

HORÁNSZKY MÁRTON – TÖRÖK TAMÁS ISTVÁN

A lítiumfelhasználás Magyarországon is növekszik

A jelen rövid összefoglaló tanulmány indítékát az adta, hogy várhatóan – Komárom után – Miskolcon is, az egykori acélvárosban, egy japán tulajdonú lítiumakkumulátor-gyár fog hamarosan felépülni. Ezzel a magyarországi fémipar által eddig alig használt különleges alkálifém a hazai kohász szakemberek számára is érdekessé válhat, noha a lítiumot nagyobb részt nem fémként, hanem vegyületeiben használják számos fontos iparágban.

Bevezető

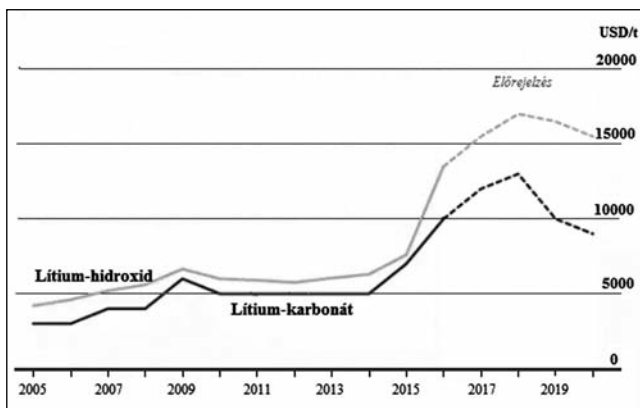
A termékként forgalmazott lítiumvegyületek (elsősorban a lítium-karbonát és a lítium-hidroxid) világszerte az utóbbi években meredeken emelkedett [1]. Napjainkban a lítium felhasználása egyértelműen a villanymotor hajtású járművek rohamosabb elterjedése következtében növekszik, ebben Kína szerepe a jövőben meghatározó lehet. A lítiumakkumulátorok előállításához szükséges lítium nyersanyagforrásokkal egyébként Kína maga is rendelkezik, de jelenleg a lítiumsókat is tartalmazó chilei-argentínai-bolíviai (ún. lítiumháromszög országai) sósvizekből (ún. brines) lehet legolcsóbban a tiszta lítiumsókat (2. ábra) előállítani, így a világtermelés zömét a közelmúltig Chile adta. Mára a világ lítiumion-akkumulátor gyártásában Kína világelső (~55%) lett, s mivel ehhez jelenleg még zömében nem saját forrásból, hanem legnagyobb részt ausztráliai importból biztosítja a lítiumnyersanyag (szpodumen-koncentrátum) szükségletét, ez bizonyosan hozzájárult ahhoz, hogy 2014-től Ausztrália megelőzte a lítiumérc-kitermelésben addig világelső Chilét.

A lítium fém igen nagy kémiai reakcióképessége miatt a lítiumakkumulátorokban is egyre inkább csak lítiumvegyületeket találunk (Li-ion-akkumulátorok), így valójában a különféle lítiumvegyületek adják a felhasználás zömét (3. ábra).

Ezek közül – a hagyományos kerámia- és üvegyipari felhasználás mellett – újabban jelentősen növekedett például

Horánszky Márton a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán, felülettechnológiai specializáción tanuló III. éves BSc-anyagmérnök hallgató. Választott szűkebb szakterülete a fémtechnológia (metallurgia + felülettechnika).

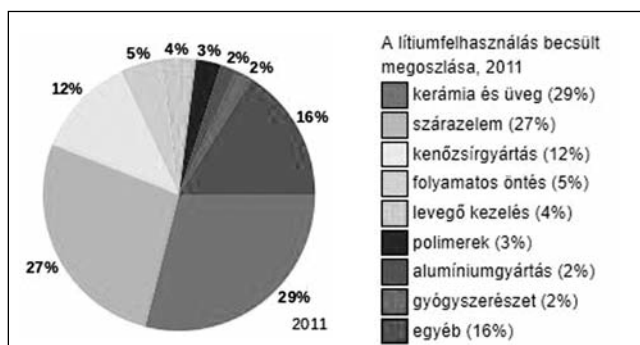
Török Tamás szakmai életrajzát 2015/3. számunkban közzöltük.



1. ábra. A két legfontosabb lítiumvegyület áralakulása az utóbbi mintegy tíz évben [1]



2. ábra. A chilei Atacama sivatagban közel 50 km² területre kiterjedő medencékben bepárlódó sókból a Sociedad Química y Minera de Chile (SQM) állít elő tiszta lítium-karbonátot és tiszta lítium-hidroxidot [1]



3. ábra. A lítiumfelhasználás megoszlása a világon az iparágak, illetve fontosabb termékcsoportok szerint [2]

a Li_2CO_3 alkalmazása a nagy teljesítményű karbonát-olvadékos (61:38 mol-%) Li-K-karbonátos (eutektikum) elektrolittal üzemelő tüzelőanyagcellák (MCFC cellák) gyártásában. A tiszta LiOH-ot pedig nagy mennyiségben használják fel a különleges és kiváló minőségű kenőanyagok (kenőzsírok) előállításához. Lítium-kloridot (LiCl) – többek között – folyatószerekben (flux) használnak, például alumínium hőcserélők keményforrasztásához; de különféle zárt munkaterek páratartalmának csökkentésére is alkalmazzák. Továbbá a levegőszérváltásra kifejlesztett lítium-zeolit töltetes oxigén-, illetve nitrogén-generátorok Li-zeolit anyagának szintéziséhez is LiCl az egyik kiindulási nyersanyag. A lítium bromidjának (LiBr) tömény vizes oldatát (~54%) pedig már évtizedek óta használják az abszorpciós hűtőgépekben, kihasználva a LiBr nagy vízbeni oldhatóságát, az oldat nagy termikus stabilitását, és a tömény LiBr oldatok igen erős vízgőzabszorpciós képességét. A lítium-nitrát (LiNO_3) felhasználásai közül érdemes kiemelni a LiNO_3 - KNO_3 sóömlédeknek azt az újabb keletű gumiiipari alkalmazását, amikor a vulkanizáláshoz a korábbi nitrites helyett ezt a nitrátos sókeveréket használják. Ezzel jelentősen csökkenteni lehet az erősen mérgező nitrites sóömlédek használatával együtt járó rákkeltő hatást és környezetterhelést is [3].

Lítium vegyületek kerámiaiipari felhasználása

A kerámiaiiparban a legfontosabb lítiumvegyület a Li_2CO_3 , ami hő hatására lítium-oxiddá (Li_2O) bomlik. Kerámia mázak, üveges bevonatok, vagy tűzománok alapanyagaihoz adagolva a lítium-oxid csökkenti ezeknek a keverékeknek az olvadáspontját. Ez lehetővé teszi például az acélok-nál jóval alacsonyabb olvadáspontú alumíniumból készült tárgyak tűzzománcozását, mivel a lítiumos tűzzomán-bevonatok „beégetéséhez” is jóval kisebb munkahőmérséklet kell, mint a hagyományos hordo-

zóként használatos acélféleségek tűzzománcozásához [4]. Lítiumtartalmú tűzzománcozott termékeket, illetve alkatrészeket egyébként a háztartásokban is több helyen felfedezhetünk, például a hűtőszekrényekben, sütőkben, mosógépekben, és még fürdőkádak bevonására is használják ezt a különleges bevonatot.

Kerámiaiipari keverékekbe Li_2O -ot adagolva általában csökken az ömlédek viszkozitása, jelentősen csökken a szinterelt kerámia termék hőtágulási tényezője, valamint gyakran javul a kémiai ellenálló képessége és a tömörsége. Lítiumtartalmú vegyületeknek üvegipari termékekhez történő adagolása egyébként általában jelentős költségnövekedéssel jár, s ezért csak indokolt esetben élnek vele. Lítiumtartalmú üveg a fotokromatikus üveg, és a számítástechnika területén a merevlemezek bevonatai is Li_2O tartalmú üveges bevonatok, mivel jobb a merevségük és a csiszolhatóságuk, mint az alumíniumé.

A kifejezetten kicsiny hőtágulási együtthatóval rendelkező Li_2O -os üvegkerámia sokrétű felhasználását éppen ez a sajátosságuk teszi lehetővé. A lítiummal dúsított (0,5–4% Li_2O -tartalmú) és kiváló hőszokk-álló kerámia (például a konyhai kerámia főzőlapok) különleges polikristályos mikroszerkezete eredményezi a közel zérus hőtágulási tulajdonságot, melyet gondosan szabályozott körülmények melletti kristályosítással, majd ezt követő újrahevítéssel hoznak létre, ami végül nagyon szorosan egymásba kapcsolódó (mintegy egymást blokkoló) kristályok sajátosan tömör szerkezetét eredményezi. A lítiumvegyületek ipari felhasználásának egyébként a fentebb szemléltetett kerámiaiipari felhasználás

jelenti messze a legnagyobb ágát [3].

Lítiummetallurgia

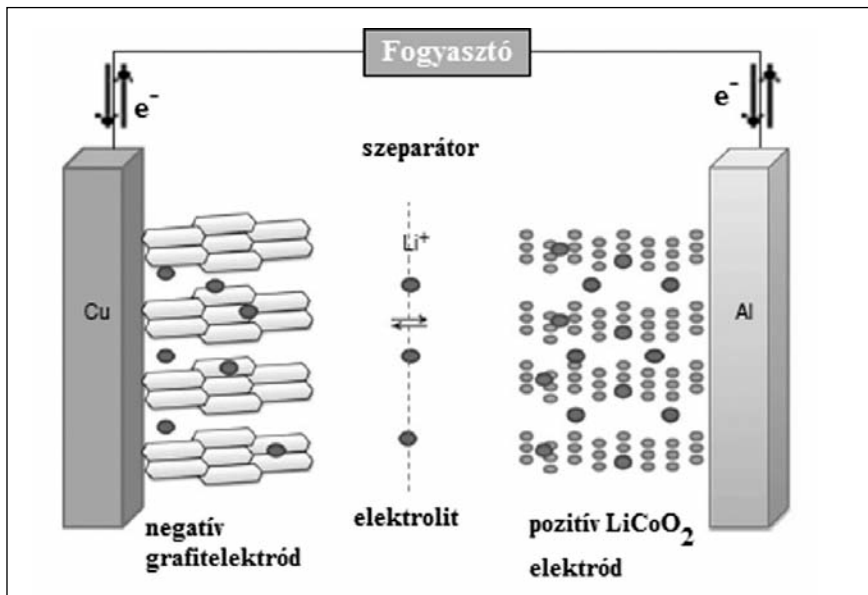
A lítium kohófémet kloridos (LiCl - KCl , 45-55%; ~ 420 °C) olvadék-elektrolízissal állítják elő. A legelterjedtebben használt ún. Downs-cella vaskatódján válik le a folyékony lítium, míg a diafragmával elválasztott grafitánodon közben klórgáz termelődik. A lítium fémet redukálószerként (szerves szintézis reakciókhoz), szárazelemek gyártásához és ötvözetgyártásnál is használják. A rézkohászatban a lítiumos dezoxidálással egyben az olvadék oldott hidrogéntartalma is hatásosan csökkenthető [5]. Magyarországon a rézolvadékok lítiumos dezoxidálása jól bevált gyakorlat több kohászati-fémipari vállalkozásnál. Ezek egyikének megkeresésére a közelmúltban a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar Metallurgiai és Öntészeti Intézetében széleskörű elméleti és kísérleti vizsgálatokat végeztek Kékesi Tamás és munkatársai [6], akik a rézmintáik maradék Li, H, O, és egyéb szennyezőinek (pl. Fe, Cr) meghatározására az intézeti speciális, szilárdmintás, ún. GD-OES spektrometriás, nagyérzékenységű (ppm tartományban) elemanalitikai vizsgálóműszerét és -módszerét is eredményesen használták.

Ötvözőként a lítiumot elsődlegesen az alumínium-lítium könnyűötvözetek előállítására használják. Ezeknek az Al-Li ötvözeteknek az előfutára a Scleron-ötvözet volt, melyet Németországban 1927-ben állítottak elő. Napjainkban kereskedelmi forgalomban használt tipikus Al-Li ötvözeteket az 1. táblázat mutatja. Magyarországon ugyan Al-Li ötvözeteket most nem állí-

1. táblázat. Tipikus kereskedelmi alumínium-lítium ötvözetek (elemalkotók tömeg%-ban) [3]

Ötvözet jele	Li	Cu	Mg	Zr	Fe	Si	Ag	Mn	Sűrűség, g cm ⁻³
1420	2,1	-	5,0	0,15	-	-	-	-	2,50
2020*	1,1	4,5	-	-	-	-	-	0,5	2,71
2024	-	1,5	4,4	-	-	-	-	-	2,77
2195	1,3	5,4	0,4	0,14	-	-	0,4	-	2,60
2197	1,7	3,1	1,5	0,10	0,04	0,03	-	0,5	n.a.
8090	2,5	1,3	0,8	0,12	0,10	0,05	-	-	2,53
8091	2,6	1,8	0,9	0,12	0,10	0,05	-	-	2,54
8192	2,6	0,55	1,15	0,11	0,07	0,05	-	-	n.a.

A tiszta Al sűrűsége: 2,70 g cm⁻³. * 0,2% Cd-tartalommal



■ 4. ábra. A lítiumion-akkumulátorok működési elve vázlatosan. A rajzon szemléltetett egyik elterjedt konstrukcióban a negatív elektród grafit, réz áramvezető hordozón; a pozitív elektród pedig LiCoO₂, alumínium áramvezető hordozón. A szevárátor nemvízes (LiPF₆, EC:DMC) elektrolittal impregnált [8]

tanak elő, de a Székesfehérváron is jelen lévő Arconic cégcsoporthoz tartozó külföldi alumíniumipari vállalkozásoknál szerepel a gyártási palettán néhány Al-Li ötvözet.

Mindamellét a lítiumos alumínium-ötvözetek néhány újtechnikai és repülőgépipari felhasználáson kívül még ma sem igazán elterjedtek, mivel a jelentős tömegcsökkenésből adódó előnyök mellett a korrózióvédelmi aggályok és a fáradásos törési hajlamuk miatt csak lassan tudnak nagyobb teret nyerni a fémipari gyakorlatban. Ehhez hozzájárul még a meglehetősen magas árak is [3]. A legújabb előrejelzések [7] azonban előretörést jeleznek ezen a területen. Az alumínium-lítium ötvözetek gyártásában és felhasználásában például különösen az amerikai Boeing és az európai Airbus óriás utasszállító repülőgépeknél (például a Boeing 787 Dreamliner, illetve az A350 gépeknél), a gazdaságosabb üzemeltetés miatt felmerült az Al-Li ötvözetek nagyobb arányú felhasználása a tömegcsökkentésből eredő üzemanyag-megtakarítás érdekében.

Lítiumakkumulátorok

Az egyszer használatos lítium-száraz-elemek/telepek anódja fém lítium (leggyakrabban lemez), viszont a lítium-

akkumulátorokban a lítiumot egyre inkább grafit szerkezetű szénbe „ágyazva” (interkalálva) találjuk, amivel sikerült megoldani a lítium fémanódos akkumulátorok több üzemeltetési problémáját (pl. robbanásveszély). Ezeket az ún. lítiumion-akkumulátorokat (4. ábra) napjainkban egyre szélesebb körben alkalmazzák például a közlekedés területén (elektromos gépjárművek) és számos más műszaki és elektromosenergia-tárolást igénylő területen.

Lítiumion-akkumulátorok analitikája

A lítiumion-akkumulátorok egyre növekvő felhasználása mellett, napjainkban kiemelten fontossá vált azok tartóssága, illetve a használat közben óhatatlanul előadódó öregedésük anyagátalakulási, degradációs és korróziós folyamatainak nyomon követése és vizsgálata. Ezen a területen a lítiumion-akkumulátorok alkatrészeinek elemanalitikai és nagyműszeres felületanalitikai vizsgálataihoz többféle korszerű módszer is rendelkezésünkre áll [9]. A jobban ismert atomabszorpciós spektroszkópia (AAS) mellett említethetők pl. az ICP OES, XRD, SEM/EDS, XPS és GD OES elemzési technikák, melyek többsége a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar laboratóriumaiban is elérhető. A

Metallurgiai Intézet Felülettechnikai Laboratóriumában például a GD OES mélységprofil-elemzéssel a Li-ion-akkumulátoroknak gyakorlatilag valamennyi elemi összetevője vizsgálható egyidejűleg, gyorsan, nagy érzékenységgel és több tíz mikrométeres mélységig hatolóan. Az egyetemi felülettechnikai laboratórium adottságait is kihasználva, a jövőben várhatóan a lítium-metallurgiai kutatási témák is felkerülnek a tárgykör iránt érdeklődő anyagmérnök hallgatók és a potenciális új partnerintézmények kutatási együttműködési tevékenységei közé.

Irodalom

- [1] Financial Times, <https://www.ft.com/content/cde8f984-43c7-11e6-b22f-79eb4891c97d> Henry Sanderson: Lithium: Chile's buried treasure, 8 July, 2016
- [2] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Lítium> (Letöltve: 2018. április 8.)
- [3] Deberitz, J.: Lithium, Production and application of a fascinating and versatile element, Verlag Moderne Industrie, Munich, 2nd Ed., 2006
- [4] Barta, E., Török, T., Lassú, G.: Az acél és a tűzzománc bevonat közötti kötésről /On the bonding characteristics of vitreous enamels on steel/, ANYAGOK VILÁGA 10(3), 2012, 14–28.
- [5] Dies, Kurt: Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik, Springer, 1967
- [6] Kékesi, T.: A réz finom-tisztító eljárások feltételeinek és hatékonyságának meghatározása (Jelentés, Metallurgiai és Öntészeti Intézet, Miskolci Egyetem, 2011)
- [7] Djukanovic, G.: Aluminium-Lithium Alloy Fight Back, 05 September 2017. <https://aluminiuminsider.com/aluminium-lithium-alloys-fight-back/> (Letöltve: 2018. április 8.)
- [8] Yaser Abu-Lebdeh, Isobel Davidson (Eds.): Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries, 2013, Springer, p.4
- [9] Nowak, S., Winter, M.: Elemental analysis of Lithium Ion Batteries, Journal of Analytical Atomic Spectroscopy (2017). DOI: 10.1039/c7ja00073a