

# Nobelova nagrada za kemijo izumiteljem litij-ionske baterije

Robert Dominko

Elementi v periodnem sistemu se razlikujejo med seboj glede po številnih lastnostih, med drugim tudi po tem, da imajo različne oksidacijske potenciale. Maksimalna razlika v potencialu litija, ki ima najnižji redukcijski potencial, in fluorom, ki ima najvišji oksidacijski potencial, je skoraj šest voltov. Te razlike v elektronegativnosti med posameznimi elementi so verjetno poznali že v starem Bagdadu, ko so v lončeni vrč s fermetiranim grozdnim sokom vstavili valj iz bakra in vmes železno palico. V tem primeru so elektroni tekli v smeri od železne palice do bakrenega valja. Sam namen Bagdadske baterije ni popolnoma jasen, zgotovo pa sodi med predhodnike današnjih sodobnih akumulatorjev.

Podoben princip sta uporabila Galvani in Volta skoraj dve tisočletji kasneje. Prvi dokumentirani poskusi, ki so temelj sodobnih primarnih baterij, sodijo v konec osemnajstega in začetek devetnajstega stoletja, ko je Galvani poročal o tako imenovani živalski elektriki, nekaj let kasneje pa je Volta ta princip demonstriral kot prvo delujočo baterijo. Narejena je bila iz cinkovih in bakrovih plošč, ločenih med seboj s tkanino, namočeno v kislino ali slano raztopino. Temu je sledila iznajdba primarnih alkalnih Zn/MnO<sub>2</sub> baterij in v zgodnji drugi polovici 19. stoletja tudi iznajdba še vedno najbolj razširjenega akumulatorja na osnovi redoks členov iz svinca in svinčevega oksida, ki se v malce spremenjeni obliki uporablja še danes.

Energija, shranjena v baterijah (primarnih ali sekundarnih, kjer sekundarne lahko po-

imenujemo tudi akumulatorji), je produkt kapacitete baterije/akumulatorja in njegove napetosti. Napetost je odvisna od razlike v potencialu obeh elektrod, medtem ko je kapaciteta pretežno odvisna od molekulske mase elektrokemijsko aktivne komponente in števila izmenjanih elektronov. Poleg tega na kapaciteto akumulatorja vplivajo tudi dodatki, ki jih je treba dodati v kompozitne

*Angleško-ameriški kemik M. Stanley Whittingham se je rodil 22. decembra leta 1941 v Veliki Britaniji in je profesor na Univerzi Binghamton (Državni univerzi v New Yorku) v New Yorku v Združenih državah Amerike.*

*Ilustracija: Niklas Elmehed. © Nobel Media.*



elektrode, separator in elektrolit. Torej je treba za doseganje visokih energijskih gostot uporabiti materiale s čim višjo potencialno razliko med elektrodama, kjer imajo aktivne komponente nizko molekulsko maso in je njihov delež v bateriji/akumulatorju razmeroma visok.

Zadnje pa je vse prej kot enostavno in trajalo je dobro stoletje, da je Stanley Whittingham demonstriral delovanje prvega litijevega akumulatorja. Akumulator na osnovi kovinskega litija kot negativne elektrode in titanovega disulfida ( $\text{TiS}_2$ ) kot pozitivne elektrode je imel višjo energijsko gostoto kot njegovi predhodniki, med katerimi je treba poleg svinčevega akumulatorja omeniti tudi nikelj-kadmijev akumulator, poznan tudi po tem, da je bila njegova uporaba omejena zaradi spominskega efekta. Kljub temu, da je princip akumulatorja, ki ga je demonstriral Whittingham, pomenil revolucionarno odkritje, akumulator ni doživel večjega komercialnega uspeha. Njegova šibka točka je bila uporaba kovinskega litija kot negativne elektrode, saj je termodinamsko nestabilen v večini znanih topil in posledično tudi elektrolitov. Hkrati pa njegovo elektrokemijsko nalaganje na površino litija poteka v obliki dendritov, kar posledično vodi do tvorbe kratkih stikov v celici in s tem tudi do možnosti eksplozije in požara. Kljub temu je predlagani način reverzibilne izmenjave litija v plastoviti strukturi titanovega disulfida, ki jo je predlagal Whittingham, pomenil osnovo za današnje litij-ionske akumulatorje. Zaradi vgradnje litija v strukturo pride do spremembe oksidacijskega stanja prehodne kovine, medtem ko struktura ostane stabilna, to je, vgradnja litija povzroči samo reverzibilne spremembe v kristalografski strukturi.

Če lahko imamo Stanleya Whittinghama za izumitelja litij-ionskega akumulatorja, sta ostala dva dobitnika Nobelove nagrade



*Ameriški fizik John B. Goodenough se je rodil 25. julija leta 1922 v Jeni v Nemčiji in je profesor na Teksaski univerzi v Austinu v Združenih državah Amerike. Ilustracija: Niklas Elmehed. © Nobel Media.*

za kemijo v letu 2019 predlagala materiale, ki se v malce spremenjeni obliki uporabljajo še danes. John B. Goodenough je samo nekaj let po tem, ko je bila demonstrirana prva vgradnja litija v plastovito strukturo titanovega disulfida, predlagal vgradnjo litija v kobaltov oksid in tako se  $\text{LiCoO}_2$  še danes uporablja kot aktivni material za pozitivne elektrode v večini mobilnih naprav, saj omogoča varnost, moč in visoko energijsko gostoto. Na osnovi  $\text{LiCoO}_2$  so bili kasneje predlagani oksidi litija in drugih prehodnih kovin, od katerih je večji komercialni uspeh doživela različica  $\text{LiNiCoAlO}_2$  (NCA) in  $\text{LiNiMnCoO}_2$  (NMC). Kratica NMC pomeni mešani litijev oksid prehodnih kovin ( $\text{LiMO}_2$ ), kjer je M mešanica kobalta (Co), mangana (Mn) in niklija



*Japonski kemik Akira Jošino se je rodil 30. januarja leta 1948 v Suiti na Japonskem in je član Korporacije Asahi Kasei v Tokiu in profesor na Univerzi Meidžo v Nagoji na Japonskem.*

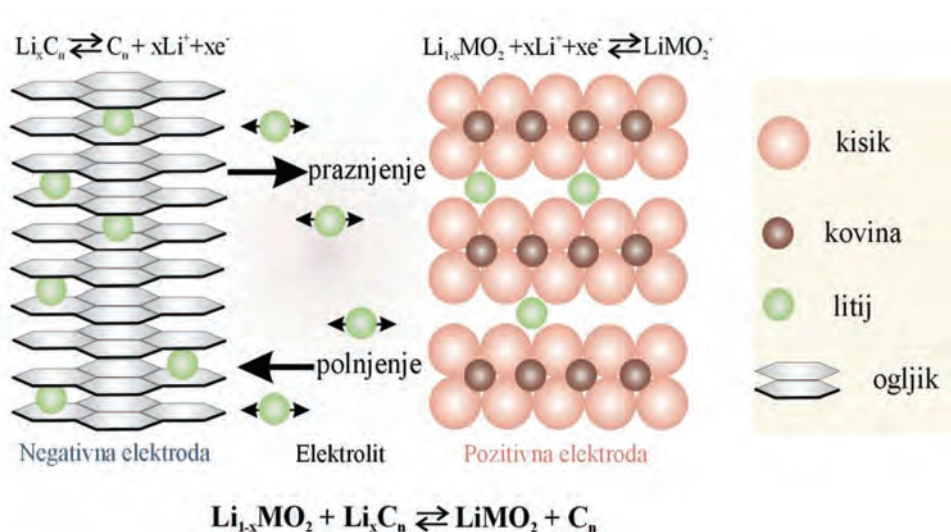
*Ilustracija: Niklas Elmebed. © Nobel Media.*

(Ni) v poljubnem razmerju, vsota deležev pa je 1. Kratica NCA pomeni podobno, le da namesto mangana tu nastopa aluminij, ki pa ni prehodna kovina. Ponavadi so to z niklijem bogati litijirani oksidi z majhnim deležem kobalta in aluminija. Litij, ki je prisoten med plastmi kovinskega oksida, se v teh spojinah reverzibilno izloča iz strukture, pri čemer je treba zagotoviti, da med izločanjem litija ne pride do porušitve strukture zaradi prevelike odbojnosti med oksidnimi plastmi, katerih naboj ni več nevtraliziran z litijem. Pravilo, ki ga je postavil Goodenough, temelji na načelu, da je raztezek med kristalografskimi plastmi lahko največ šest odstotkov, kar zagotavlja reverzibilnost izločanja litija. V nasprotnem

primeru pride do kristalografskih strukturnih sprememb, zaradi katerih ni več možna vgradnja litija v strukturo. Hkrati je Goodenough postavil še eno pravilo, ki je eno izmed osnovnih pravil pri načrtovanju novih aktivnih materialov za reverzibilno izločanje litija. Na oksidacijski potencial spojine namreč poleg prehodne kovine in njene valence vpliva še vez med kovino in ligandom. Pri bolj šibkih vezeh je oksidacijski potencial višji kot pri močnejših vezeh, kar se lahko uporabi pri načrtovanju novih spojin, s čimer se lahko poveča napetost akumulatorja tudi do 500 milivoltov.

Z demonstracijo reverzibilnega izločanja litija iz  $\text{LiCoO}_2$  so bili postavljeni temelji za sodobne litij-ionske akumulatorje z napetostjo, večjo od 3,5 volta, vendar pa je bilo že zaradi prej omenjenih težav z uporabo kovinskega litija kot negativne elektrode treba poiskati primerno zamenjavo za negativno elektrodo. To je kot prvemu uspelo tretjemu dobitniku Nobelove nagrade za kemijo v letu 2019. Akira Jošino je kot prvi pokazal, da določene oblike ogljika lahko reverzibilno shranijo litij pri zelo nizkih potencialih, ki so blizu potencialu kovinskega litija. S tem so bili postavljeni temelji za sodobne litij-ionske akumulatorje, katerih komercializacija je bila prvenec podjetja Sony (slika na sledeči strani).

Potreba po komercializaciji je izvirala iz želja po miniturizaciji elektronskih naprav, kar je narekovalo tudi razvoj manjših in predvsem lažjih akumulatorjev. Kljub temu, da so amorfní ogljik, ki jih je predlagal Jošino, omogočili komercializacijo, danes niso več široko uporabni v litij-ionskih akumulatorjih. S komercializacijo litij-ionskega akumulatorja se je namreč njegov razvoj šele začel. Predlagali so veliko novih materialov za pozitivno in negativno elektrodo, različnih tipov elektrolitov, dodatkov v elektrolite kot tudi drugih komponent. Kmalu po komercializaciji sta amorfne ogljike nado-



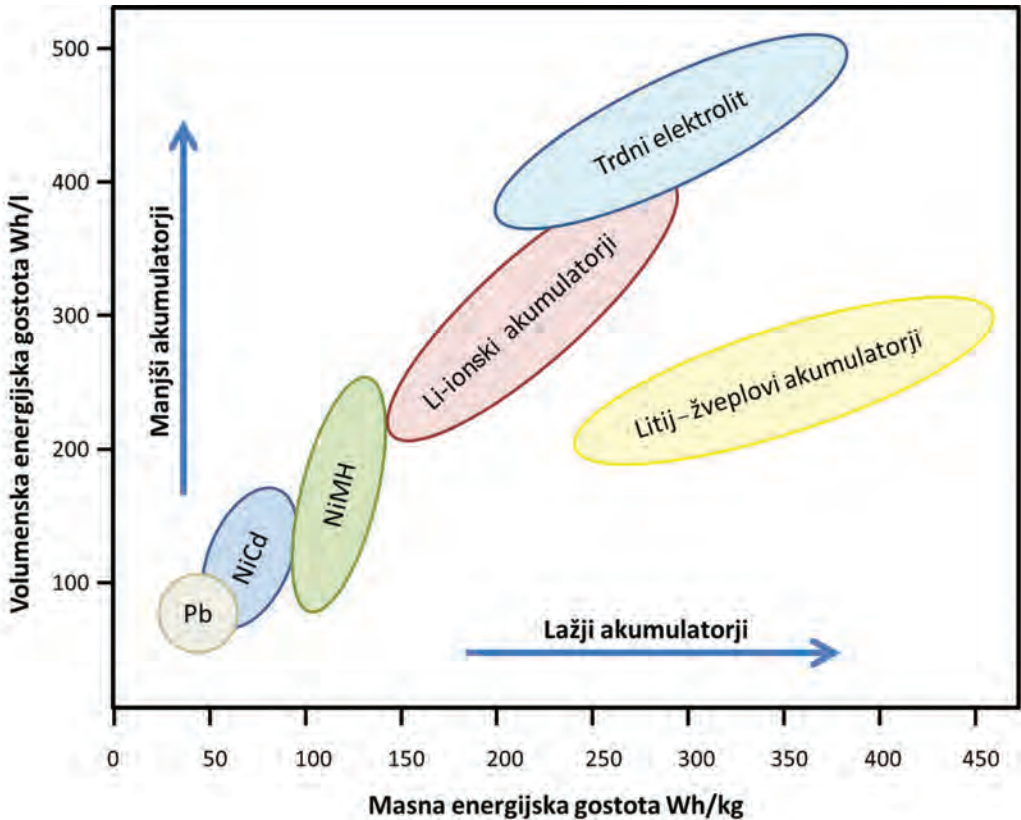
*Schematski prikaz delovanja litij-ionskega akumulatorja na osnovi grafita kot negativne elektrode in oksida litija in prehodne kovine kot pozitivne elektrode.*

*Vir: R. Dominko, doktorska disertacija, 2002.*

mestila naravni in sintetični grafit, v katerega se litij vrine (interkalira) med plasti, tako da pride do delnega razmika med grafenskiimi plastmi, ki ga omogočajo šibke Van der Waalove vezi med plastmi. Interkalacija litija poteka le nekaj 10 milivoltov višje od potenciala kovinskega litija, tako da je napetost akumulatorjev zelo podobna v primeru, če bi uporabili kot negativno elektrodo kovinski litij. Občutna razlika pa je v kapaciteti, saj je grafit sposoben interkalirati le en litij na šest ogljikovih atomov, kar znatno zniža energijsko gostoto litij-ionskih akumulatorjev, pri katerih se uporabljajo ogljikovi materiali kot negativna elektroda. Kljub temu grafit še danes ostaja med najbolj razširjenimi materiali za negativno elektrodo. Kljub vsemu pa se je energijska gostota litij-ionskih akumulatorjev povečala

za trikratnik tiste, ki je bila v prvih generacijah akumulatorjev Sony, in je danes dosegla vrednosti več kot 240 vatnih ur na kilogram. To povečanje je bilo predvsem na osnovi optimizacije/inženiringa celotne celice in le delno zaradi razvoja izboljšanih materialov. Trenutno se meje energijske gostote litij-ionskih akumulatorjev postavljajo okoli 300 vatnih ur na kilogram (slika na sledeči strani), kar naj bi bilo možno z delno izmenjavo grafita s silicijem. Silicij je namreč sposoben tvoriti zlitino z litijem, kjer imamo en atom silicija in 22 atomov litija. V tem primeru je treba uporabiti materiale za pozitivno elektrodo, ki imajo sposobnost oddajanja/sprejemanja večjega števila elektronov, kar je mogoče doseči z uporabo z nikljem bogatih oksidov. V teh spojinah je nikelj sposoben izmenjati dva elektrona na en atom.

V zadnjem obdobju so bile predlagane številne spojine kot uporabni aktivni material, v katerega je mogoče reverzibilno vgraditi litij. Med množico predlaganih



*Volumenska energijska gostota v odvisnosti od masne energijske gostote za različne akumulatorske sisteme.*

spojin je le še dvema uspel večji komercialni preboj. Zanimivo je, da je obe spojini za pozitivne elektrode predlagal ravno Goodenough. Kmalu po tistem, ko je predlagal uporabo plastovitih oksidov prehodnih kovin, iz katerih je bila na začetku možna izmenjava samo približno polovice litija, je Goodenough začel preučevati spinelne strukture, ki imajo možnost izmenjave litija v vseh treh kristalografskih ravninah. Načelno to omogoča hitrejšo difuzijo litija in s tem lahko dobimo akumulator, ki ima večjo moč (hitrejše polnjenje in praznjenje z višjimi tokovi). Tako je sredi osemdesetih let prejšnjega stoletja predlagal uporabo spojine  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in potem

še konec devetdesetih let uporabo spojine  $\text{LiFePO}_4$ . Obe sta danes uporabni v različnih aplikacijah, predvsem tam, kjer je moč akumulatorja pomembnejša od energijske gostote.

Za nadaljnje povečanje energijske gostote litij-ionskih akumulatorjev bo treba uporabiti bodisi kovinski litij kot negativno elektrodo bodisi elemente z nizko molekulsko maso, kot na primer žveplo ali kisik. Poskusi, kako uporabiti kovinski litij, segajo že v same začetke razvoja akumulatorjev na osnovi litija. Takoj po tistem, ko je prišlo do spoznanja, da je kovinski litij termodinamsko nestabilen z večino topil in soli ter da tvori dendrite, se je začel razvoj polimernih in trdih elektrolitov. Danes so sicer že komercialno uporabni litij-ionski akumulatorji s polimernim elektrolitom, vendar delujejo pri

povišani temperaturi in ne omogočajo uporabe visokonapetostnih materialov za pozitivno elektrodo. Njihova prednost je predvsem v izboljšani varnosti in povečani energijski gostoti zaradi uporabe kovinskega litija kot negativne elektrode. Vendar trenutno še ne dosega željenih lastnosti. Hkrati pa se izboljšuje kakovost litij-ionskih akumulatorjev na osnovi tekočih elektrolitov in še ne dolgo tega je Dahn demonstriral, da bi litij-ionska tehnologija lahko imela zelo dolgo življenjsko dobo tudi v električnih vozilih. Pokazal je, da bi bilo možno napolniti litij-ionske akumulatorje tudi več kot pettisočkrat, kar naj bi zadoščalo za milijon prevoženih kilometrov (glej navedeno literaturo). Pomembno vlogo pri tem imajo vsekakor medfazne površine v akumulatorju, kjer poteka večina degradacije litij-ionskih akumulatorjev. Boljši nadzor dogajanja na medfaznih površinah bo v prihodnosti mogoča z vpeljavo senzorjev in vgradnjo kapsul, ki bodo omogočale samozdravljenje akumulatorjev med delovanjem brez poseganja v notranjost. Na takšen način se bo še dodatno podaljšala življenjska doba in s tem tudi pocenila uporaba akumulatorjev.

Za zagotovitev vseh potreb po shranjevanju obnovljivih virov energije kot tudi za potrebe mobilnosti pa bomo morali razviti še akumulatorske sisteme na osnovi drugih alkalijskih ali zemljoalkalijskih kovin, kar pušča odprto možnost za še kakšno Nobelovo nagrado na tem področju.



**Robert Dominko** je znanstveni svetnik na Kemijskem inštitutu in izredni profesor na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani. Njegovo raziskovalno področje se prepleta s področji znanosti o materialih in elektrokemije s poudarkom na razvoju materialov in sistemov za sodobne akumulatorje. Koordiniral je dva evropska projekta na temo razvoja litij-žveplovih akumulatorjev. Tesno sodeluje z industrijo v Evropi in tudi širše, pri čemer je treba posebej omeniti dolgoročno sodelovanje s podjetjem Honda. Trenutno raziskuje akumulatorje na osnovi magnezija in degradacijo na medfaznih površinah. Objavil je več kot 130 recenziranih člankov. Je namestnik direktorja Alistore ERI (<http://alistore.eu/>), član konzorcija baterijske iniciative Battery 2030+ in član Slovenske inženirske akademije.

#### Literatura:

*Jessie E. Harlow, Xiaowei Ma, Jing Li, Eric Logan, Yulong Liu, Ning Zbang, Lin Ma, Stephen L. Glazier, Marc M. E. Cormier, Matthew Genovese, Samuel Buteau, Andrew Cameron, Jamie E. Stark, J. R. Dahn, 2019: A Wide Range of Testing Results on an Excellent Lithium-Ion Cell Chemistry to be used as Benchmarks for New Battery Technologies. The Journal of the Electrochemical Society, 166 (13): A3031-A3044; doi: 10.1149/2.0981913jes.*