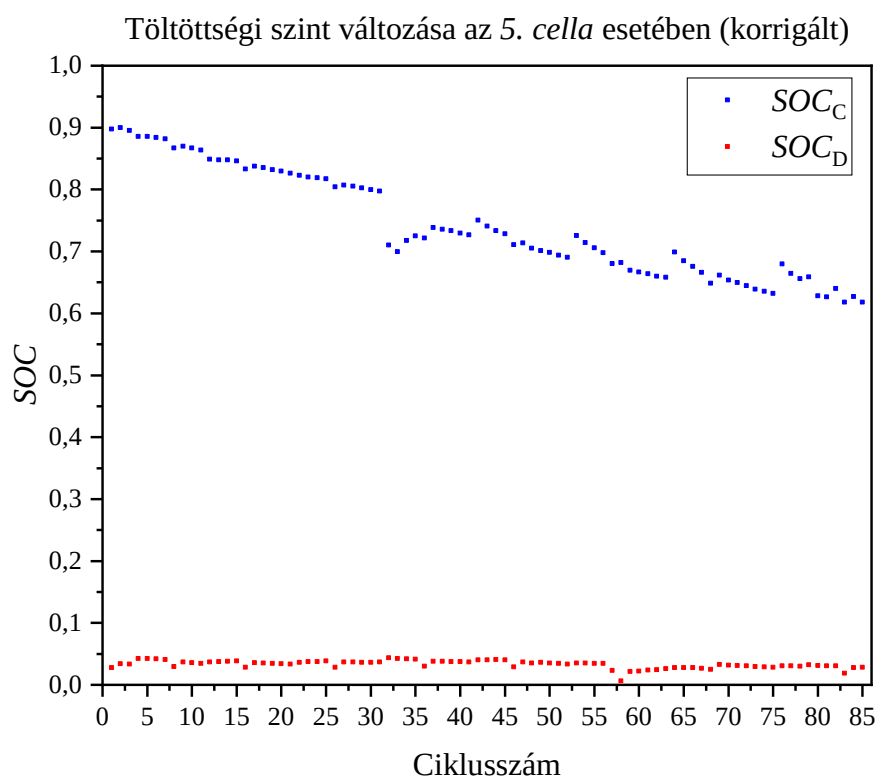
26/b. ábra. A töltési (SOC_C ■), illetve a kisütési ciklusok után (SOC_D ■), az áthaladt töltésekből számított töltöttségi szintek (SOC) a 3. cella esetében az első korrekció után.



26/c. ábra. A töltési (SOC_C ■), illetve a kisütési ciklusok után (SOC_D ■), az áthaladt töltésekből számított töltöttségi szintek (SOC) a 3. cella esetében a második korrekció után.

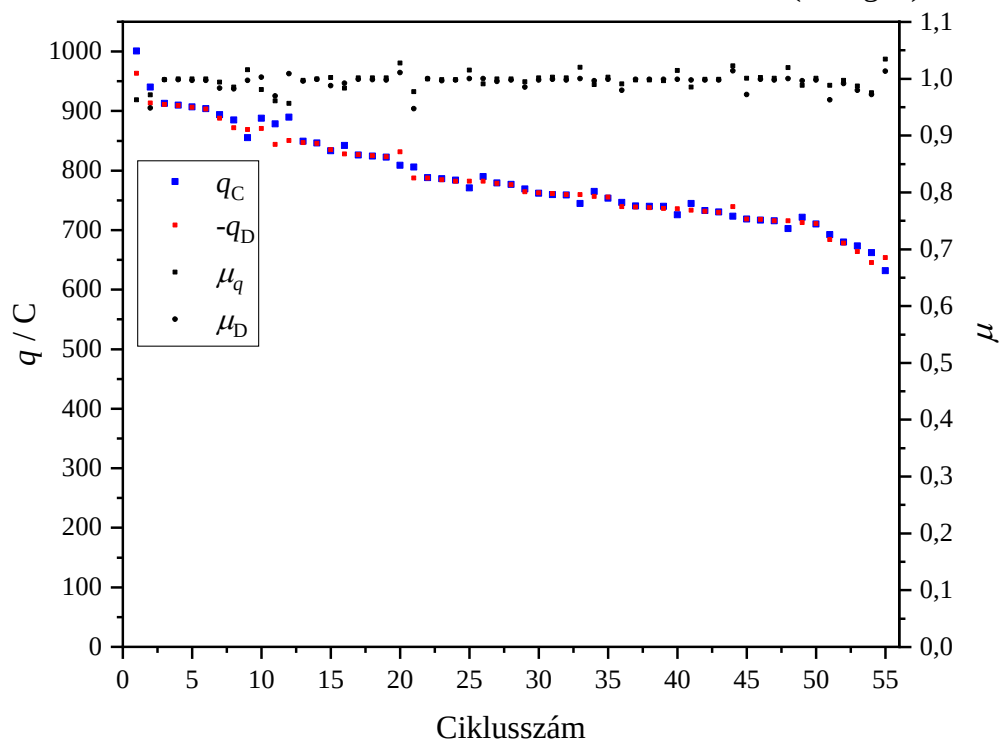


27/a. ábra. A töltési (SOC_C ■), illetve a kisütési ciklusok után (SOC_D ■), az áthaladt töltésekből számított töltöttségi szintek (SOC) az 5. cella esetében.



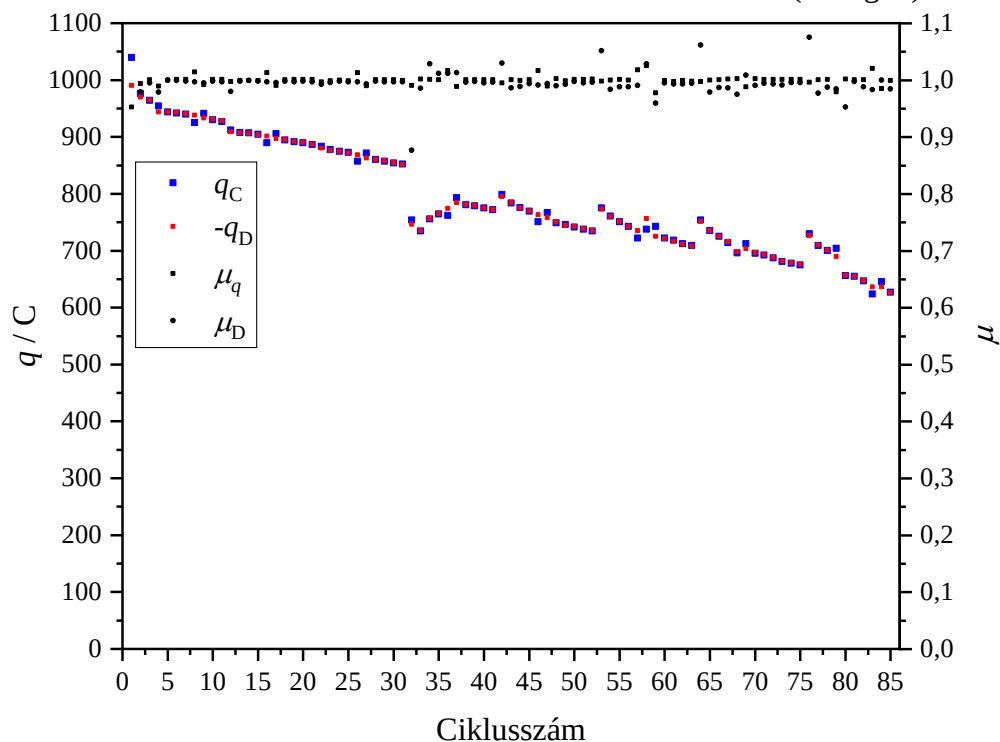
27/b. ábra. A töltési (SOC_C ■), illetve a kisütési ciklusok után (SOC_D ■), az áthaladt töltésekből számított töltöttségi szintek (SOC) az 5. cella esetében korrekció után.

Áthaladt töltések és töltéshatásfok a 3. cella esetében (korrigált)



28/a. ábra. A 3. cella ciklizálása során áthaladt (■ töltési, ■ kisütési) töltésmennyiségek és kapcsolódó hatásfokok a ciklusok számának függvényében, korrekció után. μ_q a töltéshatásfokot (■), μ_D a fokozatos kisütési kapacitáscsökkenést jelöli (●).

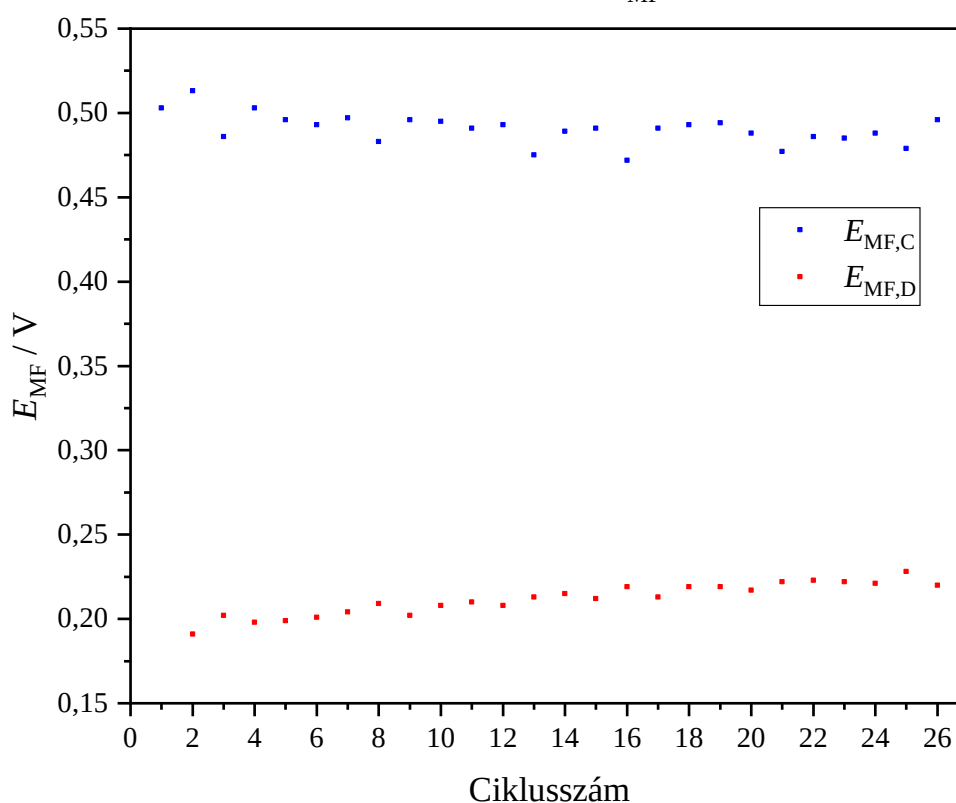
Áthaladt töltések és töltéshatásfok a 5. cella esetében (korrigált)



28/b. ábra. Az 5. cella ciklizálása során áthaladt (■ töltési, ■ kisütési) töltésmennyiségek és kapcsolódó hatásfokok a ciklusok számának függvényében, korrekció után. μ_q a töltéshatásfokot (■), μ_D a fokozatos kisütési kapacitáscsökkenést jelöli (●).

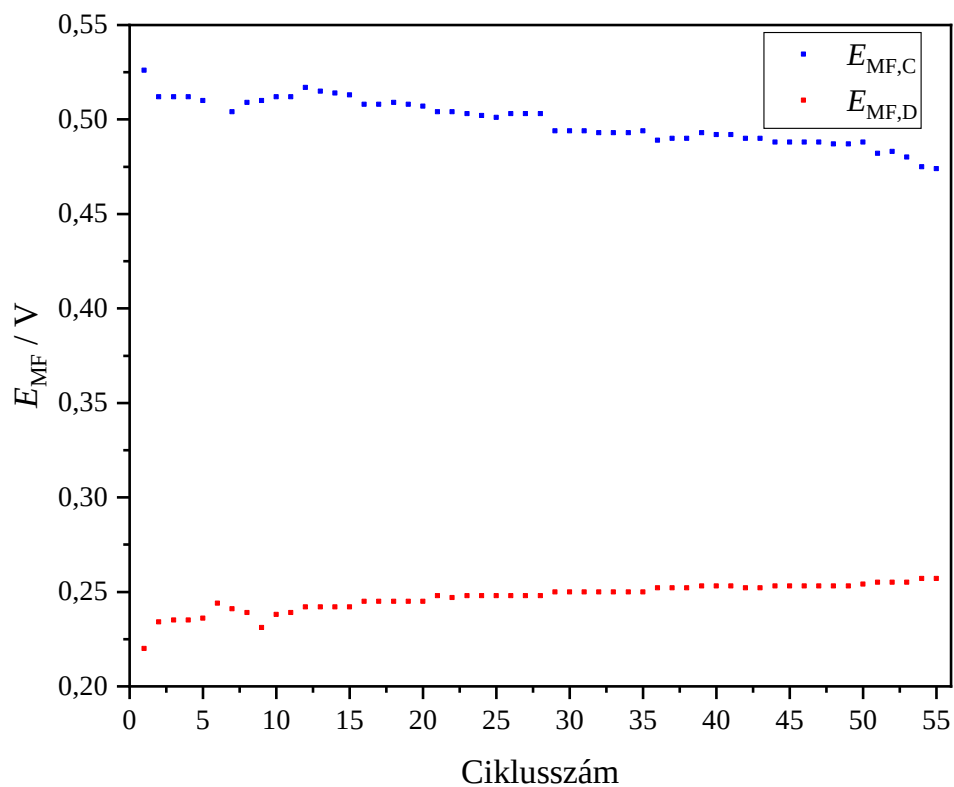
A ciklizálási kísérletek előtt 4-4 cm³ mintát vettünk mindkét elektrolitoldatból (a 2. cella esetén 3-3 cm³) későbbi összehasonlító mérésekhez. Ezután a ciklizálási kísérletet elkezdtük. A kezdeti állapotban a cellához csatlakoztatott potenciosztát negatív potenciált mért, mely esetben az akkumulátor feltöltését a berendezést vezérlő program nem kezdi el. Ennek kiküszöbölése érdekében a cellára potenciosztatikusan 100 mV feszültséget helyeztünk 60 másodpercen keresztül, mely után pozitív potenciált mért a berendezés és a ciklizálási kísérlet elkezdődhetett. A ciklusok során elért töltöttségi szintekről a 29/a, 29/b, és 29/c. ábrák, a mért potenciálkülönbségekről a 30/a, 30/b, és 30/c. ábrák szolgáltatnak információt. Az elektromotoros erő mérése minden félciklus után beiktatott, 30 másodperces (a 2. cella esetén 5 másodperces) szakasz végső potenciáljának megmérést jelentette, mely idő alatt a cellán áthaladó áram elhanyagolható volt. Megfigyelhető, hogy rövidebb szüneteltetési szakasz esetén (29/a. ábra) a mért potenciáladatok szórása nagyobb, illetve a kisütés után mért E_{MF} adatok érzékenyebbek a rendszer állapotára, például a cella ciklizálásának hosszabb ideig való szüneteltetése okozta változásokra (29/c. ábra).

2. cella esetén mért E_{MF} értékek



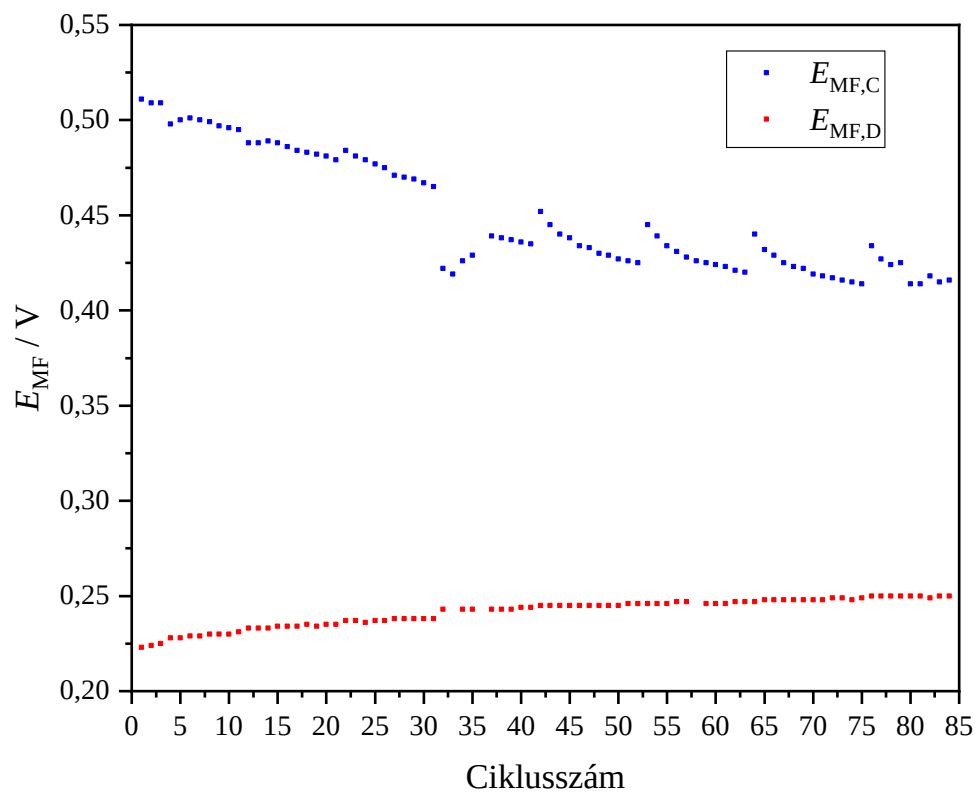
29/a. ábra. A töltési ($E_{MF,C}$ ■) és kisütési ($E_{MF,D}$ ■) félciklusok befejeztével mért elektromotoros erő értékek (E_{MF}) a 2. cella esetében.

3. cella esetén mért E_{MF} értékek



29/b. ábra. A töltési ($E_{MF,C}$ ■) és kisütési ($E_{MF,D}$ ■) félciklusok befejeztével mért elektromotoros erő értékek (E_{MF}) a 3. cella esetében.

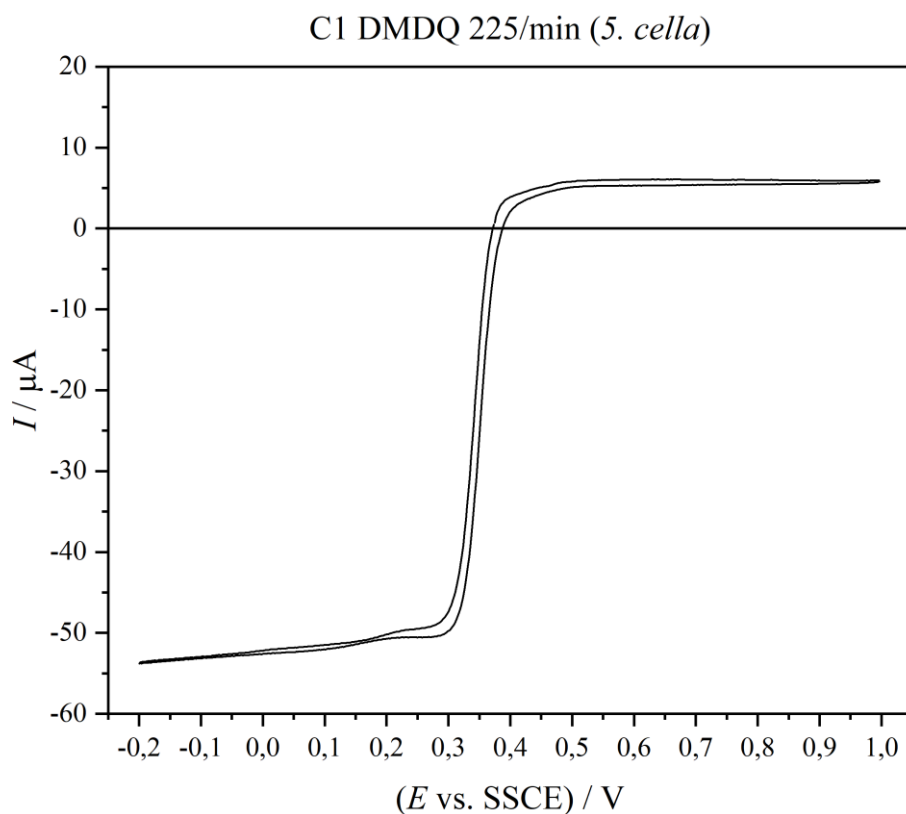
5. cella esetén mért E_{MF} értékek



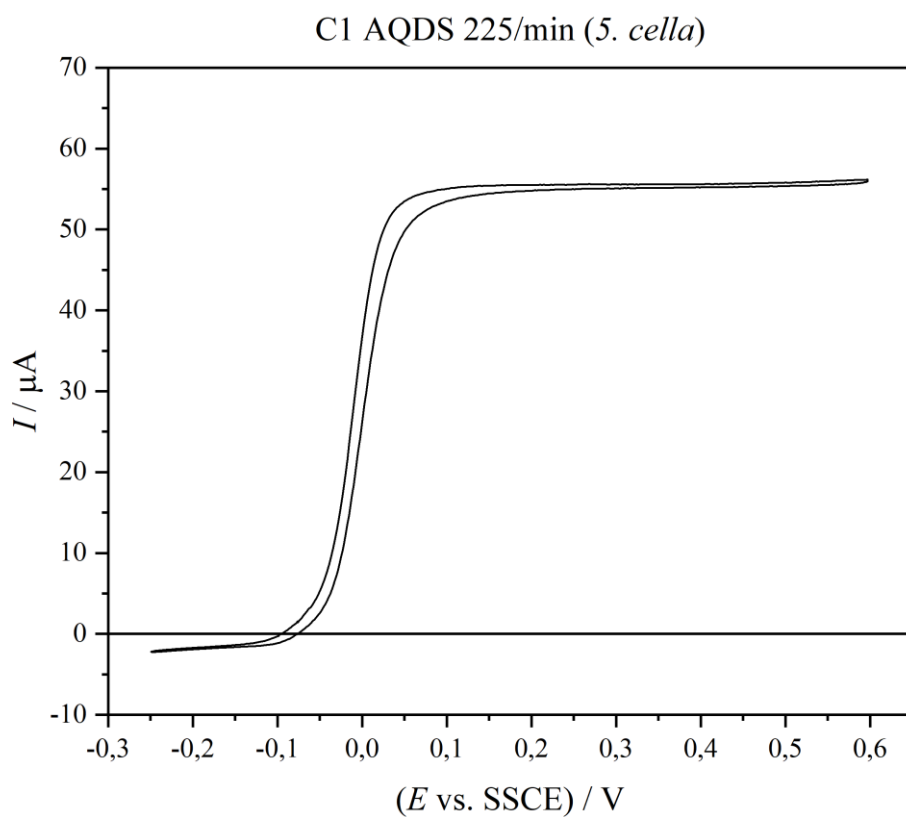
29/c. ábra. A töltési ($E_{MF,C}$ ■) és kisütési ($E_{MF,D}$ ■) félciklusok befejeztével mért elektromotoros erő értékek (E_{MF}) a 5. cella esetében.

5.3.2. Forgókorongos ciklikus voltammetriás kísérletek

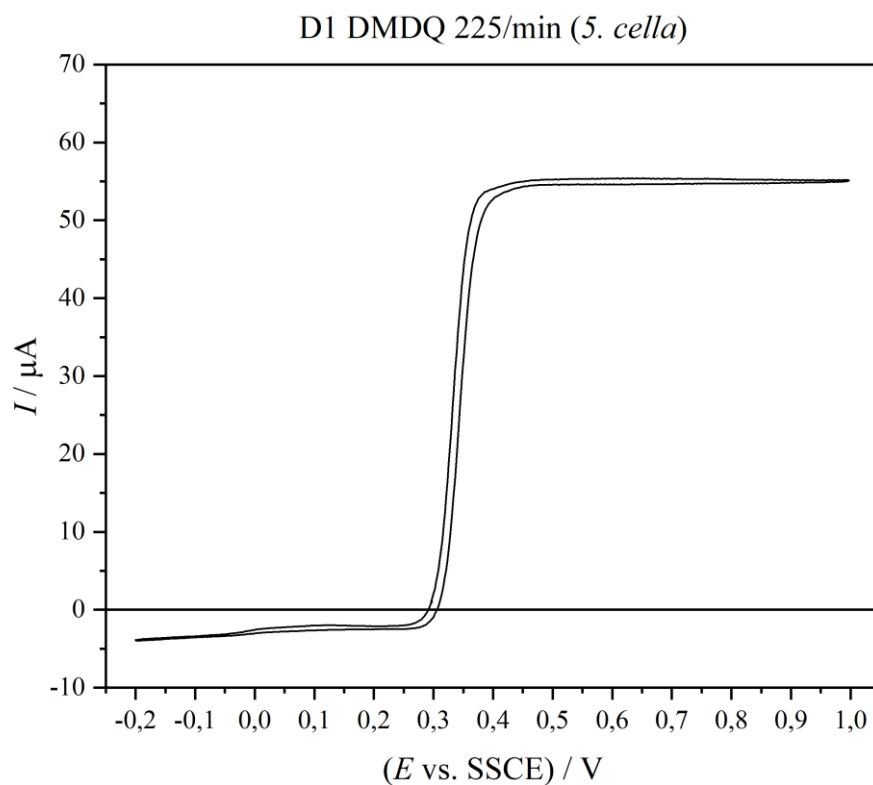
Egyes kivett mintákon forgó korongos ciklikus voltammetriás (CV) méréseket végeztünk 10 mV/s-os polarizációs sebességgel több fordulatszámon (a 3. és 5. *cella* esetében 100, 225, 400, 625, 900, 1225, illetve 1600 1/min, a 2. *cella* esetében 100, 200, 400, 650, 900, 1200, illetve 1500 1/min). Itt csak a 225 1/min, illetve a 2. *cella* esetében 200 1/min fordulatszámon mért adatokat értékelem ki, hisz a különböző fordulatszámokon mért adatok összevetése az elektródreakciók reakciókinetikai paramétereinek meghatározására hivatott, mely ezen munkának nem témája, illetve nagyobb fordulatszámokon a határáramszakaszok értékei kevésbé megbízhatóak. A mintákat százszoros hígításban készítettük el, azaz 1 cm³ mintát vegyítettünk 99 cm³ 1 mol/dm³ kénsavoldattal. Előző kísérletek alapján megfigyeltük, hogy az AQDS vegyület redukált formája készségesen reagál a levegő oxigénjével, ezért az összes CV mérés előtt argonátvezetést végeztünk, illetve az előkészített kénsavoldatokon is a mintával való vegyítés előtt argont vezettünk át. A ciklikus voltammetriás mérésekhez arany munka- és segédelektrodokat, illetve SSCE referenciaelektrodot alkalmaztunk. Mindhárom rendszer esetén bizonyos kezdeti és végső ciklusoknál mind töltési, mind kisütési félciklusok után 1-1 cm³ mintát vételeztünk mindkét elektrolitoldatból, melyeket forgó korongos CV mérésekkel vizsgáltunk meg. Ezek eredményeit az 5. *cella* esetén a 30 - 32. ábrák mutatják. A mért határáram-szakaszok által számított vegyületarányokat a 3. táblázat mutatja, melyeket összevettem az áthaladt töltésekkel és a mért elektromotoros erő által számított töltöttségi szintekkel. Az 5. *cella* esetében, a pozitív oldali elektroaktív komponenst tartalmazó oldat voltammogramján megjelentek a negatív oldali komponens jelenlétére utaló csúcsok (32/a. ábra). Ez esetben a pozitív oldali komponens esetén a töltöttségi szintnek megfelelő vegyületarányát a kisebb katódos polarizációhoz tartozó határáram-szakaszra vonatkozó értékekkel számítottam, a második határáram-szakasz alapján számított értéket pedig zárójelben közlöm.



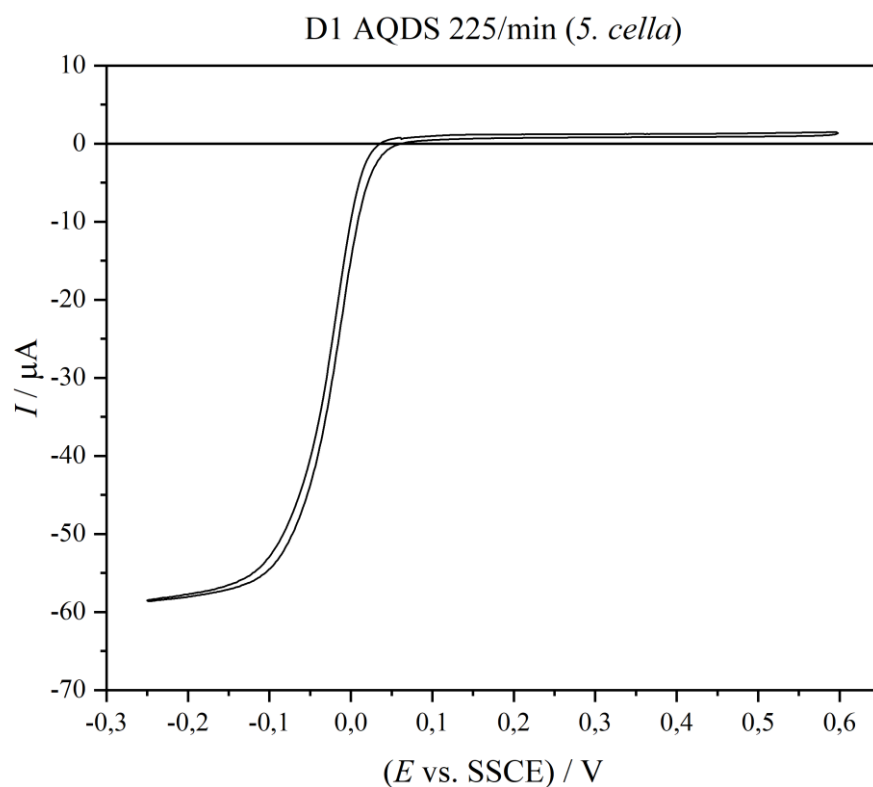
30/a. ábra. A pozitív oldali vegyületet tartalmazó oldatban forgó korongelektród alkalmazásával felvett ciklikus voltammogram. A korong anyaga arany volt, a mérés az 5. cellán alkalmazott 1. töltési ciklus után történt ($v = 10 \text{ mV/s}$).



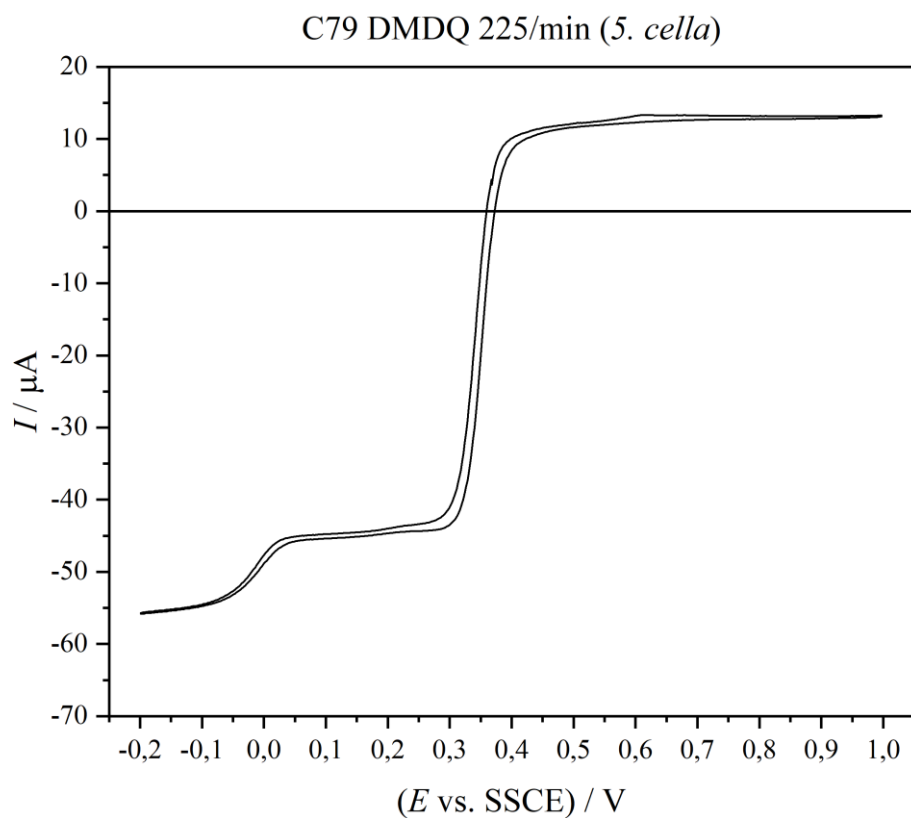
30/b. ábra. A negatív oldali vegyületet tartalmazó oldatban forgó korongelektród alkalmazásával felvett ciklikus voltammogram. A korong anyaga arany volt, a mérés az 5. cellán alkalmazott 1. töltési ciklus után történt ($v = 10 \text{ mV/s}$).



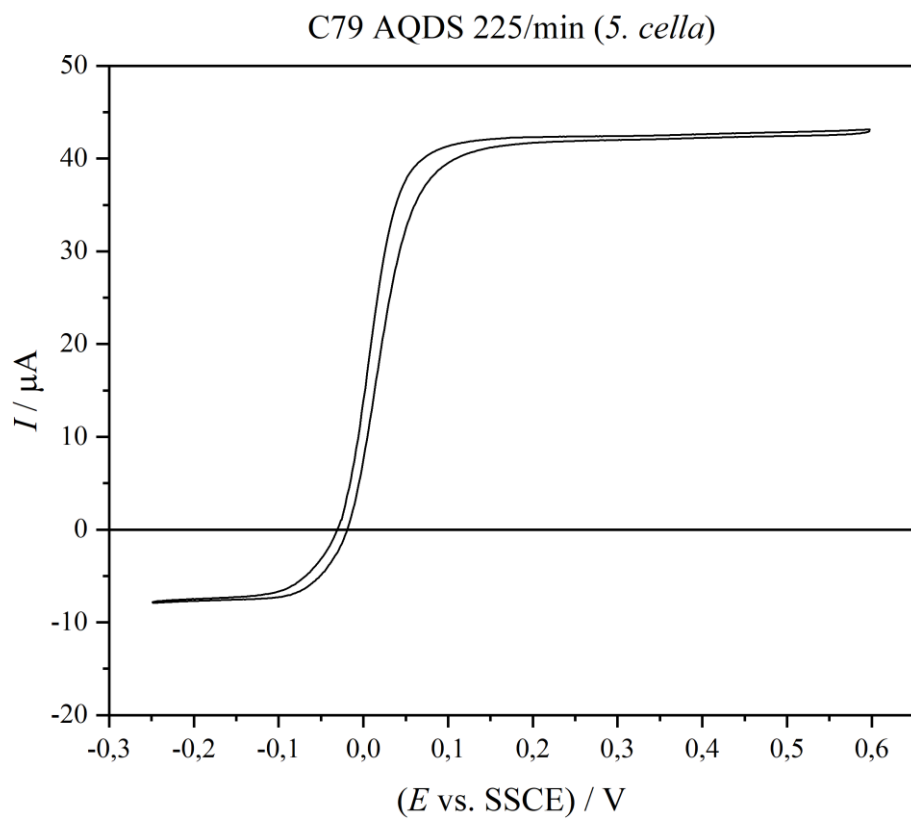
31/a. ábra. A pozitív oldali vegyületet tartalmazó oldatban forgó korongelektród alkalmazásával felvett ciklikus voltammogram. A korong anyaga arany volt, a mérés az 5. cellán alkalmazott 1. kisütési ciklus után történt ($\nu = 10 \text{ mV/s}$).



31/b. ábra. A negatív oldali vegyületet tartalmazó oldatban forgó korongelektród alkalmazásával felvett ciklikus voltammogram. A korong anyaga arany volt, a mérés az 5. cellán alkalmazott 1. kisütési ciklus után történt ($\nu = 10 \text{ mV/s}$).



32/a. ábra. A pozitív oldali vegyületet tartalmazó oldatban forgó korongelektród alkalmazásával felvett ciklikus voltammogram. A korong anyaga arany volt, a mérés az 5. cellán alkalmazott 79. töltési ciklus után történt ($\nu = 10 \text{ mV/s}$).



32/b. ábra. A negatív oldali vegyületet tartalmazó oldatban forgó korongelektród alkalmazásával felvett ciklikus voltammogram. A korong anyaga arany volt, a mérés az 5. cellán alkalmazott 79. töltési ciklus után történt ($\nu = 10 \text{ mV/s}$).

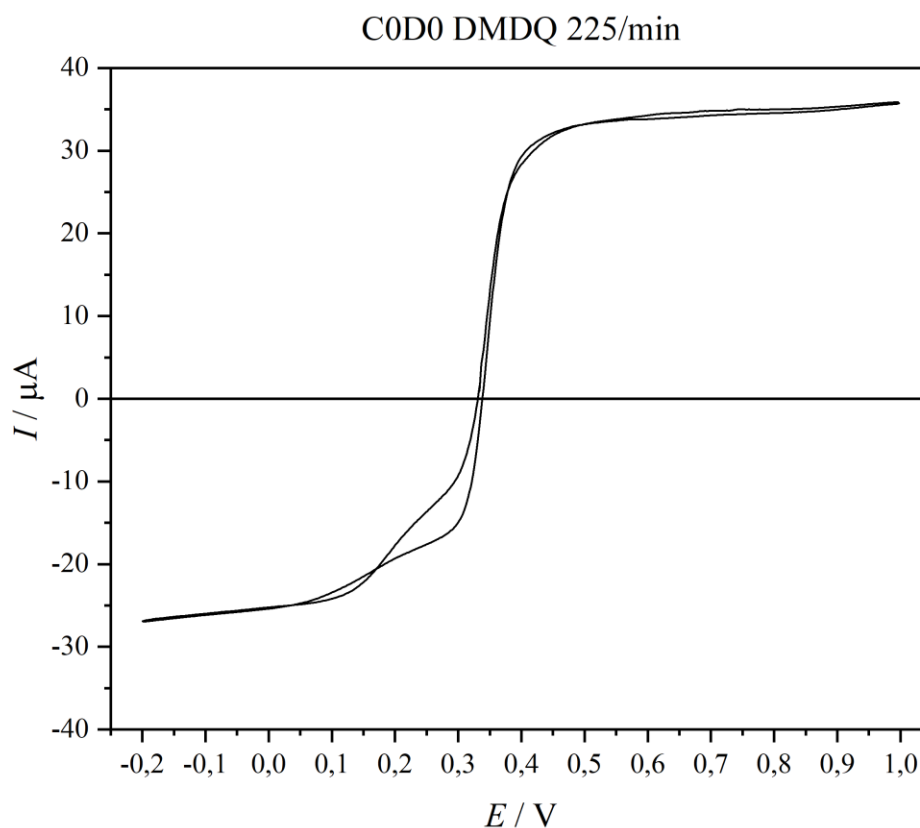
3. táblázat. A pozitív (SOC_{poz}) és a negatív (SOC_{neg}) oldali vegyületeket tartalmazó oldatok ciklikus voltammogramjai alapján számított határáram-szakaszokból számított vegyületarányok, illetve a töltésmennyiségekből ($SOC_{tölt}$) és a mért elektromotoros erőből (SOC_E) számított értékek.

Cella száma	Ciklusszám	SOC_{poz}	SOC_{neg}	$SOC_{tölt}$	SOC_E
2	C1	0,787	0,959	0,720	0,998
	C2	0,904	0,915	0,839	0,998
	D2	0,161	0,016	0,058	0,003
	C26	0,913	0,346	0,802	0,997
	D26	0,626	0,018	0,506	0,007
3	C1	0,923	0,895	0,870	0,999
	D1	0,051	0,007	0,018	0,007
	C51	0,882	0,703	0,807	0,995
	D51	0,254	0,019	0,181	0,026
5	C1	0,901	0,961	0,905	0,998
	D1	0,067	0,024	0,028	0,008
	C79	0,809 (0,772)	0,845	0,664	0,952
	D81	0,156 (0,294)	0,030	0,031	0,022

Az adatokat összevetve megfigyelhető, hogy a kezdeti ciklusok során a két külön elektrolitoldatból vett mintákon végzett mérések egymáshoz viszonylag közeli eredményeket adnak, de a ciklizálás végeztével már a számított arányok nagy mértékben eltérnek egymástól. Általánosságban az áthaladt töltésekből számított töltöttségi szint adatokhoz legközelebb a pozitív elektrolitoldatból vett minták mérése állt, bár ez nem minden esetben mondható igaznak. Ezen különbséget, legalábbis az 5. cella esetén biztosan állítható, okozhatja az elektroaktív komponensek átvándorlása a membránon keresztül, de akár ezen komponensek ciklizálás során történő oxidációja is. Az elektromotoros erőből a 9. egyenlet segítségével számított töltöttségi szintek töltés során a legnagyobb értékeket mutatják, kisütés után pedig a legkisebbeket. A ciklikus voltammogramokon az elektroaktív vegyületek átalakulására utaló jelet nem találtunk.

5.3.3. Az oxigén hatásának vizsgálata

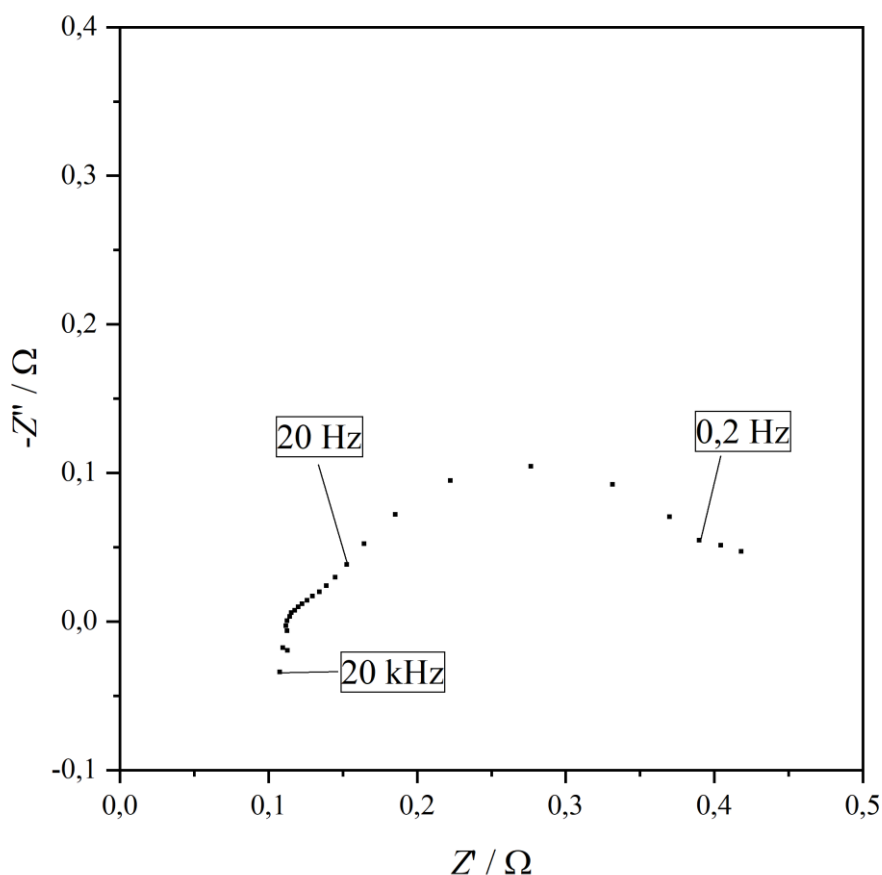
A ciklizálási kísérletek előtt félretett elektrolitoldatok mintáin forgó korongos ciklikus voltammetriás méréseket végeztünk az elektroaktív komponensek ciklizálástól független kémiai változásának elemzése érdekében, különösképpen a levegő oxigénjével való reakciót tekintve. Ennek érdekében ezen minták a mintavétel (5. cellán végzett ciklizálási kísérletek előtt) kezdetétől fogva 14 napon keresztül mintatartó edényekben voltak elhelyezve levegővel való kontaktus mellett. Az AQDS az elvárt módon teljes mértékben (99,3 %) oxidált formában maradt (39/a. ábra), mely eredmény elvárásainkkal egyezik, hisz ilyen formában volt bemérve és ezen forma esetében nem várunk reakciót a levegő oxigénjével. H₂DMDQ esetében (33. ábra) viszont az eredeti, teljes mértékben redukált forma 42,8 százaléka elreagált, mely nagyjából napi 3,1 % átalakulást jelent. Ezen adat demonstrálja, hogy nem csak az AQDS^[24], hanem a DMDQ redukált formájának stabilitása szempontjából is fontos tényező az oxigénmentes környezet biztosítása.



33. ábra. A pozitív oldali vegyületet tartalmazó oldatban, 14 nap levegővel való kontaktus mellett, forgó korongelektród alkalmazásával felvett ciklikus voltammogram. A korong anyaga arany volt, a mintavétel a cellán alkalmazott töltési/kisütési ciklusok előtt történt ($v = 10 \text{ mV/s}$).

5.3.4. Elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás mérések

A cellák tesztelése alatt elektrokémiai impedanciaspektroszkópia (EIS) méréseket végeztünk, mely impedanciaadatok nagyfrekvenciás valós részét használtam fel a rendszer belső (ohmikus) ellenállásának nyomon követésére, majd ezekből korrigált energiakapacitás adatok számítására. Példaként a 34. ábrán látható az 5. cella 3. töltési félciklusa után felvett EIS spektruma.



34. ábra. Az 5. cella 3. töltési félciklusa után felvett impedanciaspektrum Argand-diagramja.

Ezen adatokat foglalja össze a 4. táblázat. Legtöbb esetben naponta két mérést végeztünk (töltés és kisütés után egyet-egyet), melyekhez tartozó adatpárt feltételezem az aznapi összes töltési és kisütési adatként az ohmikus korrekció elvégzése céljából. A kísérlet napjainak előrehaladtával növekvő tendenciát figyeltünk meg ezen ellenállásértékekben, ugrásszerű változást észlelve a ciklizálás hosszabb ideig való szüneteltetésével (nagyjából 60 óra, a 4. táblázatban szaggatott vonallal jelezve), mely megegyezik az elektromotoros erő értékekben, illetve az áthaladt töltésekben megfigyelhető csökkenéssel. Ez feltételezéseink szerint az ioncserélő membrán állapotának változására utal. Az 5. cella esetén (FAP-450 membrán) a feltöltési félciklus után

mért ellenállásértékek rendszeresen nagyobbak voltak a kisütés után mértekkel, jelezve, hogy a rendszer belső ellenállása ez esetben a töltöttség állapotától is függ. Az impedanciaspektrumok további kiértékelése egy későbbi dolgozatom témáját fogja képezni, mivel e témakör részletes feldolgozása meghaladná ezen dolgozat terjedelmi korlátait.

5.3.5. Az energetikai adatok kiértékelése

A 35/a, 35/b, és 35/c. ábrákon a ciklizálás során kinyert energiamennyiségek (W) abszolút értékét ábrázoltam a ciklusszám függvényében. Kék színnel ismét a töltési, piros színnel a kisütési félciklusra vonatkozó adatok szerepelnek, illetve feketével ábrázoltam az energiahatékonyságot. Négyzettel a mért, körrel az ohmikus korrekció figyelembevételével számított adatokat jelöltem. A rendszer energiahatásfokának (az adott kisütési félciklusban a rendszer által végzett munka osztva az előző töltési félciklus során befektetett munkával) kiértékeléséhez kiegészítő információként járulnak az Ag/AgCl másodfajú referenciaelektrod segítségével mért potenciálértékek (36/a. és 36/b. ábrák). A referenciaelektroddhoz képest a potenciált egyes ciklusoknál a pozitív elektródhoz, eltérő esetben a negatív elektróddal szemben mértük. Ez utóbbi esetben a mért potenciálkülönbség-adatok tartalmazzák az ioncserélő membránon történő potenciálesést is. A számított hatásfokjellemzőket a 4. táblázat foglalja össze. Ahol több szakasz is megfigyelhető, ott a kezdeti, illetve végső szakaszhoz tartozó értékeket is megadtam.

Az energiahatékonyság mindhárom rendszer esetén kezdetben 47 % környékén volt, majd a 60 órás ciklizálási szüneteltetés után 38 % környékére esett. Az ohmikus ellenállással korrigált adatok esetén ezen tartomány 50-60 százalékra megnő. A két adatkör közötti eltérés jelzi az ohmikus ellenállás minimalizálásának fontosságát, mely többek között a megfelelő ioncserélő membrán használatát jelenti. Ezen utóbbi adatkör csak közelítő jellegű, hisz mint az 1. táblázatban az 5. cella példáján megfigyelhető, az ohmikus ellenállás a cella ciklizálása alatt is változik. Érdekes információt szolgáltatnak még a referenciaelektrod és a cella pozitív elektródja között mért (illetve rekonstruált) potenciál-idő görbék alapján számított energiahatásfok-értékek. Ezen adatok ohmikus ellenállással nem terheltek, hisz a referenciaelektroddal szembeni potenciál mérése áram áthaladása nélkül történt. Az így számított energiahatásfok 15-30 % között mozgott. Ezen alacsony érték kapcsolatban állhat a vegyület oldatának ciklikus voltammogramján fellelhető redukációs és oxidációs csúcsok potenciálkülönbségének nagyságával. Az ohmikus ellenállással korrigált értékek fokozatos

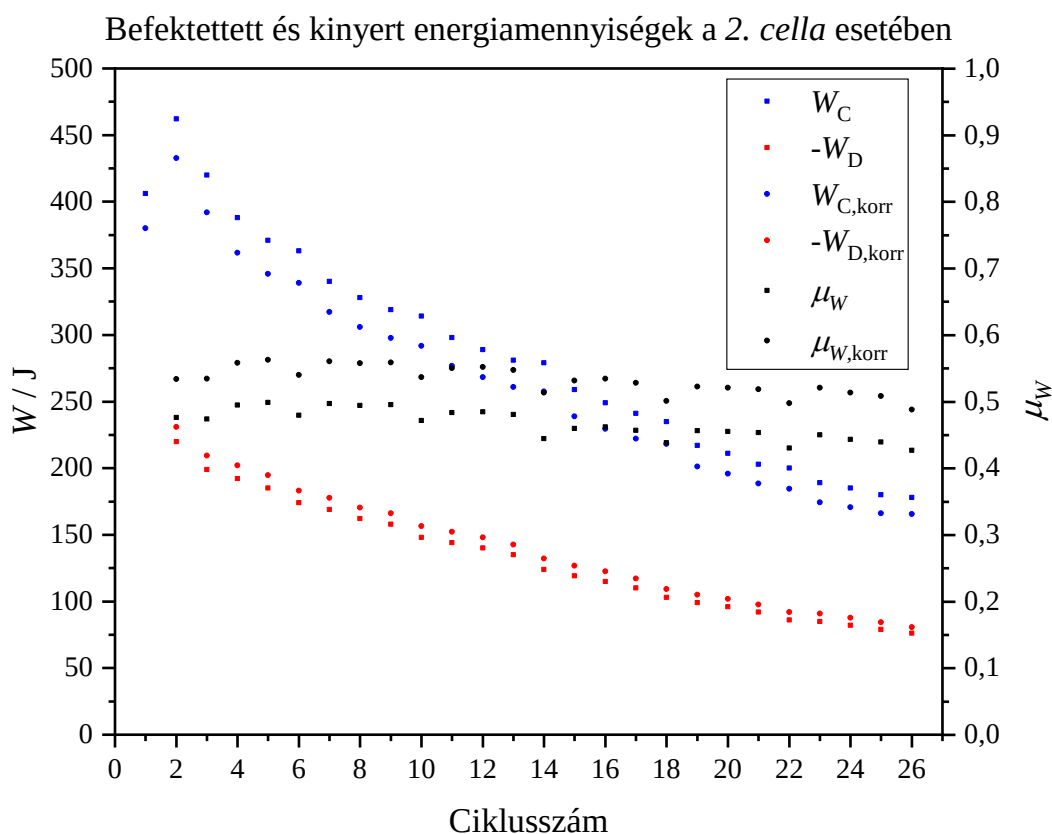
4. táblázat. A felvett impedanciaspektrumok 20 kHz-en mért valós részei az egyes töltési ($Z'_{20k,C}$), illetve kisütési ($Z'_{20k,D}$) félciklusok után a különböző vizsgált rendszerek esetében.

Cella száma	Napok száma	Ciklusszám	$Z'_{20k,C} / m\Omega$	$Z'_{20k,D} / m\Omega$
2	1	1	131	131
	2	2	133	133
	3	3	141	139
	4	8	140	139
	5	13	151	150
	6	16	169	169
	7	21	157	157
	8	25	171	171
	9	26	158	158
3	1	1	60	60
	2	2	73	73
	3	9	78	77
	4	15	75	74
	5	20	82	81
	6	25	92	94
	7	33	85	84
	8	40	83	82
	9	48	78	78
	10	51	89	97
	11	55	89	89
5	1	3	110	100
	2	8	126	118
	3	16	141	131
	4	26	140	129
	5	36	174	157
	6	46	172	158
	7	57	187	170
	8	68	190	165
	9	83	207	178

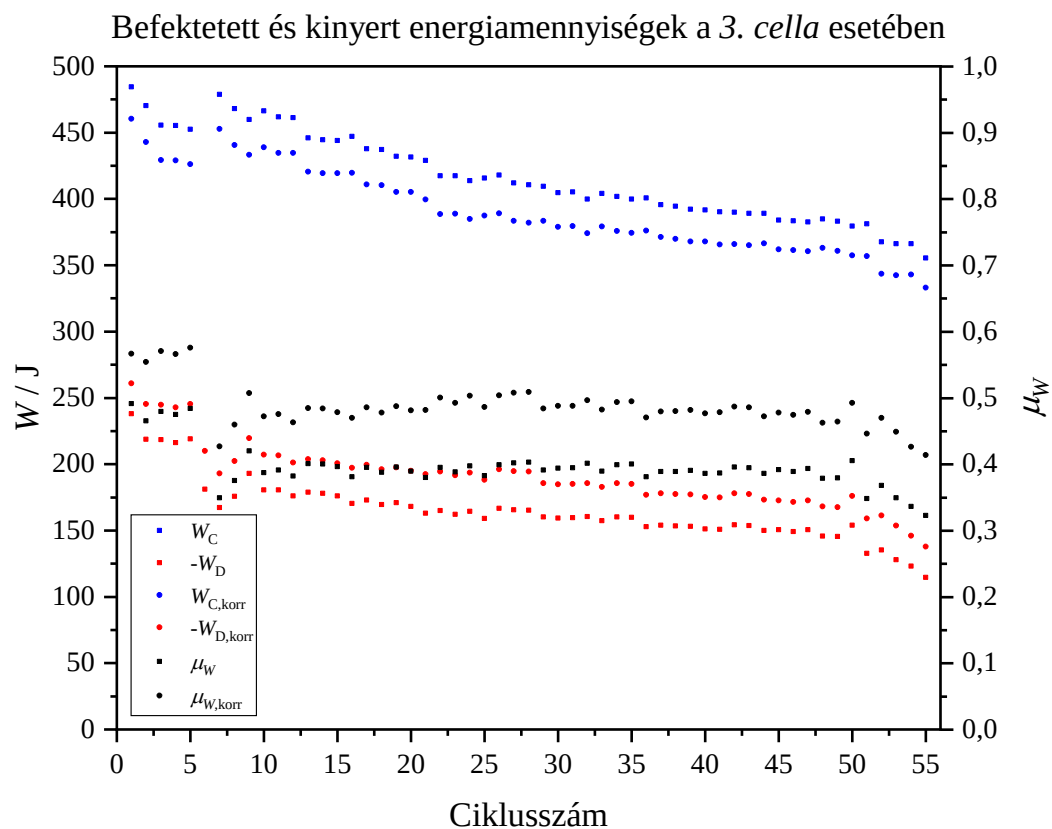
növekedése, illetve a töltéskapacitás- illetve energiaértékek csökkenése figyelhető meg az egymást követő vizsgált rendszerek esetén, azaz a hatékonyság növekedése egybeesik a rendszerek fokozatos fejlesztésével. A töltéshatásfok, illetve a fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés értékei (melyek nagyjából megegyeznek) szintén növekvő tendenciát mutatnak.

4. táblázat. A vizsgált rendszereket jellemző hatásfok értékek.

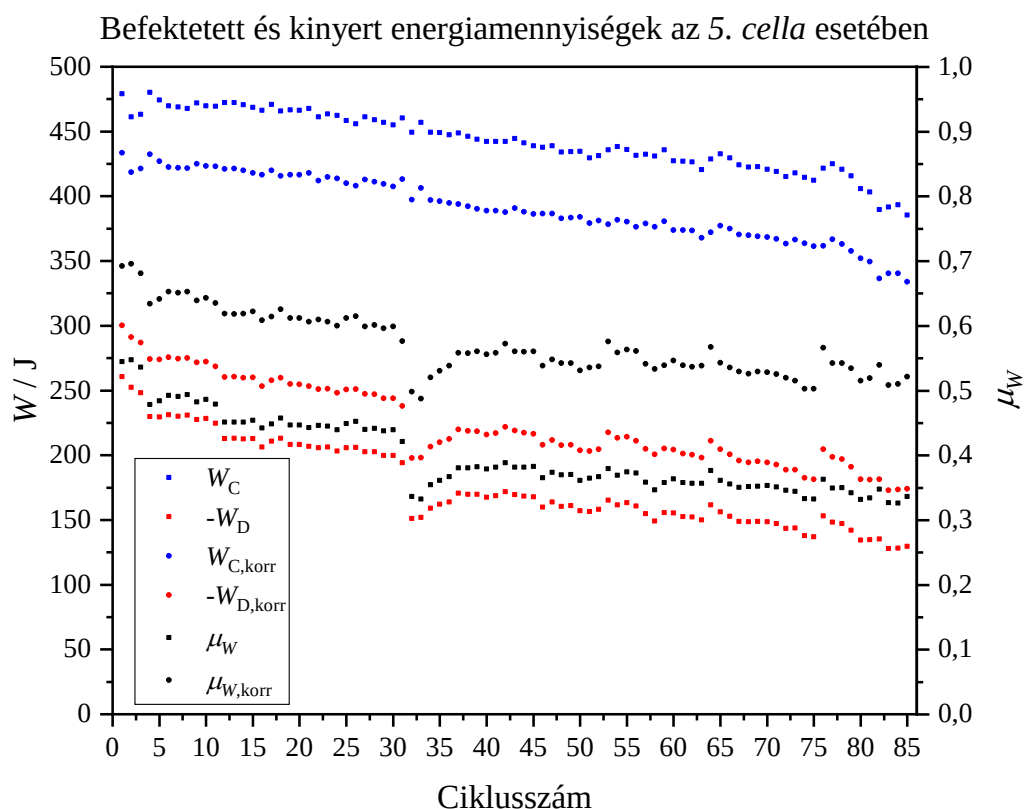
Cella száma		2	3	5
Ciklusonkénti kisütési töltéskapacitás-csökkenés		2,64 %	0,58 %	0,44 %
Óránkénti kisütési töltéskapacitás-csökkenés		1,29 %	0,48 %	0,37 %
Töltéshatásfok (μ_q)		96,5 %	99,5 %	99,9 %
Fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés (μ_D)		96,5 %	99,3 %	99,5 %
Ciklusonkénti kisütési energiacsökkenés		2,56 %	0,96 %	0,60 %
Óránkénti kisütési energiacsökkenés		1,25 %	0,77 %	0,51 %
Energiahatásfok (μ_w)	Kezdeti	47 %	48 %	46 %
	Végső	-	39 %	36 %
Ohmikus ellenállással korrigált energiahatásfok ($\mu_{W,korr}$)	Kezdeti	53 %	57 %	63 %
	Végső	-	48 %	54 %
Pozitív elektród energiahatásfoka ($\mu_{w,poz}$)	Kezdeti	-	-	30 %
	Végső	-	10 %	15 %
Eszközölt változtatások		-	Al-fóliával bevont csövek Egyedi tartályok	Rövidebb csövek Eltérő membrán



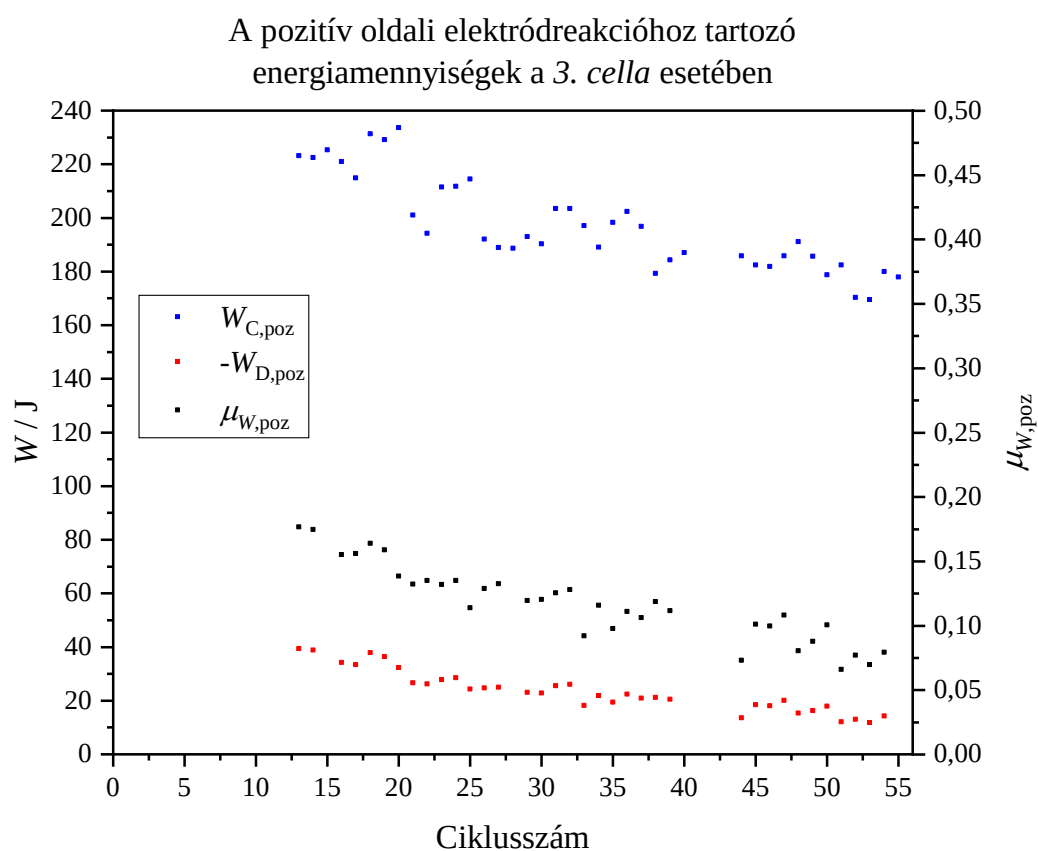
35/a. ábra. A 2. *cella* ciklizálása során kinyert (■, ohmikus korrekcióval ●) és befektetett (■, ohmikus korrekcióval ●) energiamennyiségek, illetve energiahatásfok (■, ohmikus korrekcióval ●) a ciklusszám függvényében.



35/b. ábra. A 3. *cella* ciklizálása során kinyert (■, ohmikus korrekcióval ●) és befektetett (■, ohmikus korrekcióval ●) energiamennyiségek, illetve energiahatásfok (■, ohmikus korrekcióval ●) a ciklusszám függvényében.

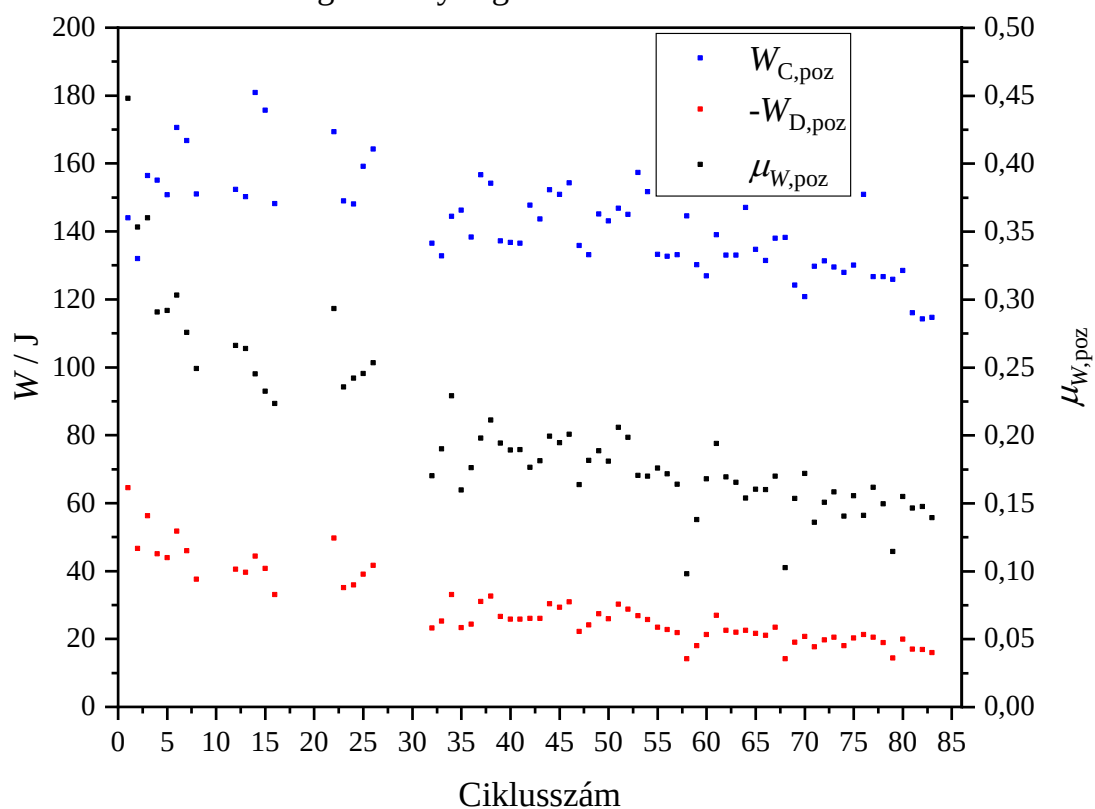


35/c. ábra. A 3. *cella* ciklizálása során kinyert (■, ohmikus korrekcióval ●) és befektetett (■, ohmikus korrekcióval ●) energiamennyiségek, illetve energiahatások (■, ohmikus korrekcióval ●) a ciklusszám függvényében.



36/a. ábra. A ciklizálás során a pozitív elektródon kinyert (■) és befektetett (■) energiamennyiségek, illetve energiahatások (■) a ciklusszám függvényében.

A pozitív oldali elektródreakcióhoz tartozó
energiamennyiségek az 5. cella esetében



36/b. ábra. A ciklizálás során a pozitív elektródon kinyert (■) és befektetett (■) energiamennyiségek, illetve energiahatásfok (■) a ciklusszám függvényében.

6. Következtetések, az eredmények összefoglalása

A három, általunk összeállított szerves elektroaktív komponenseket tartalmazó ($0,1 \text{ mol/dm}^3$ AQDS és $0,1 \text{ mol/dm}^3$ DMDQ) folyadékáramlásos cellákon végzett tesztelési kísérleteink sikeresnek bizonyultak, a tesztelési tapasztalatok alapján eszközölt változtatások egyre javuló hatásfokjellemzőkhöz vezettek. A legnagyobb mértékű javulást a 2. és 3. *cella* teljesítményjellemzői között figyelhetjük meg, mely rendszerek között a különbség csupán az elektrolitoldatokat szállító csövek bevonása volt. Az oxigén átjutására a forgókorongos ciklikus voltammetriás mérések alapján következtettünk, hisz, mint ahogy a 3. *táblázat* mutatja, a ciklizálási kísérletek végére a negatív oldali elektrolitoldatból (AQDS) vett minta esetén szinte teljesen kisütött állapotnak megfelelő vegyületarányt mértünk, még a DMDQ vegyületének oxidált formájából jelentős mennyiség jelen volt. Ezen adatpárból az AQDS redukált formájának nemkívánt oxidációjára következtettünk, mely összhangban van a H_2AQDS oxigénnel való nagymértékű reaktivitásával, melyre a szakirodalomban közölt korábbi eredmények is utalnak. A 3. *cellában* a ciklizálások végeztével (mely ez esetben 25 ciklussal később történt) ily módon mért vegyületarányok a két vegyület esetében már közelebb estek egymáshoz, jelezve a fejlesztések hatásosságát. Az 5. *cella* esetében az elektrolittartályokat kedvezőbb geometriájú hengersizű tartályokra cseréltük le, mely megkönnyítette a mintavételt, megelőzte az elektrolitoldatok cseppjeinek tartály falára kerülését (ez által az abban oldott anyagok reakcióból való kilépését), illetve csökkentette az oxigén rendszerbe kerülési lehetőségét a csatlakozási helyek számának csökkentésével. Ez a fejlesztés ismét a hatásfokmutatók javulásához vezetett. Fontos megemlíteni, hogy az 5. *cella* esetében a megnövekedett hatásfok ellenére a negatív oldali komponens pozitív oldali elektrolitoldatba kerülését figyeltük meg a voltammogramokon (38/a. és 38/c. *ábrák*), így ezen ioncserélő membrán alkalmazását (Fumasep FAP-450) nem ajánljuk az ezen elektroaktív anyagokat tartalmazó folyadékáramlásos rendszerekben. Az elkövetkező tesztnél így visszatérünk a 2. és 3. *cellákban* alkalmazott ioncserélő membrán használatára (Fumasep VPX-20), megtartva az eddig alkalmazott fejlesztéseket. Összességében, a rendszerekből vett mintákon végzett forgókorongos ciklikus voltammetriás mérések (főképp a végső ciklusoknál) értékes információval szolgáltak a cella állapotáról. A mostani elrendezésben mintavételkor a rendszer megbontása szükséges, mely oxigén bejutásához vezethet, illetve a mintavétel közvetlenül csökkenti a rendszer töltéskapacitását, így az elkövetkező rendszer esetén csak a ciklizálások végeztével tervezünk ilyen méréseket beiktatni. Megfontolandó olyan elektrolittartály megtervezése is, ahol a mintavétel a rendszer megbontása nélkül történhet meg, például

mintavételi csapok segítségével. A ciklikus voltammogramokon nem láttunk a pozitív oldali vegyület átalakulására utaló jelet, így ezen vegyület jól alkalmazható RFB rendszerekben.

A cella állapotára, az abban lezajló változásokra csupán a ciklizálások során áthaladt töltésmennyiségekből is lehetséges következtetni. Ezen adatokból számos hatásfokjellemző számítható (ciklusonkénti/időbeli töltéskapacitáscsökkenés, töltéshatásfok és fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés), melyek javulása korrelált a rendszerek fejlesztésével. A 3. és 5. *cella* esetében fontos tapasztalat volt a mérőrendszer töltésszámításában megfigyelt hiba, melyet korrekcióval kellett figyelembe vennünk a töltésekből áthaladt töltöttségi szint számításához. Ennek tanulságára az elkövetkező kísérletekben is figyelmet fogunk fordítani a méréstechnikai problémák felismerésére és kiküszöbölésére. Említést érdemel az is, hogy a fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés a korrekció nélküli adatsoroknál is legtöbb esetben 1 alatti, reális értékeket mutatott, emellett az általunk alkalmazott korrekció esetén változatlan maradt, illetve korrekció után a 2. *cellához* hasonlóan a töltéshatásfok ehhez hasonló értékeket vett fel, így megadását ajánlom. Az áthaladt töltéseket ábrázolva, azokban, illetve az előbb említett hatásfokjellemzőkben hosszabb ciklizálásmentes periódusok után az elvárttól nagyobb változások jelennek meg, mely a rendszer állapotának változását sugallja. Ez legszembetűnőbben az 5. *cella* esetén figyelhető meg, ahol egy hosszú, nagyjából 60 órás ciklizálási szünet után váratlan, az előző rendszerekben nem megfigyelt mértékű csökkenés jelent meg az áthaladt töltések mennyiségében, melyek több ciklus elteltével az előző tendenciát közelítő változást vették fel ismét, bár rövidebb szüneteltetések után kisebb ugrásszerű növekedésekkel (24/c. *ábra*). A hirtelen csökkenés korrelál az EIS mérésekből számított ellenállásértékek hirtelen növekedésével, mely arra enged következtetni, hogy ilyen szüneteltetés alatt az ioncserélő membrán állapota jelentős mértékben megváltozik. Ez a rendszer belső ellenállásának növekedéséhez vezet, így a ciklizálási paraméterekben megadott potenciálhatár elérése a várthoz képest hamarabb történik meg, azaz a rendszeren ciklizáláskor kevesebb töltés halad át. Az ilyen mértékű ellenállásnövekedés nem kívánatos, így ez okból ismételten nem ajánljuk ezen ioncserélő membrán használatát hasonló rendszerekben. Ezen felül az elkövetkező rendszert hosszabb (nagyjából 12 óránál több) ciklizálási szüneteltetés nélkül, nagyobb árammal ($\pm 0,5$ A), nagyobb potenciálhatárral (0,8 V), és több cikluson keresztül (legalább 100) tervezzük vizsgálni. Az áthaladt töltések mellett kiegészítő információként szolgál még az elektromotoros erő mérése, melyek a töltöttségi szint értékekhez hasonló tendenciát mutattak. Ez a 3. és 5. *cellában* mért értékeknél jobban megfigyelhető a hosszabb adatgyűjtési időnek (30 s) köszönhetően, ezért a jövőben vizsgált rendszerek esetén

is így fogunk eljárni. A mért elektromotoros erő adatok illesztése, illetve átszámítása töltöttségi szint értékekké a jövőben megfontolandó feladatot jelent.

Fontos információ a cella feltöltésekor általunk, illetve annak kisütésekor a rendszer által végzett munka, illetve ezen adatokból a rendszer energiahatékonyságának kiszámítása. Ezek kezdetben 50 %, majd a kísérletek végeztével nagyjából 40 % körüli értékeket mutattak. Ezek a modern hőerőgépek hatásfokának tartományába esnek, így kicsinek számítanak. Az EIS mérésekből számított ellenállásadatokkal korrigálva ezen tartomány 50-60 százalékra megnőtt (az alkalmazott fejlesztésekkel egyre nagyobb értékeket mutatva), mely jelzi az ohmikus ellenállás csökkentésének, azaz megfelelő ioncserélő membrán választásának fontosságát. A kis hatásfok okának felderítését tovább elősegítette a pozitív elektród referenciaelektróddal szemben mért, illetve rekonstruált potenciálkülönbség-adatok kiértékelése. Ez alapján a csupán pozitív elektródreakcióhoz rendelhető energiamennyiségek (munka) hatásfoka nagyjából a 10-30 százalékos tartományban helyezkedik el, mely a DMDQ vegyületének redukciós- és oxidációs potenciáljainak nagy szétválásából eredhet az általunk használt elektroaktív fázison. Az energiamennyiségek teljes kiértékeléshez szükséges a negatív elektród potenciálját is megmérni egy referenciaelektróddal szemben. Ebből nem csak a negatív oldali elektródreakció energiahatékonyságára tudunk majd következtetni, hanem felhasználva a pozitív elektród egy másik referenciaelektróddal szemben mért potenciáljának értékeit, az ioncserélő membránon keresztüli potenciálesést minden ciklus során vizsgálni tudjuk, így a következő rendszerben egy ilyen összeállítást fogunk alkalmazni. Mindezek mellett egy újabb dolgozat során az elektrokémiai impedanciaspektroszkópia módszerével gyűjtött adatokat tervezem mélyebben kiértékelni.

Irodalomjegyzék

- [1] Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T., & Liu, Q. (2011). Redox flow batteries: a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(10), 1138–1145. oldalak.
- [2] Noack, J., Roznyatovskaya, N., Herr, T., & Fischer, P. (2015). The Chemistry of Redox-Flow Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(34), 9777–9797. oldalak.
- [3] Kangro, W. (1949). DE Patent 914264, Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie, 2. oldal.
- [4] Thaller, L.H. (1979). NASA TM-79143, absztrakt oldal.
- [5] Winsberg, J., Hagemann, T., Janoschka, T., Hager, M. D., & Schubert, U. S. (2016). Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(3), 692-704. oldalak.
- [6] Xu, Y., Wen, Y., Cheng, J., Cao, G., & Yang, Y. (2009). Study on a single flow acid Cd–chloranil battery. *Electrochemistry Communications*, 11(7), 1422. oldal.
- [7] Bartolozzi, M. (1989). Development of redox flow batteries. A historical bibliography. *Journal of Power Sources*, 27(3), 220–227. oldalak.
- [8] Savinell, R. F., Liu, C. C., Galasco, R. T., Chiang, S. H., & Coetzee, J. F. (1979). Discharge Characteristics of a Soluble Iron-Titanium Battery System. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(3), 357. oldal.
- [9] Chen, Y. D., Santhanam, K. S. V., & Bard, A. J. (1981). Solution Redox Couples for Electrochemical Energy Storage: I . Iron (III)-Iron (II) Complexes with O-Phenanthroline and Related Ligands. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(7), 1461. oldal.
- [10] Remick, R. J., Ang, P. G. (1984). U.S. Patent 4 485 154, 4-5. oldalak.
- [11] Chalamala, B. R., Soundappan, T., Fisher, G. R., Anstey, M. R., Viswanathan, V. V., & Perry, M. L. (2014). Redox Flow Batteries: An Engineering Perspective. *Proceedings of the IEEE*, 102(6), 980. oldal.
- [12] Kummer, J. T., & Oei, D. G. (1982). A chemically regenerative redox fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 12(1), 87. oldal.
- [13] Nakamora, Y., Kidoguchi, A., Takahata, M. (1986). Japanese Patent 61 13 577, 1. oldal.
- [14] Goulet, M. A., & Aziz, M. J. (2018). Flow Battery Molecular Reactant Stability Determined by Symmetric Cell Cycling Methods. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(7), 1466–1476. oldalak.
- [15] Skyllas-Kazacos, M., Kazacos, G., Poon, G., & Verseema, H. (2009). Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. *International Journal of Energy Research*, 34(2), 187. oldal.
- [16] Yang, T., Yan, D. Z. (2019). Construction of the renewable energy eco-system: strategic distributions along the chain of “photovoltaics-energy storage-electric vehicles.” *Journal of Physics: Conference Series*, 1347(1), 4. oldal.
- [17] Lin, G., Chong, P. Y., Yarlagadda, V., Nguyen, T. V., Wycisk, R. J., Pintauro, P. N., Bates, M., Mukerjee, S., Tucker, M. C., Weber, A. Z. (2015). Advanced Hydrogen-Bromine Flow Batteries with Improved Efficiency, Durability and Cost. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1), 5049-5054. oldalak.

- [18] Manohar, A. K., Kim, K. M., Plichta, E., Hendrickson, M., Rawlings, S., Narayanan, S. R. (2015). A High Efficiency Iron-Chloride Redox Flow Battery for Large-Scale Energy Storage. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1), 5118- 5125. oldalak.
- [19] Huskinson, B., Marshak, M. P., Suh, C., Er, S., Gerhardt, M. R., Galvin, C. J., Chen, X., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R. G., Aziz, M. J. (2014). A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery. *Nature*, 505(7482), 195-199. oldalak.
- [20] Huskinson, B., Marshak, M. P., Gerhardt, M. R., Aziz, M. J. (2014). Cycling of a Quinone-Bromide Flow Battery for Large-Scale Electrochemical Energy Storage. *ECS Transactions*, 61(37), 27-30. oldalak.
- [21] Yang, B., Hooper-Burkhardt, L., Wang, F., Surya Prakash, G. K., Narayanan, S. R. (2014). An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(9), 1373–1379. oldalak.
- [22] Yang, B., Hooper-Burkhardt, L., Krishnamoorthy, S., Murali, A., Prakash, G. K. S., & Narayanan, S. R. (2016). High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(7), 1442–1448. oldalak.
- [23] Hooper-Burkhardt, L., Krishnamoorthy, S., Yang, B., Murali, A., Nirmalchandar, A., Prakash, G. K. S., Narayanan, S. R. (2017). A New Michael-Reaction-Resistant Benzoquinone for Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(4), 600-607. oldalak.
- [24] Murali, A., Nirmalchandar, A., Krishnamoorthy, S., Hooper-Burkhardt, L., Yang, B., Soloveichik, G., Prakash, G. K. S., & Narayanan, S. R. (2018). Understanding and Mitigating Capacity Fade in Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(7), 1193–1203. oldalak.
- [25] Wedege, K., Dražević, E., Konya, D., Bonten, A. (2016). Organic Redox Species in Aqueous Flow Batteries: Redox Potentials, Chemical Stability and Solubility. *Scientific Reports*, 6(1), 4-9. oldalak.
- [26] Hagemann, T., Strumpf, M., Schröter, E., Stolze, C., Grube, M., Nischang, I., Hager, M. D., Schubert, U. S. (2019). (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl-Containing Zwitterionic Polymer as Catholyte Species for High-Capacity Aqueous Polymer Redox Flow Batteries. *Chemistry of Materials*, 31(19), 7987-7995. oldalak.
- [27] Kwabi, D. G., Lin, K., Ji, Y., Kerr, E. F., Goulet, M.-A., De Porcellinis, D., Tabor, D. P., Pollack, D. A., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R. G., Aziz, M. J. (2018). Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12. *Joule*, 2(9), 1894-1903. oldalak.
- [28] Lin, K., Gómez-Bombarelli, R., Beh, E. S., Tong, L., Chen, Q., Valle, A., Aspuru-Guzik, A., Aziz, M. J., Gordon, R. G. (2016). A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte. *Nature Energy*, 1(9), 1-7. oldalak.
- [29] Hong, J., Lee, M., Lee, B., Seo, D.-H., Park, C. B., Kang, K. (2014). Biologically inspired pteridine redox centres for rechargeable batteries. *Nature Communications*, 5(1), 2. oldal.
- [30] Navalpotro, P., Palma, J., Anderson, M., Marcilla, R. (2017). A Membrane-Free Redox Flow Battery with Two Immiscible Redox Electrolytes. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(41), 12461-12464. oldalak.
- [31] Inzelt, Gy. (1999). Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei. Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., 81. oldal.

- [32] Wang, W., Wei, X., Choi, D., Lu, X., Yang, G., Sun, C. (2015). Electrochemical cells for medium- and large-scale energy storage. *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*, 14-15. oldalak.
- [33] Zsubrits, Á. (2020). A vas transzpasszív oldódásának vizsgálata erősen lúgos közegben, szakdolgozat. Szakdolgozat, 19. ábrát engedéllyel felhasználva és módosítva.
- [34] Kiss, L., Láng, Gy. (2011). *Elektrokémia*. Semmelweis Kiadó, 199. oldal.

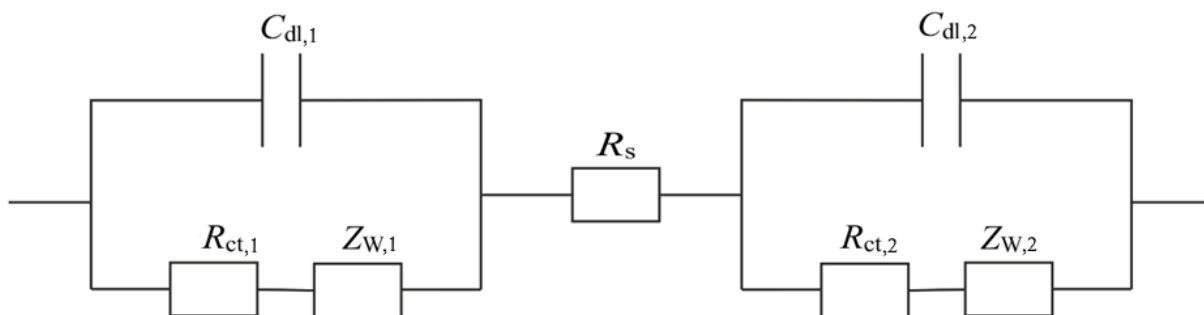
Függelék

Az ohmikus korrekció elméleti háttere

A ciklizálási kísérletek alatt alkalmazott áramerősségek (I) esetén már kisebb mértékű oldatellenállás, illetve hasonló természetű ohmikus ellenállások (R_o) is jelentős potenciáleséshez vezethetnek az elektromotoros erőhöz, vagy töltési potenciálkülönbséghez képest. Ilyenkor a mérőműszer által mért potenciálkülönbség (E) és ennek következtében az abból számolt energia, illetve energiahatásfok eltér a tisztán elektródreakciókból származó potenciáltól (E_{eff}), melynek hatását a következő, egyszerű egyenlettel közelíthetjük (10. egyenlet):

$$E_{\text{eff}} = E - I R_o \quad (10)$$

Ennek értelmében a cella ohmikus ellenállásának minél pontosabb meghatározása szükséges ahhoz, hogy csak az elektródreakciókkal kapcsolatba hozható hatásfok-mértékeket tudjunk számítani. Ennek egyik, általunk használt módszere az elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS) segítségével mért impedancia nagyfrekvenciás valós részének ohmikus ellenállásként történő figyelembevétele. Ezen közelítés érvényességét beláthatjuk, ha a cellát a következő helyettesítő kapcsolással modellezzük (41. ábra):



41. ábra. A cella helyettesítő kapcsolása^[33].

Ennek áramköri elemei többek közt a C_{dl} kondenzátor, mely az elektromos kettősréteget hivatott helyettesíteni, illetve a Warburg-impedancia (Z_W), mely a transzportfolyamatok modellezése miatt jelenik meg. Ezen elemek impedanciája nagyfrekvenciás váltóáram esetén a többi két áramköri elemhez képest elhanyagolható, melyek közül a töltésátlépési reakciót helyettesítő ohmikus ellenálláson (R_{ct}) a mérés alatti kis mértékű áthaladó áram következtében csak elhanyagolható potenciálesés következik be. Így nagyfrekvenciás EIS mérések esetén ezen helyettesítő áramkörben elegendő csak az ohmikus ellenállást reprezentáló R_s elemet

figyelembe venni, azaz a nagy frekvencián mért impedancia adatokat az előbb említett R_0 adatkét felhasználni. A korrekcióhoz felhasznált adatokat az 4. táblázat tartalmazza.

Hatásfokmértékek számítása és értelmezése

A szakirodalomban számos mérőszámot alkalmaznak a redox folyadékáramlásos cellák hatásfokának jellemzésére. Alább az ezen dolgozatban használt ilyen természetű adatok számításának módját és lehetséges értelmezését részletezem.

A töltéskapacitás csökkenése

A töltéskapacitás egy töltési vagy kisütési félciklus során áthaladt töltésmennyiséget jelenti. Ezen mennyiségek ábrázolása estén (például ciklusszám függvényében) számos információra következtethetünk. Általánosságban csökkenő tendenciát figyelhetünk meg, melynek számos oka lehet. Ezek közül a leggyakoribbak az elektroaktív komponensek elektrokémiai degradációja, az elektroaktív komponensek átjutása a másik elektród reakcióterébe, illetve az elektroaktív komponensek környezeti faktorok (például levegő oxigénje) általi reakciója. Egyes szerzők szorgalmazzák a töltéskapacitás ciklusonkénti ábrázolása helyett a ciklizálás kezdete óta eltelt idő függvényében való megadást, hisz egy kutatás szerint a töltéskapacitás csökkenését közvetlenül az eltelt idő szerinti exponenciális változás határozza meg (néhány esetben a töltöttségi szinttől függő időállandóval) és az előzőleg eltelt ciklusok számának közvetlen szignifikáns hatása nincs olyan esetekben, ahol a speciesz átvándorlás elhanyagolható^[14]. Az individuális ciklusokhoz tartozó töltéskapacitás-értékeket a maximum töltéskapacitás értékére (általában első, de ezen esetben második ciklusbeli mennyiség) normálva, majd elosztva az eltelt ciklusok számával, vagy az eltelt idővel, egy ciklusonkénti, vagy időbeli átlagcsökkenést kalkulálhatunk. Ezen mennyiség csak informatív jellegű, de folytonos, exponenciális jellegű csökkenés esetén felhasználható a töltéskapacitás változásának közelítő leírásához.

Töltéshatásfok

A hatásfokmutatók leírják, hogy az adott akkumulátor kisütési/töltési reverzibilitása mennyire közelíti meg a termodinamikai reverzibilitást^[34]. A leggyakrabban idézett mennyiség a cella úgynevezett töltéshatásfoka (μ_q), mely a töltéskapacitás adatokból számítható. Ennek számítása n-edik ciklusra ($\mu_{q,n}$) galvanosztatikus ciklizálás esetén a 11. egyenlet alapján történik:

$$\mu_{q,n} = \frac{-I_D t_{D,n}}{I_C t_{C,n}} = \frac{-q_{D,n}}{q_{C,n}} \quad (11)$$

Ahol I_D és I_C a kisütési- és töltési áramerősség, $t_{D,n}$ és $t_{C,n-1}$ egy kisütési és az azt megelőző töltési félciklus időtartama, illetve $q_{D,n}$ és $q_{C,n}$ egy kisütési és az azt megelőző töltési félciklus során áthaladt töltésmennyiség. Itt azon, a potenciosztátot vezérlő program által használt konvenciót alkalmaztam, mely szerint a kisütési áramerősség negatív értéként szerepel. Ezen mennyiséget szintén ábrázolhatjuk a ciklusszám vagy az idő függvényében. Általában a töltéshatásfok nagy értéket vesz fel a kezdeti ciklusok során (90 %, 95 %, számos esetben 99 % felett), ezután legtöbbször stagnáló tendenciát mutat, de a ciklusok számával csökkenhet, illetve növekedhet is. Ezen mérőszám főként tradicionális lítium-ion akkumulátorok esetén bizonyult hasznosnak, hisz ez esetben a ciklusszám előrehaladtával konzisztens mértékű töltéshatásfok-változás figyelhető meg, mely által a Li-ion akkumulátor élettartama megjósolható^[32]. Redox folyadékáramlásos cellák esetén viszont ilyen tendenciák megkérdőjelezhetőek^[14], azaz a töltéshatásfok alapján az RFB ciklusélettartama nem határozható meg, többek közt a kémiai specieszek átvándorlásának reverzibilitása miatt^[32]. Ezen dolgozatban ezért ennek megfelelően az összes hatásfokkal kapcsolatos adatot az eltelt idő függvényében is ábrázoltam a megszokott ciklusszámmal szembeni ábrázolással együtt.

Fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés

A fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés a töltéshatásfokhoz hasonló mennyiség, melyet egyes kutatók a töltéshatásfok mellett kiegészítő információként közölnek^[20]. Az n -edik ciklushoz tartozó, megfelelő kisütési félciklusokból számolt fokozatos kisütési kapacitáscsökkenés számítása ($\mu_{D,n}$), a 12. egyenlet alapján történik.

$$\mu_{D,n} = \frac{q_{D,n}}{q_{D,n-1}} \quad (12)$$

Itt $q_{D,n}$ az n -edik kisütési, $q_{D,n-1}$ az ezt megelőző kisütési félciklus során áthaladt töltésmennyiség. Ezen mennyiség használatának oka az, hogy a munkavégzésre felhasználható töltések csak a kisütési félciklusban haladnak át a rendszeren, így az elvégzett munka szempontjából ez egy hasznos mérőszám.

Energiahatásfok

Az energiahatásfok gyakorlati alkalmazás szempontjából kissé kézzelfoghatóbb hatásfokmutató, mely megadja, hogy a töltéskor az akkumulátorba bevitt energiamennyiség

hányad részét nyerjük vissza az azt követő kisütési félciklusban^[34]. Számítása n -edik ciklusra nézve ($\mu_{W,n}$) galvanosztatisztikus ciklizálás esetén a következőképpen történik (13. egyenlet):

$$\mu_{W,n} = \frac{-W_{D,n}}{W_{C,n}} = \frac{-I_D \int_{t_{D0,n}}^{t_{D,n}} E(t) dt}{I_C \int_{t_{C0,n}}^{t_{C,n}} E(t) dt} \quad (13)$$

Itt $W_{D,n}$ és $W_{C,n}$ az n -edik ciklushoz tartozó befektetett és kinyert energia, $t_{D0,n}$ és $t_{C0,n}$ az n -edik ciklushoz tartozó kisütési és töltési félciklusok kezdetének időpontja, illetve $t_{D,n}$ és $t_{C,n}$ ezen félciklusok végének időpontjai. Az energiamennyiségeket ábrázoltam a ciklusszám és az idő függvényében egyaránt. Ezen kívül az előbbieken leírt EIS mérésekből nyert ellenállásadatokkal korrigált energiamennyiségeket is kiszámítottam a 14. egyenlet szerint, mely közelítőleg csak az elektródreakciókból fakadó energiamennyiségeket tartalmazza.

$$W_{\text{kor},n} = W_n - I_n R_n q_n \quad (14)$$

$W_{\text{kor},n}$ az n -edik töltési vagy kisütési félciklushoz tartozó korrigált energiamennyiség (J), I_n az adott félciklus esetén alkalmazott áramerősség (A), R_n az n -edik töltési vagy kisütési félciklusnál felhasznált oldatellenállás-adat (Ω), q_n az n -edik töltési vagy kisütési félciklus során áthaladt töltésmennyiség (C).