



Inzelt György

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

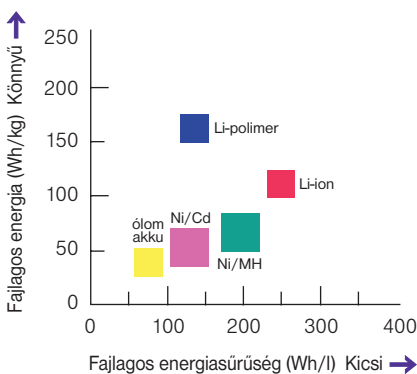
Kémiai Nobel-díj 2019-ben a lítiumion-akkumulátorok kifejlesztéséért

A 2019. évi kémiai Nobel-díjat hárman kapták megosztva: John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham és Akira Yoshino a lítiumion-akkumulátorok kifejlesztéséért [1].

A Nobel Bizottság az elmúlt 119 évben sokszor adott kémiai, illetve fizikai Nobel-díjat eszköz- és módszerfejlesztésért. Ezek zöme a különböző mikroszkópiákhoz és spektroszkópiákhoz kapcsolódott, például 2017-ben a krioelektronmikroszkóp érdemelt jutalmat, de díjaztak a polarográfiát is 1959-ben. Ezek közül azonban egy sem volt olyan, amit azután milliók birtokolnak és használnak naponta, és két ujjal lehet fogni, mint alábbi fényképeink is mutatják. Ma már zömmel Li-ion-akkumulátorokat használunk hordozható eszközeinkben (mobiltelefonokban, laptopokban), de az elektromos járművek jelentős részében is.

A lítium karrierje az elektrokémiai áramforrásokban

Noha a lítiumelem az elektrokémikusok régi álma volt, több mint 150 évig álom is maradt. A lítiumot Johan A. Arfvedson a petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) ásványban fedezte fel 1817-ben, a nevét, ami az ásványi eredetű utal (lithosz – görögül kő), J. J. Berzelius-tól kapta. A lítiumot 1818-ban H. Davy állította elő olvadákelektrolízissel, miként a káliumot és a nátriumot is már 10 évvel korábban, majd R. W. Bunsen tisztázta a kémiai tulajdonságait. Az alkálifémek gyakorlatilag minden anyaggal igen hevesen reagálnak. Ezért igen veszélyes lítiummal dolgozni. A galvánelemben a szokásosan használt oldószereket redukálná a lítium, tehát sokáig elképzelhetetlennek tartották Li-elektrod alkalmazását. Pedig a $\text{Li}^+|\text{Li}$ elektródot, amelynek standard elektródpotenciálja $-3,045\text{ V}$ (a legnegatívabb érték az elektródpotenciálok sorában), más, megfelelő elektróddal összekapcsolva a legnagyobb feszültségkülönbség (E_{cell}) állítható elő. Következésképpen egységnyi töltés (Q) áthaladásával a legnagyobb energia ($W = Q \times E_{\text{cell}}$) nyerhető az elemből. Érdekes, hogy általában fel sem merül, hogy mi módon lehet ezt az elektródpotenciált egyáltalán megmérni, hiszen a lítiumfém vízrel összehozva nyilvánvalóan nem lehet. Elárulom, hogy még ma is Gilbert N. Lewis 1913-as értékét használjuk, aki híg Li-amalgámok potenciálját mérte, és extrapolálta.



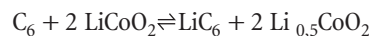
1. ábra. A Li-elemek kis térfogatúak és könnyűek a többi elemhez viszonyítva

A Li másik óriási előnye a kis atomtömege, ami $6,941\text{ g mol}^{-1}$. Ily módon 5–15-ször könnyebb elemet lehet előállítani, mint ha például cinket ($65,39\text{ g mol}^{-1}$), kadmiumot ($112,41\text{ g mol}^{-1}$) vagy ezüstöt ($107,87\text{ g mol}^{-1}$) használunk. Ez pedig manapság az egyik fő szempont, mert egyre kisebb és könnyebb hordozható készülékeket akarunk előállítani (1. ábra).

A lítiumelemek az 1960-as évek végén jelentek meg. Megfigyelték, hogy egyes nemvizes elektrolitok esetén a fém fedőréteg képződik, amely meggátolja a fém és az elektrolit közvetlen érintkezését, viszont az ionokra nézve átjárható. Ilyenek voltak a korai elemek, például a Wilson Greatbatch (1919–2011) nevéhez fűződő $\text{Li}|\text{I}_2 - \text{PVP}$ elem, amit mind a mai napig használunk a szívritmus-szabályozókban [2]. Az elektrolit folyamatos fejlesztése egyébként kulcsfontosságú volt, különösen a polimer-elektrolitok megjelenése. Ezeket a kutatásokat most nem értékelte a Nobel Bizottság, csak az elektródokra koncentrált. Mivel az egész történet a Li-elemekkel kezdődött, és a Greatbatch-féle elem is milliók életét befolyásolta, ő is megérdemelte volna a díjat. Persze ehhez magas kort is kell megélni, mert a Bizottság gyakorta 30 évvel korábbi felfedezésekre ad Nobel-díjat. Ami a saját alapszabályába is ütközik. Így viszont könnyebb három főre csökkenteni a létszámot, ugyanis a szabály szerint legfejlebb három ember között lehet megosztani a díjat. Mondjuk, Greatbatch is csak 92 évig élt.

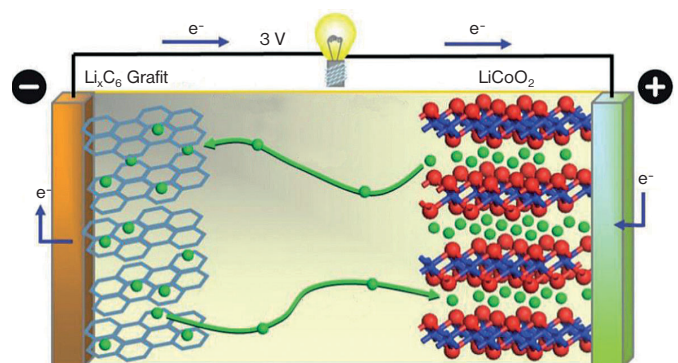
A Li-ion-akkumulátorok kifejlesztésekor az elektródok tekintetében valóban az a három fontos lépés volt, amit díjaztak (lásd alább).

A Li-ion-elemeknél már nincs fém Li, hanem egy grafitanód és egy LiCoO_2 (LiMnO_2 , LiFePO_4 , Li_2FePO_4) katód. A következő reakció megy végbe:



Ez egyszerűsített reakció, mert a lítium és a szén között különböző összetételű vegyületek keletkeznek. A töltési-kisütési folyamatok láthatók a 2. ábrán.

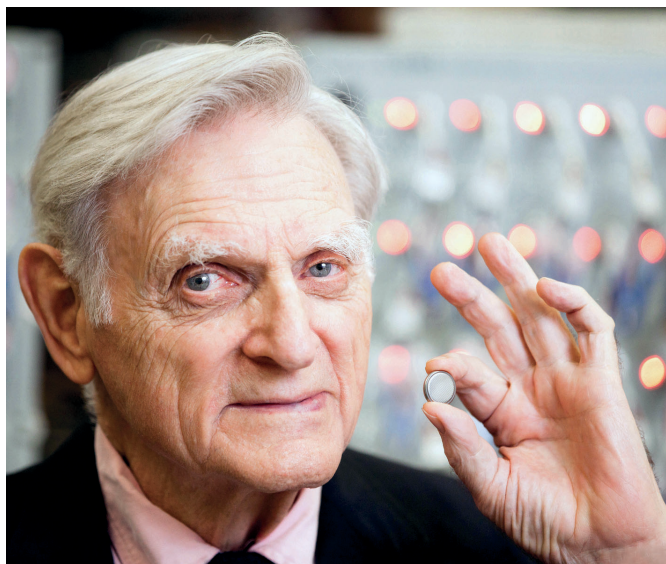
2. ábra. A zöld gömbbel jelzett Li-ionok töltéskor a szénelapú, kisütéskor pedig a fém-oxid-elektrodhoz vándorolnak [3]





A három díjazottról

John B. Goodenough (3. ábra) a németországi Jénában látta meg a napvilágot 1922-ben, de szülei amerikaiak voltak. Szülei akkor Európában tartózkodtak, apja az Oxfordi Egyetemen szerzett



3. ábra. John B. Goodenough egy kis lítiumelemmel
(Cockrell School of Engineering)

doktorátust, később a Yale Egyetemen tanított. Goodenough 1986 óta a Texasi Egyetemen működő Cockrell School of Engineering professzora Austinban. Azt a felfedezését, amiért most Nobel-díjat kapott, viszont az angliai Oxfordi Egyetemen töltött éve alatt dolgozta ki: nevezetesen 1979–80-ban állapította meg, hogy a Li_xCoO_2 interkalációs kalkogenid alkalmas katódanyag a lítiumelemekben. (Az oxigéncsoport elemeinek fémekkel alkotott vegyületeit nevezik kalkogenidnek. Ezek réteges szerkezetű anyagot képeznek. A rétegek közé más vegyületek, ionok is be tudnak hatolni. Interkalációs réteges szerkezet más vegyületek esetében is kialakulhat, ilyen például a grafit, $RuCl_3$.)

Goodenough tanulmányait a Yale Egyetemen kezdte (BSc: 1944), majd a Chicagói Egyetemen szerzett PhD-fokozatot. A ma is aktív tudós pályafutásának első állomása a Massachusettsi Műszaki Egyetem (MIT) volt 1952-től, ahol alapvető szerepet játszott a random-access memory, azaz az adatok ideiglenes tárolására szolgáló, ún. tetszőleges hozzáférésű memória (RAM) fejlesztésében. Innen ment Oxfordba, ahol 1986-ig dolgozott laboratóriumvezetőként. Kiemelkedő munkásságát már eddig is sok elismeréssel honorálták, így megkapta a legnagyobb amerikai tudományos kitüntetést, a National Medal of Science-t is 2011-ben. (Ennek első díjazottja 1963-ban Kármán Tódor volt.) Goodenough az eddigi legidősebb Nobel-díjas.

Michael Stanley Whittingham (4. ábra) 1941-ben született az angliai Nottinghamban. A lincolshire-i Stamford Schoolban tanult, majd az Oxfordi Egyetemre ment kémiát tanulni. Itt szerzte meg egyetemi diplomáit és végül a PhD-fokozatot 1968-ban. Whittingham posztdoktorként a Stanford Egyetemen dolgozott. Ott maradt az Egyesült Államokban, és az Exxonnál dolgozott 16 éven keresztül. Négy évet a műszergyártásáról ismert Schlumberger cégnél töltött, majd a New York-i Állami Egyetemhez tartozó Binghamtoni Egyetem professzora lett, ahol ma is dolgozik. Ő kezdte alkalmazni az interkalációs elektródokat az 1970-es



4. ábra. M. Stanley Whittingham a laborjában
(Binghamton University)



5. ábra. Akira Yoshino lítiumion-elemekkel (Asahi Kasei)

években. Szabadalmaztatta is ezek alkalmazását a lítiumakkumulátorokban.

Akira Yoshino (5. ábra) az oszakai prefektúrában található Suitában született 1948-ban. Mérnöki diplomáját 1972-ben kapta meg a Kiotói Egyetemen. Még ebben az évben elkezdett dolgozni az Asahi Kasei Corporation (Kanagava) kutatójaként, amelynek azóta is munkatársa. Polimerekkel és az elektronikában alkalmazott anyagok vizsgálatával foglalkozott 1981-ig, amikor is fő témája az akkumulátorok kutatása lett. Meghívottként oktatott a Kiotói Egyetemen is, jelenleg a nagojai Meijo Egyetem professzora. Meglepő, de csak 2005-ben doktorált az Oszakai Egyetemen.

1985-ben az Akira Yoshino vezette csoport hőkezelt petróleumkokszból állított elő olyan anyagot, amelynek egy része kristályos grafit volt, és ezt nem kristályos rész vette körül. Ez utóbbi



óvta meg a lepattozástól a kristályos részeket a lítiumionok sokszoros felvétele és leadása közben, és már 0,5 V-nál nagy mennyiségű Li-ionot tudott adszorbeálni. Ezt az anódot kombinálta a Goodenough-féle Li_xCoO_2 -katóddal, az elektrolit pedig propilénkarbonátban oldott LiClO_4 volt. Szeparátorként polietilént vagy polipropilént alkalmazott. Mivel ez az elem fémlítiumot már nem tartalmazott, sokkal biztonságosabb elem volt. Ez az 1985-ben szabadalmaztatott, 4,1 V-os elem 1991-ben került kereskedelmi forgalomba annyi változtatással, hogy az elektrolitot a kevésbé veszélyes LiPF_6 -ra cserélték. Ez volt az első Li-ion-elem.

Yoshino Nobel-díjjal való elismerése eltér talán az eddigi összes díjazott esetétől. Manapság meg különösen érdekes, mert az esélyeket tudományometriai paraméterek (hivatkozások, publikációk) alapján évek óta megjósolják, egész jó eredménnyel. Yoshinónak rendkívül szerény a publikációs listája. Az is ritkaság, hogy egy kutató 57 éves korában szerezzen PhD-fokozatot. A másik két díjazottal sokszor lehetett találkozni tudományos konferenciákon, Yoshinóval gyakorlatilag nem. Hogy ne tévedjek, végignézettem sok kiadványt az elektrokémiai társaságok konferenciáiról az elmúlt 40 évből, és nem találtam a résztvevők között. Sőt olyan összefoglaló cikkeket sem találtam a nevét, amelyek a Li-elemek történetével foglalkoznak (például [4]). A kevés angol nyelvű publikáció között találtam egy *Angewandte Chemie*-cikket [5]. A háromoldalas közleményben, amelynek címe: „The birth of lithium-ion battery”, egy oldal foglalkozik a lítiumelem születésével, amelynél ő bábáskodott. Összesen nyolc idézetet tartalmaz a munka. Az ő három szabadalmát 1985-ből, Goodenoughot kétszer idézi (ebben is van japán társszerző: K. Mizushima), a többi is mind olyan cikk, amelyben japánok a szerzők. Whittingham és még rengeteg további kutató mintha nem is létezett volna. Ami még meglepő, hogy azokat sem idézi, akik már sokkal korábban foglalkoztak fémionok interkalációjával grafitban. Például Rüdorff már 60 évvel ezelőtt publikálta ilyen irányú eredményeit [6]. Hasonlóképp nem említi az általa is alkalmazott oldószerket kifejlesztő kutatókat [7]. (Harris témavezetője Charles C. Tobias, azaz Tóbiás Károly volt.) Látnivaló, hogy Yoshino nem igazán érdeklődött olyan kérdések iránt, hogy milyen interkalá-

ciós vegyületek képződnek vagy mi a vezetés mechanizmusa, tehát a tudomány alapkérdései – miért és hogyan? – fel sem merültek a kutatásai során. Ő összerakott egy működő elemet, és japán szabadalmat kért a következő leírással az új akkumulátorról: „Nemvízes akkumulátor, amelyben egy lítiumionot tartalmazó átmenetifém-oxid a pozitív és egy széntartalmú anyag a negatív elektród.” Amit még leírt, az a biztonsági teszt volt. Ez abból állt, hogy egy vasdarabot dobott egy lítiumelemre, illetve az új lítiumion-elemre. Míg az előbbi kigyulladt, az utóbbi nem. Azt írta, hogy ez nagy megkönnyebbülés volt, és ez volt az a pillanat, amikor a lítiumion-akkumulátor megszületett. Még hátra volt némi fejlesztői munka, de a Sony 1991-ben, majd a Asahi Kasei és a Toshiba 1992-ben megjelent a piacon a lítiumion-akkumulátorok első példányai. Ezeknek az elemeknek az energiasűrűsége duplája volt az addig használt nikkell-kadmium vagy nikkell-fémhidrid elemeknek, ily módon jelentős méret- és súlycsökkentést lehetett elérni, 4 V-os feszültségük miatt egy darab is elég volt egy mobiltelefon áramforrásának. A keresletet követte a termelés, ma már évente több milliárd Li-ion-elem készül. Az autópár újabb szereplőként lépett fel. Például a Panasonic és a Tesla közötti szerződés 2 milliárd akkumulátorról szól 4 éves időtartamra. (A Panasonic az 1918-ban alapított Matsushita Electric Industrial Co. nemzetközi védjegye, illetve 2008-tól ez az új neve. 2010-ben megvették a Sanyót. A cég bevétele évi több mint 25 billió forint. Magyarország költségvetésének bevételi oldala kb. 8 billió forint.) Magyarországon a Li-ion-akkumulátorok gyártása 2000-ben kezdődött, amikor a Sanyo gyárat épített Dorogon. Ez csak 2006-ig tartott; ekkor Kínába helyezték át a termelést. 2017-től a gödi Samsung gyárt lítiumion-akkumulátorokat.

IRODALOM

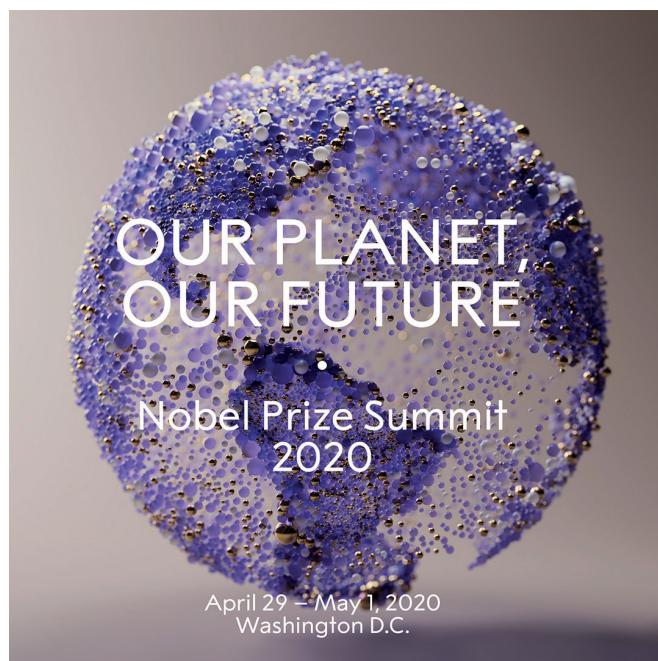
- [1] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/advanced-information/>
- [2] Inzelt Gy., Vegykonyhájában szintén megteszi. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006.
- [3] P. Miller, Johnson Matthey Technology Review (2015) 59, 4–13.
- [4] B. Scrosati, Journal of Solid State Electrochemistry (2011) 15, 1623–1630.
- [5] A. Yoshino, Angewandte Chemie International Edition (2012) 51, 5798–5800.
- [6] W. Rüdorff, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry (1959) 223–266.
- [7] W. S. Harris, Electrochemical Studies in Cyclic Esters; PhD thesis, University of California, Berkeley, 1958.

Az első Nobel-csúcs

A Nobel-díjasok tavaszi csúcstalálkozóján elsősorban az éghajlatváltozásról és a biodiverzitás csökkenéséről, az egyenlőtlenség fokozódásáról, az új technológiák miatt bekövetkező gyors társadalmi változásokról lesz szó. A Nobel-díjasok mellett más neves tudósok, politikusok, üzletemberek, művészek és fiatal vezetők is részt vesznek a tanácskozáson.

A fiatalok ma azt mondják: hallgass a tudományra – jelentetse ki Johan Rockström, a konferencia szervezésében részt vállaló Potsdami Éghajlatkutató Intézet és a Stockholmi Reziliencia Központ vezetője. A tudomány pedig azt mondja: a következő évtizedben nagy gazdasági átalakulásra van szükség, hogy megváltottassuk pusztító trajektóriáink menetét. Jelenleg a Föld létfenntartó rendszerének stabilitását veszélyeztetjük.

Az esemény honlapja: <https://www.nobelprize.org/events/nobel-prize-summit/washington-2020/>.



April 29 – May 1, 2020
Washington D.C.