

A 2019-ES KÉMIAI NOBEL-DÍJ HÁTTÉRÉRŐL ÉS A DÍJAZOTTAKRÓL

THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 2019: TOPICAL BACKGROUND AND THE AWARDEES

Péter László

tudományos tanácsadó, Wigner Fizikai Kutatóközpont, Budapest
peter.laszlo@wigner.mta.hu

ÖSSZEFOGLALÁS

Jelen cikk a 2019. évi kémiai Nobel-díj alapjául szolgáló felfedezések háttérét tekinti át. Az összefoglaló felöleli a lítium felhasználásának történetét és a lítiumion-akkumulátorok elektródjaiban alkalmazott anyagok különleges sajátságait, amelyek számottevő felhasználódás nélkül teszik azokat alkalmassá nagyszámú töltési-kisütési ciklusban történő működtetésre. Röviden ismertetésre kerül a díjazottak életpályája, továbbá összehasonlítjuk a díj odaítélésének körülményeit más hasonló témájú vagy gyakorlati jelentőségű és szintén Nobel-díjjal elismert felfedezéssel.

ABSTRACT

The present paper highlights the background of the discoveries that became the basis of the Nobel Prize in Chemistry in 2019. The review looks over the history of the application of lithium, with special attention on the unusual features of the materials applied in the electrodes of the lithium ion batteries that make it possible to operate them in a large number of charge-discharge cycles without degradation. The career of the awardees will be detailed shortly, while a comparison of the circumstances of the recent Nobel Prize with other similarly awarded discoveries is also offered.

Kulcsszavak: Nobel-díj, lítium, akkumulátorok, szilárdtest-kémia, interkaláció

Keywords: Nobel Prize, lithium, batteries, solid state chemistry, intercalation

A Volta-féle oszlop feltalálása óta szakadatlan verseny zajlik azért, hogy minél nagyobb feszültségű, nagyobb fajlagos energiatárolási képességű, kisebb önkisülési veszteségű, kisebb belső ellenállású, gyorsabban tölthető, kevésbé környezet-szennyező anyagokat tartalmazó, olcsóbb és biztonságosabb kémiai áramforrások

álljanak az emberiség rendelkezésére. Az 1970-es évekig a kis méretű hordozható eszközök működtetéséhez újratöltésre nem alkalmas, úgynevezett „primer” áramforrásokat (közkeletű nevükön „elemeket”) használtak. Ezek között is piacvezetők voltak az olcsó anyagokat tartalmazó Leclanché-típusú telepek, amelyekben cink és mangán-dioxid alkotják az elektródok aktív anyagait. Ugyanebben az időben az ólomakkumulátorok voltak a legelterjedtebbek nagyobb méretű újratölthető (szekunder) áramforrásként.

A LÍTIUM ÚTJA A FELFEDEZÉSTŐL AZ ENERGIATERMELÉSBEN VALÓ ALKALMAZÁSIG

A lítium felfedezése 1817-ben, tiszta formában való előállítására először 1821-ben történt meg. Viszonylagos ritkasága és nagy reakciókészsége miatt kereskedelmi méretekben történő előállítása egy egész évszázadot váratott magára. A nukleáris fegyverkezés időszakában a lítium még a hidrogénbombák alkotórészeként volt elsődlegesen ismert (noha itt nem a kémiai tulajdonságai, hanem atommagjának reakciói miatt jutott szerephez). Ugyanakkor a lítium alkalmazása elektrokémiai áramforrásokban szinte kémiai tulajdonságainak megismerése óta kihívást jelentett. Mivel a lítiumatomok elektronleadása igen könnyen végbemegy, áramforrások negatív pólusában történő alkalmazása nagy cellafeszültség elérését teszi lehetővé, ami a fém kis sűrűségével párosulva nagy energiasűrűség elérésével kecsegtetett. A lítium fém nagy reakcióképessége miatt azonban eleinte általános volt az a vélekedés, hogy nem lehet olyan oldatot létrehozni, amellyel ne reagálna, és amely a felhasználását lehetővé tenné.

Közismert, hogy az alumínium mint fém igen reaktív, tiszta fémes felületén a víz is bomlik a fém oldódása közben. Ugyanakkor az alumínium elterjedt felhasználását víz jelenlétében a felületét védő oxidréteg teszi lehetővé, ami megvédi a további reakcióktól. A lítium esetében hasonló jelenséggel találkozunk. A lítium felületén egy vékony korróziós réteg alakul ki számos vízmentes oldószer jelenlétében. Ez a szilárd elektrolitként működő és az alkalmazott közegtől függően ugyan változatos összetételű, de minden esetben lítiumionok vezetésére képes, stabil réteg (bevett angol nevén *solid electrolyte interface*, SEI) teszi lehetővé azt, hogy lítiumot elemi formában is beépítsünk áramforrásokba. A fém lítium felhasználása kezdetben ilyen cellákban történt. Az ilyen primer lítiumelemek egyik családját már az 1970-es évektől használták szívritmus-szabályzóknak is.

A lítium fémes formában való felhasználása áramforrásokban – nagy reaktivitása mellett – hasonló problémákat vet fel, mint más fémek esetében. Ha ugyanis fémeket használunk a galvánelem negatív pólusaként, az a galvánelem felhasználásakor oxidálódik, ami jelentheti az oldódást ionos formában vagy valamilyen szilárd fém-só képződését. A galvánelem töltésekor viszont redukció történik ele-

mi fém képződésével. Noha kémiai értelemben a két folyamat egymás megfordítottja, morfológiai értelemben ez korántsem igaz! A fém ciklikus oldása-kiválása olyan morfológiai instabilitáshoz vezet, amelynek során a fém rendre dendrites formában kezd nőni, azaz túszerű kristályokként, amik az elektród síkjára közel merőlegesek. A fémes dendriteknek az elektród tömbi részétől messze kinyúló részein a növekedés mind az elektromos áram vezetése, mind az anyagtranszport jobb feltételei miatt erősen preferált. Így a fémtüskék előbb-utóbb elérik a pozitív elektródot, kialakul a rövidzár, és az elem tönkremegy.

A LÍTIUMION-AKKUMULÁTOROK SZERKEZETI ÚJSZERŰSÉGE MINT AZ ALKALMAZÁS KULCSA

A lítiumion-akkumulátorok kifejlesztéséhez számos szükséges anyag (oldószerrek, megfelelő lítiumsók, az elektródokat elválasztó rugalmas porózus polimer szeparátorok) már a fém lítiumot alkalmazó áramforrások kifejlesztése révén rendelkezésre állt. Az elektródok készítésének technikája elektromosan nem vezető elektroaktív anyagok és például szénpor elegyítésével ugyancsak régen ismert volt.

Az újratölthető kémiai áramforrások közös problémája, hogy a működés során az elektroaktív anyagokból új fázis képződésekor az elektródnak mind az anyaga, mind a térfogata változik. Ráadásul az új fázisból képződő göcök létrejötte (nukleáció) is többletenergiát igénylő folyamat. Kézenfekvőnek tűnhetne tehát olyan cellaszerkezet kialakítása, amelyben élesen eltérő összetételű és szerkezetű új fázisnak nem kell létrejönnie, megspórolva ezzel a göcképződéssel járó bonyodalmat. A lítiumion-akkumulátorok mindkét elektródja ezt a folyamatot mintázza.

A történeti sorrendben először felfedezett katódanyagokon (pozitív elektród) a lítiumionok egy atomi rétegeket tartalmazó anyag ezen rétegei közé lépnek be. A pozitív töltésű lítiumionok felvételét a szilárd rétegelt hálózatot alkotó gazdarács valamely változó vegyértékű oxidált fémionjának elektronfelvétele teszi lehetővé, fenntartva ezzel a rendszer elektromos semlegességét. Az első kereskedelmi lítiumion-akkumulátorokban ez a változó vegyértékű fém a kobalt volt, és a Co(III)/Co(II) átalakulás volt az elektródreakció kulcsa. A felfedezés óta számos előrelépés történt nikkelt és mangánt is tartalmazó oxidok alkalmazása érdekében. A különféle vegyes oxidok alkalmazásának feltétele, hogy lítiumban gazdag és szegény formában is ugyanazon kristályszerkezet érvényesüljön, így a kémiai átalakulást fázisátalakulás nem kíséri. Ez részben a memóriaeffektus kiküszöbölésének a kulcsa is, mivel a változatlan kristályszerkezet az elektródnak morfológiai stabilitást nyújt. A jelenséget, amelynek során valamely anyagi részecske egy gazdarács megfelelő atomi méretű üregeibe be tud lépni, és onnan távozni képes a meglévő kötések felbontása nélkül, interkalációnak nevezik.

Az elsőként alkalmazott, reverzibilis módon lítiumionot felvevő rétegelt katódanyag a titán-diszulfid volt (M. Stanley Whittingham, 1970-es évek). Az ennek segítségével felépített lítiumion-akkumulátor feszültsége még alig haladta meg a 2 V-ot, de az alkalmazott elektródfelépítési elv újszerűségét képes volt demonstrálni. Ennek nyomán indult el az oxid típusú elektródanyagok tudatos fejlesztése, amelyekkel 3 V-nál nagyobb üzemi feszültségű akkumulátorokat lehetett létrehozni (John B. Goodenough, 1980).

A pozitív elektródokkal folytatott kísérletek jóval megelőzték azt, hogy a negatív elektród esetén is interkalációs elven működő anyagot alkalmazzanak. Ennek lehetőségére először Josino Akira (Akira Yoshino) mutatott rá (1985), petróleumkocszot használva a negatív elektródon. A szenet tartalmazó anód megnevezése, bár rejtélyesen és kémiai értelemben pontatlanul hangozhat, lényegében grafityszerű anyagot takar. A grafitban található hatszöges, szénatomokból álló grafénsíkok közé a lítiumionok úgy képesek belépni, hogy közben ezek szénatomjai között a kovalens kötések nem bomlanak meg, csupán a grafénsíkok közötti távolság nő meg. A lítiumionok belépéséhez szükséges töltéskompenzációhoz elektronfelvétel szükséges. A felvett elektronok a grafénsíkok egészén delokalizálódnak – csakúgy, mint a fémekben atomosan oldott hidrogén esetén a hidrogénatom elektronja a fémrácsra. Az akkumulátor működése során a grafityszerű szénben interkalált lítiumionok kilépése történik. A szénelapú anódok működéséhez szintén szükséges egy SEI-réteg kialakulása, akárcsak a fém lítium esetén. Ez a réteg az első töltési-kisütési ciklus során alakul ki.

A lítiumionok működésének egyik jellegzetessége az, hogy a működés során az anódból (grafitszerű szén) kibocsátott lítiumionok a katódban (Li_xCoO_2) nyelődnek el. Így a cella működése során a két elektród közötti teret kitöltő közegben nincs összetétel-változás.

Nem véletlen, hogy az interkalációs elven működő első sikeres akkumulátor lítiumionok transzportjára épültek. A fémionok közül a lítiumion a legkisebb méretű, így beépülése az elérhető legkisebb térfogatváltozással jár. A felfedezés óta a kutatás számos területen folyik. A kutatás egyaránt kiterjed a kedvezőbb interkalációs gazdaanyagok új fajtáinak kifejlesztésére, a szenet tartalmazó fázis interkaláció szempontjából kedvezőbb kialakítására és az elektrolitoldatok ellenállóbb komponenseinek szintézisére. A lítiumionok példája alapján azonban ma már a kísérletek kiterjednek más ionokat interkalálni képes szilárd fázisok kialakítására is. Legfontosabbak ezek között a nátriumion felvételére képes anyagok, tekintettel a nátrium előfordulására. Mivel nagyobb ion esetén a gazdafázis térfogatváltozása mindig nagyobb, az elektródban ébredő mechanikai feszültség a töltési-kisütési ciklusban ugyancsak nő. Ez szükségessé teszi olyan nanofázisú anyagok alkalmazását, amelyekben a feszültség nem jár az elektroaktív anyag részecskéinek esetleges szétüledésével, azaz nem degradálódik a töltési-kisütési ciklusok során.

A DÍJAZOTTAK SZEREPE A FELFEDEZÉSEKBE ÉS A FELFEDEZÉSEK SZEREPE A DÍJAZOTTAK ÉLETPÁLYÁJÁBAN

M. Stanley Whittingham (szül. 1941) tanulmányait Oxfordban végezte. Az 1970-es években az Exxon cég kutató munkatársaként publikált, ma a Binghamton University (New York, USA) professzora. Életpályáját végigkísérte a szilárd fázisokban végbemenő vezetési jelenségek és iontranszport-folyamatok vizsgálata. A lítiumion-akkumulátorok anyagtudományi kutatásai kapcsán a mai napig intenzíven publikál.

John B. Goodenough 1922-ben született, így az idei Nobel-díj odaítélésével ő lett a díj legidősebb kitüntetettje. Doktori fokozatát a Chicagói Egyetemen szerezte 1952-ben. Ezt követően a Massachusetts Institute of Technology munkatársa volt. A díj szempontjából kulcsfontosságú felfedezését az Oxfordi Egyetem professzoraként tette, ahol a felfedezés idején a Szeretlen Kémiai Tanszék vezetője (arra utaló adat nem merült fel, hogy dolgozott-e együtt a szintén itt végzett Whittinghammal). 1986 óta a University of Texas at Austin (Texas, USA) professzora. Ma munkái az elektrokémiai energiatárolás és -termelés változatos területeit ölelik fel, messze túlmutatva a lítiumion-akkumulátorokon.

Josino Akira (szül. 1941) 1972-ben végzett a Kiotói Egyetemen. Ezt követően az Asahi Kasei Corp. cégnél és leányvállalatainál töltött be különféle tisztségeket, és a cégnek máig tiszteleti munkatársa. Karrierje nem követi a szokásos akadémiai pályáivet abban az értelemben, hogy a PhD-fokozatot csak sok évvel az egyetem elvégzése után szerezte meg, 2005-ben, miközben már cége vezető munkatársa volt. Az ipari fejlesztői tevékenység miatt tudományos folyóiratokban alig publikált. 2017-től a Meidzso Egyetem professzora.

TOVÁBBI MEGJEGYZÉSEK A DÍJ ODAÍTÉLÉSÉRŐL

A makroszkopikus szilárd anyagokkal kapcsolatos és kémiai Nobel-díjjal jutalmazott felfedezések az utóbbi évtizedekben viszonylag ritkák, mivel molekuláris szintű folyamatok leírása és bonyolult biológiai egységek részrendszerei molekuláris szintű működésének tisztázása adja a díjak legtöbbször alapjául szolgáló felfedezést. Korábbi hasonló jellegű és Nobel-díjjal elismert eredmények közül a kvázikristályok felfedezését (Daniel Shechtman, 2011) és az elektromosan vezető polimerek felfedezését (Alan Heeger, Alan MacDiarmid és Sirakava Hideki [Hideki Shirakawa], 2000) említhetjük. Noha a 2019-es kémiai Nobel-díj egy ízig-vérig elektrokémiai természetű rendszer fejlesztéséért járt, az elektrokémia mint tudományág nemigen került említésre a méltatásokban (igaz, elektrokémiai metodikai fejlesztés valóban nem állt a felfedezések mögött). Tisztán elektrokémiai kísérleti módszerekhez kapcsolódó fejlesztésért legutóbb 1959-ben adtak

Nobel-díjat (Jaroslav Heyrovský, a polarográfia kidolgozásáért), míg az 1992-es díj az elektronátadással járó kémiai reakciók elméletének kidolgozásáért ugyancsak számos elektrokémiai vonatkozással bír (Rudolph Marcus).

Érdekes a díj odaítélésének időzítése is. Nem szokatlan, hogy egy jelenség vagy anyag felfedezését és a Nobel-díj odaítélését évtizedek választják el. Így történt ez a fizikai Nobel-díjakkal számos esetben. Például: az óriás mágneses ellenállás felfedezése (díjazás 2007-ben kb. 17 évvel a felfedezés után), a kék fényt kibocsátó dióda feltalálása (2014-es díj, kb. 20 évvel a feltalálás után), valamint az optikai csipesz kifejlesztése kapcsán (a díj 2018-as, de a felfedezőmunka 1970-ig nyúlik vissza. Minden esetben tetten érhető, hogy a felfedezés tovaggyűrűző hatása és annak kiterjedtsége szempont volt a díjazásban.

Így van ez esetünkben is, noha a hivatalos indoklás kissé megtévesztő. Egyértelműen helyes megállapítása a díj indoklásának, hogy a hordozható eszközök és a drótnélküli adatátvitel megvalósítása a hordozható eszközökben a lítiumion-akkumulátorok nélkül ma elképzelhetetlen lenne. Ugyanakkor a fosszilis tüzelőanyagoktól mentes világhoz való hozzájárulás egyelőre legalábbis kérdéses. A hordozható eszközök ugyanis csupán a *felhasználás helyén* biztosítják a károsanyag-emissziótól mentes működést, miközben az energiafelhasználást összességében növelik. A környezetvédelmi érdek ott érvényesíthető, hogy milyen forrásból tudjuk biztosítani a töltéshez a hálózatból vett energiát – ennek azonban a felfedezéshez magához édeskevés köze van.

Ugyancsak a díjazás időzítésének érdekessége, hogy a lítiumion-akkumulátorok elektromos járművekben való elterjedése nagy ugráson ment át az elmúlt években. A 2010-es évek elejéig egyöntetűen a kisebb elektromos fogyasztási cikkekben való felhasználás dominált, ahol a lítiumion akkumulátorok 3,5 V feletti feszültsége egycellás megvalósítást tett lehetővé a félvezető alkatrészek vezérléséhez. Napjainkban az elektromos járművekben való felhasználás – ahol sokcellás elrendezés szükséges – már megközelíti az eladási érték 50%-át. A közelmúltban pedig megjelent a háztartási tartalék elektromos energiatárolók első olyan kereskedelmi változata, ami a lítiumion technológiára épül. Ez döntően a megújuló, de kiszámíthatatlan periódusokban rendelkezésre álló energiaforrások igény szerinti felhasználásának lehetőségét teremti meg. Ez pedig már valóban a fosszilis energiahordozók kiküszöbölésének irányába mutat.