

3D nyomtatás az akkumulátor technológiában

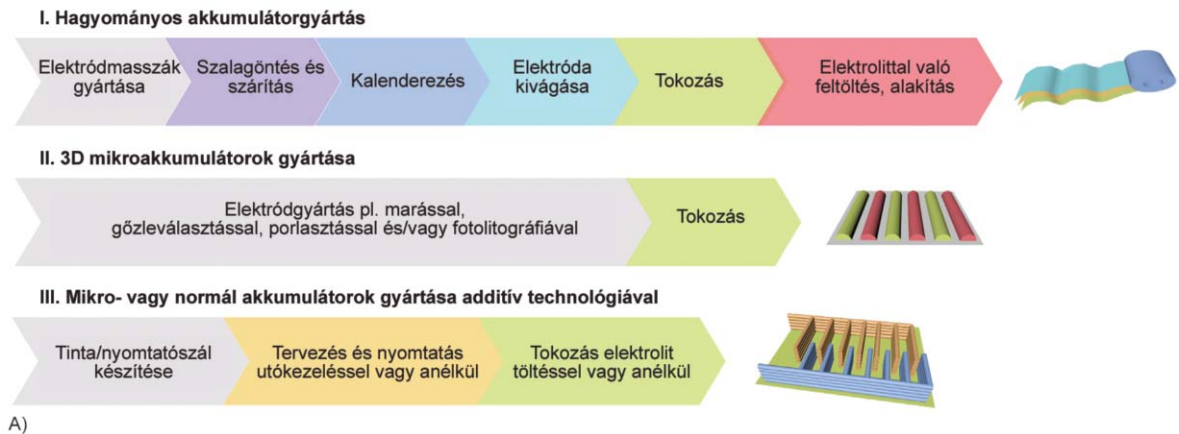
A Li-ion akkumulátor technológia világszerte egyre fontosabb és nagy erőfeszítéseket tesznek az ilyen eszközök 3D nyomtatással történő előállítására. A cikkben röviden áttekintjük az erre szolgáló fontosabb 3D nyomtatási technikákat, alkalmazásokat és a létrehozott architektúrákat, összehasonlítva azok előnyeit és hátrányait.

Tárgyszavak: közvetlen tintanyomtatás, hőre lágyuló műanyag szál extrúzió, tintanyomtatás, sztereolitográfia, Li-ion akkumulátor, Na-ion akkumulátor, anód, katód, kollektor, szeparátor

Előállítási technológiák összehasonlítása

Manapság nagyon sok szó esik az e-mobilitásról, amelynek egyik alapvető feltétele a nagy mennyiségben, elfogadható áron gyártható, újratölthető akkumulátor, ami ma már főként a Li-ion technológiára épül. Ehhez járul hozzá a maga módján a 3D nyomtatási technológiák egész tárháza, amelyek bonyolult, ugyanakkor rugalmasan változó geometriájú termékek előállítását teszi lehetővé anélkül, hogy drága szerszámokat kellene készíteni. Ugyanezek a technológiák széles körben hozzájárulhatnak a hordozható eszközök energiaellátásához is, valamint a megújuló energiaforrások változó teljesítményéből származó áram tárolásához. A 3D technológiára a miniatürizált áramforrások (pl. implantált eszközök, a „dolgok internetje” (IoT megoldások)) területén is nagy szükség van, mivel a hagyományos akkumulátor gyártási technológiák nagyobb termékekre lettek kidolgozva (lásd az 1. ábrát). A jelenleg gyártott akkumulátorok többnyire szabályos alakúak (hengeres, korong, hatszögű, hasáb stb.). Az elektródpaszták alkalmazása nehezen egyeztethető össze a miniatürizálási törekvésekkel. A 3D akkumulátorstruktúrák nagyobb energiasűrűséget tesznek lehetővé, mint a 2D struktúrák, és jobban integrálhatók a végtermékbe.

A 3D szerkezetek előállításának egyik lekorszerűbb módszere a 3D nyomtatás, az akkumulátorok előállításában különösen nagy szerepe van és lehet a 3D tintanyomtatásnak, amivel az eredetileg folyékony szuszpenzió adott mintázat szerint nyomtatható, de a hőre lágyuló szálak nyomtatása is alkalmazható. Az 1. ábra B részében látható, hogy a 3D nyomtatás szinte minden területen versenyképes a többi technológiával. Ez a technológia a legtöbb, jelenleg intenzíven kutatott területen, tehát a szilárd Li-akkumulátorok, a lítium-kén, a lítium-oxigén és a cink-levegő akkumulátorok területén is használható, még hozzá a katódok, anódok, elektrolitok, kollektorok, szeparátorok és a csomagolás területén is. A 3D nyomtatási módszerek között a hőre lágyuló szálak extrúziója és a tintanyomtatás mellett meg kell említeni a szelektív por szinterezést, a sztereolitográfriát, a lemez-laminálást és ezek különböző változatait és kombinációit. Tekintettel arra, hogy ez az egyik leggyorsabban fejlődő feldolgozási módszer, szinte naponta találkozunk újabb és újabb megoldásokkal. Ezek közül négyre koncentrálnunk, amelyeket a 2. ábra mutat. Az 1. táblázatban összefoglaltuk ezeknek a technológiáknak néhány fontos jellemzőjét.



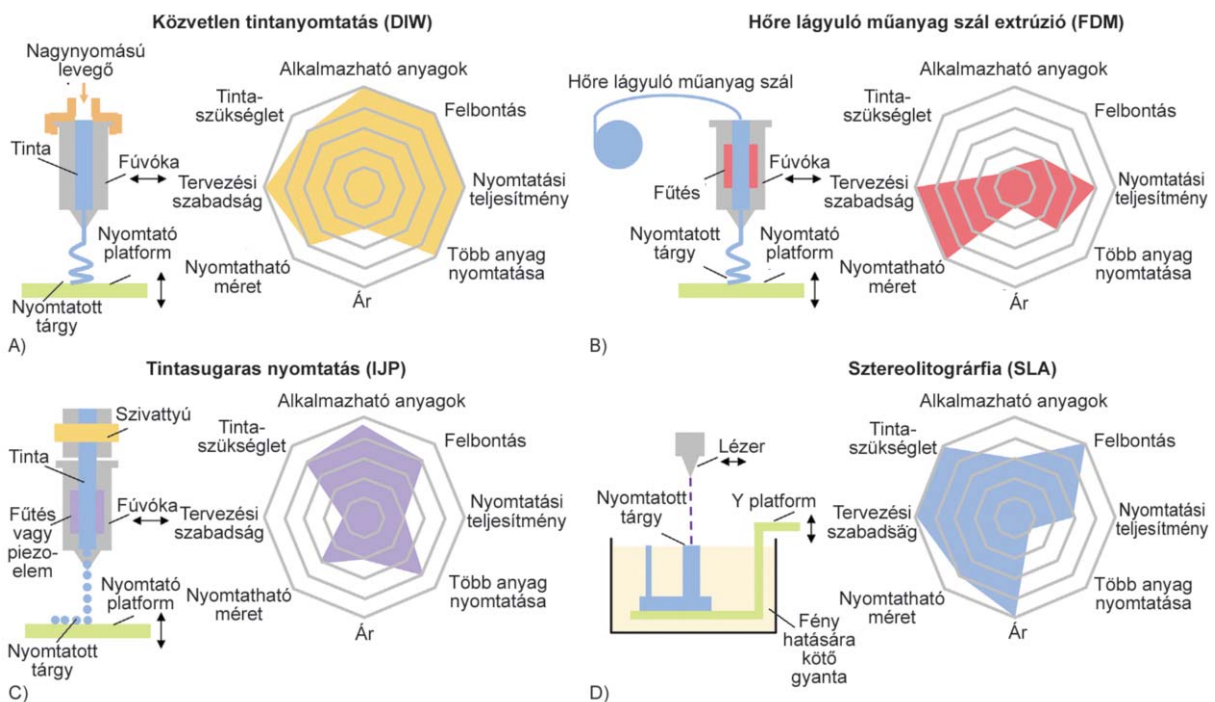
A)



B)

1. ábra. A hagyományos Li-akkumulátorok, a 3D-mikroakkumulátorok és a 3D nyomtatással előállított akkumulátorok gyártástechnológiáinak vázlatos összehasonlítása. (Forrás: Lyu és társai, 2021.)

A közvetlen tintanyomtatás (DIW) esetében a nyomtatott anyag reológiája olyan, hogy extrúzió után az alak megmarad (folyáspont), akkor is, ha még a keményedési folyamat nem játszódott le. A nyomtató fej 2D irányban mozog, a platform pedig fel-le irányban. A felbontást a tinta reológiája (a komplex modulus, a viszkozitás és a folyási feszültség, amelyek bizonyos



2. ábra. Négy gyakran alkalmazott 3D nyomtatási technika összehasonlítása. (Forrás: Lyu és társai, 2021.)

1. táblázat.

A 2. ábrán említett négy technológia néhány jellemzője és felhasználása az akkumulátorok gyártásában. (Forrás Zhang és társai, 2020.)

Módszer*	Főbb anyagok	Felbontás [µm]	Előnyök	Korlátok	Fő alkalmazások**
DIW	műanyagok, kerámiák, kompozitok	1–250	olcsó, rugalmas anyagválasztás, tetszőleges 3D szerkezetek előállíthatók	gyenge mechanikai jellemzők, sok adalékot igényel	LIB, SIB, szuperkondenzátor, redox áramló akkumulátorok
FDM	hőre lágyuló műanyagok (ABS, PLA, PC, PA stb.), üveg, fém	50–200	olcsó, gyors, egyszerű	gyenge mechanikai jellemzők, korlátozott anyagválaszték	LIB
SLA	fotopolimerek, UV-re keményedő gyanták	10–25	nagy hatékonyság, nagy felbontás, jó minőség, nincs szükség támasztó elemekre	fényérzékeny adalékok, korlátozott anyagválaszték	LIB, szuperkondenzátor
IJP	2–10 mPa·s viszkozitású folyadékok (kerámia és polimer)	5–200	alacsony hőmérsékleten működik, nincs szükség támasztó elemekre	gyenge felületminőség	LIB, papír alapú akkumulátorok, redox áramló akkumulátorok

* A módszerek rövidítései: DIW = Közvetlen tintanyomatás
 FDM = Hőre lágyuló műanyag extrúzió
 SLA = Sztereolitográfia
 IJP = Tintasugaras nyomtatás

** LIB = Li-ion akkumulátor,
 SIB = Na-ion akkumulátor

mértékig összefüggenek egymással), a fűvóka átmérője és a nyomtatás során alkalmazott nyomás határozza meg. A viszkozitásnak és a folyási feszültségnek egy optimális tartományon belül kell maradnia ahhoz, hogy folyamatos, de alaktartó extrudált csíkot kapjunk. A viszkozitás általában annál jobban csökken, minél nagyobb nyíróhatásnak van kitéve a tinta. Az akkumulátorgyártásban ez a leggyakrabban alkalmazott technológia, mert nagyon sokféle anyagra alkalmazható, nagy a tervezési szabadság, nagy a nyomtatási sebesség, több nyomatófejjel nagy felületek előállítására is alkalmas, a nyomtató viszonylag egyszerű. Komoly tudás szükséges viszont a megfelelő tinták előállításához.

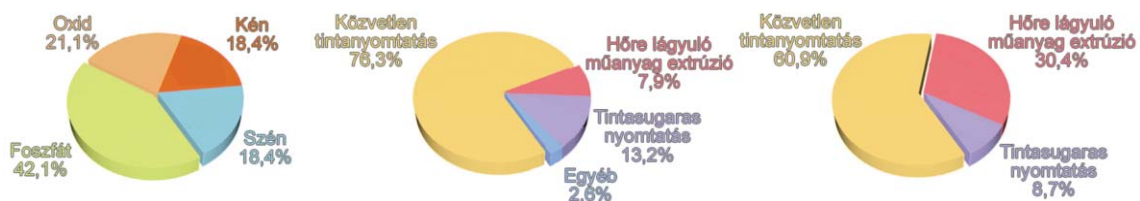
A hőre lágyuló szálakat extrudáló FDM módszer az egyik legrégebben ismert módszer, és egyéb területeken rendkívül gyakran használják egyedi alakú tárgyak vagy prototípusok előállítására. Itt valamivel szűkebb a felhasználható alapanyagok választéka (PLA, ABS, PC, PA, TPU stb.) de vannak nagyteljesítményű műanyagok feldolgozására alkalmas magas hőmérsékletű nyomtatók is. A nyomtatott szálak általában szigetelők vagy legfeljebb sztatikusan disszipatív jellegűek, ezért ezt a technikát pl. elektródok nyomtatására nem nagyon lehet használni.

Az FDM felbontása és nyomtatási sebessége is kisebb, mint a DIW technológiáé – egyszerűen másra valók.

A tintasugaras nyomtatás (IJP) hígabb tintát használ, mint a DIW műanyag, papír, vagy egyéb szubsztrátumra nyomtat. A nyomtatás során a fej vagy folyamatos sugarat képez, amely később bomlik cseppekre, vagy egyedi cseppeket hoz léte kívánság szerint (termikus vagy piezo-elektromos elv alapján). Itt az alaktartás helyett (amely a DIW technológiánál kulcsfontosságú volt) azt kell megérteni és kontrollálni, hogy hogyan keletkeznek és olvadnak össze a felületen a cseppek. A kis viszkozitás miatt elsősorban vékony rétegek felhordására alkalmas.

A sztereolitográfiában egy mozgatható kádban látható lézer vagy UV fény köt meg fény hatására polimerizálódó gyantát a megvilágítás helyén a felszíni rétegben, a nem megkötött gyanta pedig a platform függőleges mozgatásakor lefolyik, vagy egy bevonó kés új gyantaréteget hord fel. A maradék gyantát oldószerrel távolítják el. A gyanta formulázása komoly szakértelmet követel, általában erre szakosodott gyártóktól kell beszerezni. Az optikai követelmények miatt (pl. az anyag nem szórhatja túlságosan a fényt) bizonyos alkalmazásokra (pl. vezető elektródok nyomtatására) nem alkalmas, viszont nagy felbontású módszer és nincsenek benne fűvókák, amelyek eltömődhetnének.

Az akkumulátorokon belül jelenleg a legfontosabbak az újratölthető akkumulátorok, ezeken belül is a legtöbb energiát a Li-ion akkumulátorok fejlesztésére fordítanak. Anélkül, hogy részletesen belemennék a Li akkumulátorok felépítésének ismertetésébe, megjegyezzük, hogy az anód anyagok esetében kisebb a változatosság: lehet Li fém, szilícium, ón(IV) oxid, szén és Li-titanát, a katód anyagoknál sok versenyképes változat létezik: szén, kén, foszfátok és különféle vegyes oxidok. Elektrolitként polimereket, kerámiákat vagy hibrid megoldásokat alkalmaznak. A katód anyagok jelenlegi megoszlását, valamint a katódok és anódok készítésénél használt nyomtatási technológiák felhasználásának megoszlását a 3. ábra mutatja.



3. ábra. A katód-anyagok megoszlása (balra), a katódok (középen) és az anódok (jobbra) gyártására használt nyomtatási technikák megoszlása. (Forrás: Lyu és társai, 2021.)

Látható, hogy a közvetlen tintanyomtatás a leggyakrabban alkalmazott módszer, de az anódok esetében a hőre lágyuló nyomtatás is jelentős szerepet játszik, és mindkettőben kulcsszerepük van a polimereknek, ez is indokolja ennek az összefoglalásnak a megjelentetését a műanyagipari szemlében – azon túl, hogy hazánk is egyre közelebb kerül ahhoz, hogy területén Li-ion akkumulátorok gyártása induljon meg. Ami az elektrolitokat illeti, egyre nagyobb erőfeszítéseket fordítanak a folyékony elektrolitok szilárd elektrolitokra történő cseréjére, amivel a szivárgás veszélye csökken. A hibrid elektrolitokban a szerves és polimer komponensek arányának és jellegének megfelelő megválasztásával beállíthatók a nyomtatáshoz szükséges reológiai jellemzők.

Az elektródokon túl egyéb, nyomtatással előállítható komponensek is vannak az integrált akkumulátor modulokban: áramkollektorok, szeparátorok és a tokozás. Ezen a területen kevesebb a publikált eredmény és további fejlesztésekre van szükség. A kollektorokat egyéb villamos eszközökben is (szuperkondenzátorok, üzemanyagcellák) is jól fel lehet használni. A kollektorok rendszerint fémtartalmú polimerek, mert nagy vezetőképességre van szükség. A szeparátorok

lehetnek polimerek, de lehetnek pl. villamos fonással (elecrospinning) előállított elemek is, amelyeket utólag hevítéssel mineralizálnak – kiegészítve a polimer komponenst. Annak ellenére, hogy az ilyen megoldásoknál a polimer „feláldozható” komponens, a kialakítandó struktúra létrehozásában fontos szerepet játszik.

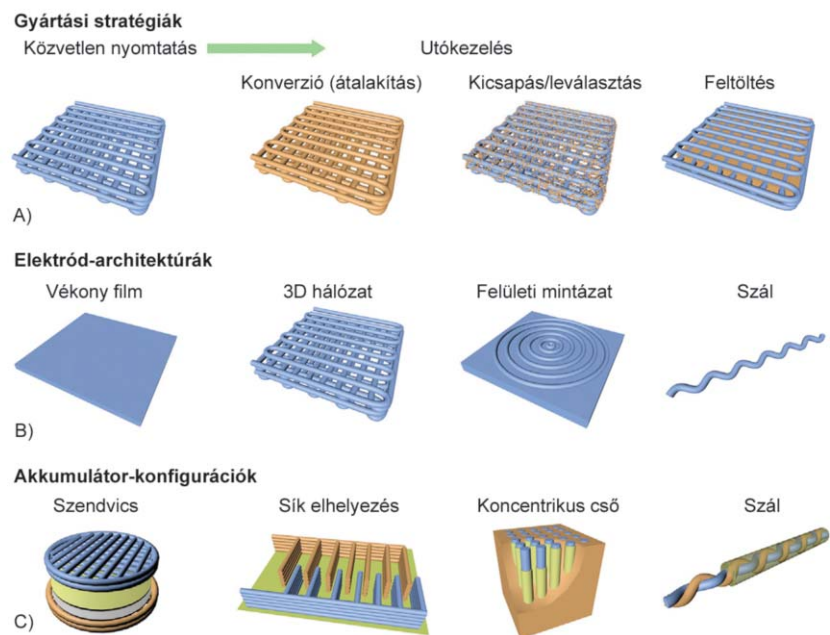
A nyomtathatóság elérése érdekében a tinta alapú technológiáknál (DIW és IJP) a legfontosabb a reológia megfelelő beállítása, amelyhez a szilárd részecskék (alak, méreteloszlás, felületkezelés) mellett a közeget (oldószer, víz), nedvesítő segédanyagokat, viszkozitást szabályzó polimereket kell optimalizálni. A DIW esetében a nyomtatás utáni alaktartás a fontos, az IJP esetében kisebb a megcélzott viszkozitás. Az FDM módszer esetében valamivel nehezebb dolgunk van: ott először kompaundálni kell a töltőanyagot a műanyag mátrixszal, majd azt extrudálva kell előállítani a nyomtató szálát. A nyomtathatóság elérése bármelyik esetben is csak az első lépés, utána optimalizálni kell a nyomtatott elektród villamos jellemzőit is.

A létrehozott architektúrák összehasonlítása

Itt abba nem is megyünk bele részletesen, hogy hányféle nyomtatási stratégia alkalmazható az akkumulátor kialakítására, csak a 4. ábrán vázoljuk a lehetőségek tárházát. A 4. ábrához csak két megjegyzést fűzünk:

az „átalakítás” (konverzió) alatt olyan kezeléseket értünk, mint pl. a maradék oldószer eltávolítása, a temperálás, vagy pl. a polimer komponens kiegészítése/karbonizálása. Azt is megjegyezzük, hogy a valódi 3D struktúrák kialakítása jóval igényesebb művelet, mint a 2D struktúráké, nagyobb a meghibásodás esélye és kisebb a várható élettartam is. Ezért a fejlesztésnél célszerű betartani a fokozatosság elvét. Ugyanakkor azt is meg kell jegyezni,

hogy a fejlettebb struktúrák használata nagymértékben javíthatja a létrehozott akkumulátorok energia- vagy töltés-hatékonyságát. Ezt mutatja be az alábbi 2. táblázat. A 2D struktúrák esetében fordított arány áll fenn az energiasűrűség és a teljesítménysűrűség között. A 3D szerkezetek bevezetése nagyban csökkentheti a diffúziós utat, ezért pl. a porózus elektródszerkezetek fejlesztésére nagy hangsúlyt fektetnek. A 3D szerkezeteket nagyjából három csoportba lehet osztani: a strukturált filmek (amelyek gyártása viszonylag könnyű és rugalmas szerkezetűek), a 3D hálózatok vagy vázok (amelyek nagy porozitást és hatékonyságot mutatnak) és a fésű-szerűen egymásba ágyazódó (interdigitális) szerkezetek, amelyek ugyancsak nagy felületet biztosítanak és viszonylag könnyen szerelhetők.



4. ábra. Az akkumulátor elektródok nyomtatásánál alkalmazható megoldások vázlata. (Forrás: Lyu és társai, 2021.)

2. táblázat.

A különböző gyártási technológiákkal kialakított akkumulátorok jellemzőinek összehasonlítása. (Forrás: Lyu és társai 2021.)

Gyártási eljárás	Tervezési szabadság	Fajlagos felületi energiasűrűség	Fajlagos felületi teljesítménysűrűség	Fajlagos térfogati energiasűrűség	Gyártási költség
3D nyomtatás	nagy	nagy	nagy	nagy	közepes
Hagyományos szalagöntés	kicsi	kicsi	kicsi	kicsi	kicsi
3D mikroakkumulátorok leválasztási technológiái	közepes	közepes	közepes	kicsi	nagy

A strukturált filmek általában vékonyak, de a felületet, vagy magát a filanyagot módosítani lehet szákkal, rugalmassá téve azt. Az interdigitális szerkezetek vastagsága nagyobb, mint a filmeké (jobban ki lehet használni az akkumulátor térfogatát), a pozitív és negatív pólusok páronként következnek, szemben állnak, de nem érintkeznek. Ezt a megoldást a nagy fajlagos felület miatt szívesen alkalmazzák szilárd akkumulátorokban. Az elektródok egymáshoz közeli elhelyezése javítja a mechanikai stabilitást és az iontranszportot, de nem teszi lehetővé a flexibilis szerkezet kialakítását. A legbonyolultabbak a 3D hálózatok vagy vázak, amelyek nagy fajlagos felületet és porozitást biztosítanak, de nem könnyű előállítani őket, ezért nagy teljesítményű vagy mikroméretű rendszerekben használják őket. A három alapszerkezet előnyeit és hátrányait a 3. táblázat mutatja be.

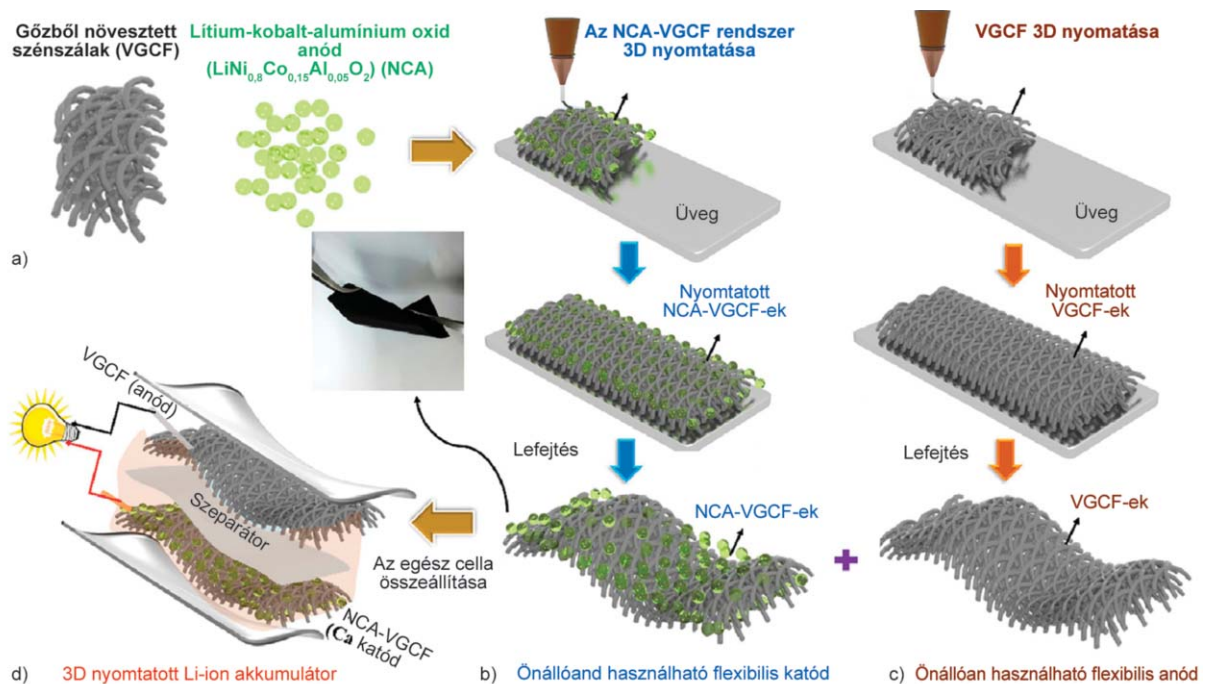
Egy konkrét alkalmazási példa

Végül nézzünk meg egy konkrét példát önállóan kezelhető (self-standing) flexibilis elektródok 3D nyomtatással történő előállítására, amelyet személyes digitális asszisztens alkalmazásokhoz fejlesztettek. Ez az eszköz arra szolgál, hogy mozgásban levő személyek közti adatcserét tegyen lehetővé. Noha sokféle flexibilis eszköz van, mindegyiknek megvannak a maga hátulütői. A Li-ion akkumulátoros energiaellátás a legtöbb esetben bevált, de a legtöbb jelenlegi Li-akkumulátor merev, törékeny. Az alapként és kollektornak használt alumínium és rézfóliák merevvé teszik a rendszert. Az ismertetett megoldásban a katódanyag egy lítium-kobalt-alumínium oxid ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) részecskékből áll, amelyek között gözből növesztett szénszálak (VGCF) hoznak létre villamos kapcsolatot, amelyeknek jó a vezetőképessége és porozitásuk miatt elősegítik az iontranszportot. A VGCF grafitos szerkezeti részleteket tartalmaz, de összegömbölyödött (coiled) formában, ami lehetővé teszi anódanyagként történő felhasználásukat is. A használt módszer tintanyomtatás, a fejlesztők különböző tintákat próbáltak ki, amelyek eltérő arányban tartalmazzák az aktív komponenseket, a vezető adalékot és a kötőanyagot. Polimer komponensként poli(vinilidén fluoridot) (PVDF), oldószerként N-metil pirrolidont használtak. Az előállítás vázlatát az 5. ábra mutatja. A nyomtatást előkezelt üveglemezre végezték, hogy könnyebb legyen a kész réteg eltávolítása, a nyomtatás után az elkészült réteget először 110 °C-on szárították 15 percig, majd egy éjszakán át 120 °C-on tartották a maradék oldószer eltávolítására. A nyomtatott „tinták” reológiai, mechanikai és villamos jellemzőit a komponensek arányának szisztematikus változtatásával állították be.

3. táblázat.

A strukturált filmek, a fésű-szerűen egymásba ágyazódó (interdigitális) szerkezetek és a 3D hálózatok vagy vázak előnyei és hátrányai a nyomtatással előállított akkumulátorokban. (Forrás Zhang, 2020.)

Szerkezet	Előny	Hátrány	Főbb eredmények
Strukturált film	Egyszerű szerkezet és gyártás, különféle nyomtatási módok, könnyen előállítható flexibilis elektród, könnyen tokozható, a felületi szerkezet tervezhető, stabil	Kevés állítható szerkezeti paraméter, nincs szerkezeti diverzitás, nem alkalmas nagy villamos teljesítményű akkumulátorokhoz	Soros felületi mikrostruktúra, rugalmas elektród, 3D nyomtatott teljes akkumulátor, papíralapú akkumulátor, fémalapú akkumulátor, levegő akkumulátor
Interdigitális szerkezet	Viszonylag egyszerű szerkezet és gyártás, kompakt pozitív és negatív szerkezet, kényelmesen szerelhető szilárd akkumulátorokká	Korlátozott gyártási lehetőségek, nem stabil szerkezet, nem egyszerű a tokozás, korlátozott felületi szerkezeti változatosság, kevés szerkezeti szabályozó tényező, utómegmunkálást igényel	Nagy felületi energiasűrűségű Li-ion mikroakkumulátorok, 3D nyomtatott nagy teljesítményű lítium fém mikroakkumulátorok, szilárd Li mikroakkumulátorok, flexibilis szilárd akkumulátor
3D hálózatok/vázak	Sokféle szerkezeti szabályozó tényező, nagy porozitás, nagy felület, sokféle felületi szerkezet, könnyen összeszerelhető nagy villamos teljesítményű akkumulátorokká, flexibilis akkumulátorok előállíthatók	Nem könnyű megtervezni és legyártani, korlátozott nyomtatási lehetőségek, nem stabil szerkezet, nem könnyű a tokozás, lassú a gyártás, utómegmunkálást igényel	Nagy teljesítményű hordható akkumulátor, nagy felületi energia- és teljesítménysűrűségű elektródok, hierarchikus pórusú mikroakkumulátor, Li-oxigén-, Li-kén akkumulátor, rozsdamentes acél elektród, olcsó elektrokémiai reaktor



5. ábra. Példa egy flexibilis elektródrendszer 3D nyomtatással történő előállítására. (Forrás: Praveen és társai, 2021.)

Reméljük, hogy a fenti rövid ismertetés bepillantást ad ebbe a rendkívül gyorsan fejlődő és sok, eddig még kiaknázatlan lehetőséget rejtő módszer-családba.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Lyu Z., Lim G.J.H., Koh J., Li Y., Ma Y., Ding J., Wang J., Hu Z., Wang J., Chen W., Chen Y. = Design and Manufacture of 3D-Printed Batteries, *Joule*, 2021, 5.k., 89–114

Zhang M., Mei H., Chang P., Cheng L. = 3D Printing of Structured Electrodes for Rechargeable Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8.k., 10670–10694

Praveen S., Sim G.S., Shaji G.S., Nanthagopal M., Lee C.W. = 3D printed self-standing electrodes for Li-ion batteries, *Applied Materials Today*, 2021, 26.k., 100980