

NOBELOVSKÉ LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE

LUKÁŠ PAVLOVEC A JAN ŽITKA

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovské-
ho nám. 2, 162 06 Praha 6
pavlovec@imc.cas.cz

Klíčová slova: lithium-iontová baterie, elektroda,
elektrolyt, historie

S názvem baterie se setkal každý, málokoho však napadne souvislost se stejným názvem pro vojenský útvar. Benjamin Franklin použil tento pojem poprvé v roce 1749 pro označení série kondenzátorů, kdy tyto objekty pracují společně¹. Označení se poté ujalo i pro elektrochemické cely, kde princip je podobný. Předpokládáme, že ještě méně lidí by tipovalo, že základy první baterie se datují již okolo roku 200 př. n. l., u tzv. baterie z Bagdádu. Poblíž dnešního hlavního města Iráku nalezený měděný válec s železnou tyčí, uprostřed izolovanou asfaltem a zvenku keramickým obalem, mohl sloužit jako zdroj elektrické energie nebo pro pozlacení předmětů, popř. léčbu elektrošoky. Prokazatelné jsou však až pokusy Luigiho Galvaniho v roce 1780, kdy při zkoumání živočišné elektřiny na žabích stehýnkách nevědomky vytvořil elektrický článek z měděných a železných drátků. První funkční baterii, tj. elektrochemickou celu, kterou nelze nabíjet (laicky se však termín používá jako synonymum i pro akumulátor, viz níže), sestávající ze sériového zapojení plíšků stříbra a zinku oddělených lepenkou napuštěnou kyselinou jako elektrolytem, případně za použití mědi a cínu, ukázal světu Alessandro Volta v roce 1792. Na první akumulátor (elektrochemickou celu, kterou lze vratně nabíjet a vybíjet) si lidstvo muselo počkat ještě dalších deset let. Johann W. Ritter sestavil akumulátor z měděných elektrod proložených lepenkou nasáklou v kyselině a pro redoxní reakci článku byl využit vzdušný kyslík. Tento akumulátor dokáže vyvinout napětí v jednotkách kV, dodává však velmi malý proud. Dalším zdokonalováním baterií/akumulátorů vznikly cely, které používáme ještě dnes: olovený akumulátor vyvinul Gaston Planté v roce 1859 a (nyní již zakázaný) nikl-kadmiový akumulátor pak Waldemar Jungner v roce 1899.

Ačkoliv elektrickou energii v chemické podobě umíme skladovat a následně použít již více než 100 let, to, za co dostali v říjnu 2019 J. B. Goodenough, S. Whittingham a A. Yoshino Nobelovu cenu, je vývoj lithium-iontových baterií/akumulátorů, které měly zásadní dopad na celou společnost. Jejich výhodou je použití interkalačních materiálů elektrod, kde se ionty lithia při cyklování vmezeřují do struktury elektrody. Tento vývojový skok umožnil nahrazení kovového lithia jako anody, neboť se v praxi uká-

zalo, že baterie s kovovým lithiem jsou extrémně nebezpečné kvůli častým zahořením a výbuchům. Ačkoliv lithium-iontové akumulátory také trpí problémy s hořlavostí, jejich bezpečnost je o mnoho vyšší. V roce 1991 společnost Sony uvedla na trh lithium-iontový akumulátor, který změnil naše životy². Díky malé hmotnosti lithia a velkému elektrochemickému potenciálu (jeden článek cely Li-ion má nominálně 3,7 V oproti jednomu těžkému olovenému článku s potenciálem 2 V) skrývá takový akumulátor spoustu energie. Lithium-iontový akumulátor v podstatě vytlačil nikl-kadmiový (v roce 2013 EU zakázala používání kadmia pro bezšňůrová zařízení) a nikl-metalhydridový akumulátor. Důvodů je hned několik: nízká energetická hustota těchto akumulátorů, toxicita kadmia a problémy s tzv. paměťovým efektem. Navíc lithium-iontový akumulátor vydrží tisíce cyklů a poskytuje i vysoké vybíjecí proudy. To vedlo k rozvoji běžně dostupných elektronických zařízení od mobilů, notebooků a aku nářadí, přes malé a výkonné drony, až po plnou elektrifikaci automobilů.

Rozšířený, ale mylný názor je, že limitující pro výrobu lithium-iontového akumulátoru je nedostatek lithia, ale pravým omezujícím faktorem je kobalt, obsažený v katodovém materiálu. Dostatek lithia podtrhuje fakt, že před lithium-iontovými akumulátory se lithium hromadilo v hlušínách po těžbě cínu a jeho praktické využití se omezovalo v podstatě na několik málo oblastí. Velké množství lithia (24 % celkové spotřeby) se spotřebovávalo ve formě uhličitanu lithného (Li_2CO_3) v keramickém průmyslu pro snižování bodu tání, úpravu viskozity a součinitele tepelné roztažnosti pro sklokeramické varné desky. Uhličitan lithný a oxid lithný (Li_2O) jsou důležitou složkou transparentních glazur pro redukční výpal keramiky. Významné je využití uhličitanu lithného ke snižování teploty taveniny při elektrolytické výrobě hliníku. Stearan lithný se používá k úpravě viskozity maziv a olejů – lithná mýdla. Další 13 % světové spotřeby donedávna představovaly katalyzátory na bázi lithia pro výrobu kaučuku a plastů. Lithium bylo používáno i v organické syntéze a jako farmaceutikum pro léčbu bipolární poruchy. Tyto poměry se v několika posledních letech výrazně změnily ve prospěch lithium-iontových baterií.

Výzkum a vývoj lithium-iontových akumulátorů se však nezastavil. Pro zvýšení kapacity i cyklovatelnosti je třeba přicházet s novými typy katodových a anodových materiálů. Například běžně používaný katodový materiál na bázi směsného oxidu kobaltu a lithia (LCO) s vrstvenou strukturou lze nahradit spinelovým typem, kde je drahý a jedovatý kobalt nahrazen levným manganem (LMO); problémem tohoto typu katody je však nižší životnost. Existují i směsné struktury na bázi niklu, manganu a kobaltu (NMC). Fosforečnan železato-lithný (LFP) se strukturou olivínu je materiál s vysokou kapacitou, u kterého dochází k velmi pozvolnému poklesu kapacity v závislosti

na čase, jeho nevýhodou je však menší vodivost. Stejně tak anoda, která je dnes téměř výhradně tvořena grafitem, je experimentálně nahrazována směsnými materiály grafitu např. s křemíkem nebo přímo čistým křemíkem. Dále jsou testovány i slitiny s hořčíkem, hliníkem či titanem. V případě křemíku se teoretická kapacita zvýší více než desetkrát oproti grafitu, tato vlastnost je však vykoupena tím, že během cyklování tento materiál zvětší svůj objem až o 300 %, což má za následek popraskání a rozpad elektrody. Vývoj probíhá i v oblasti elektrolytů, kdy nyní používané toxické karbonáty s rozpuštěnou lithnou solí lze nahradit iontovými kapalinami, popř. se zkouší nový koncept tzv. „solid state battery“, kdy je kapalný hořlavý elektrolyt nahrazen membránou, která dokáže vodit lithné ionty. Překonání výše zmíněných překážek a zvládnutí nových níže zmíněných technologií může znamenat další skok v kapacitě, vybíjecích a nabíjecích proudech, spolu s životností a bezpečností takových akumulátorů, kde zásadní problém představuje použití hořlavých karbonátů v elektrolytu.

Vývoj je natolik rychlý, že původní měrná kapacita baterie se od roku 1991 víc než ztrojnásobila, její cena klesla více než dvacetkrát a stále klesá. To byl nejspíš i důvod pro výstavbu bateriových úložišť v řádu desítek až stovek megawattodin vybudovaných v Číně, Austrálii i v Evropě, sloužící jako záložní zdroj při výpadku elektřiny nebo pro vyrovnávání výkonových špiček. Zde je vhodné zmínit, že pro stacionární aplikace (kde nehraje takovou roli váha a velikost) jsou alternativou i průtočné vanadiové baterie, fungující na principu přechodu mezi čtyřmi možnými oxidačními stavy vanadu. Tyto baterie mají dlouhou životnost a minimální pokles kapacity v průběhu let. Nevýhodou jsou velké zásobníky elektrolytů s koncentrovanou kyselinou sírovou a nutnost oběhových čerpadel. Jediné, co nám zbývá, je nechat se překvapit, jaká technologie převezme pomyslné žezlo – zda to budou baterie na bázi lithium-síra, lithium-kyslík nebo nově se rozvíjející baterie na bázi sodíku či hliníku.

Tato práce vznikla za podpory MŠMT v rámci Národního programu udržitelnosti I, projekt LO1507 POLYMAT.

LITERATURA

1. Nentwich M., Störr B., Hanzig J., v knize: *Electrochemical Storage Materials: From Crystallography to Manufacturing Technology* (Meyer D. C., Leisegang T., Zschornak M., Stocker H., ed.), kapitola 3, str. 41. Walter de Gruyter, Berlin 2019.
2. Pavlovec L., Žitka J., Pientka Z.: *Chem. Listy* 112, 508 (2018).

L. Pavlovec and J. Žitka (*Institute of Macromolecular Chemistry of the Academy of the Czech Republic, Prague*): **Nobel Prize for Lithium-Ion Batteries**

Lithium-ion batteries changed our ordinary world. Compact and powerfull devices as notebooks, cellphones, electric cars and all smart gadgets could not be feasible without research of J. B. Goodenough, S. Whittingham and A. Yoshino, awarded by Nobel price in October 2019. This article is about brief history and progress of batteries including future trends.

Keywords: lithium-ion batteries, electrode, electrolyte, history

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (project LO1507 POLYMAT).