

ІСТОРІЯ ВІНАХОДУ, ЕВОЛЮЦІЯ ТА ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ЛІТІЄВИХ БАТАРЕЙ

С. М. ГЕРУК к.т.н., доц., с.н.с.

Житомирський агротехнічний фаховий коледж, м. Житомир

E-mail: mega_sgeruk@ukr.net

Літій-іонні акумулятори стали невід'ємною частиною сучасного життя, живлячи все від смартфонів і ноутбуків до електромобілів і сонячних систем. І навіть дома, слухаючи музику чи новини і погоду, ми використовуємо гаджети. А їхнє функціонування неможливе без автономних джерел живлення. Ця історія налічує більше двох століть, розкриває еволюцію літій-іонних акумуляторів, від їх початку до ключової ролі, яку вони відіграють сьогодні у нашому повсякденному житті[7].

ІСТОРІЯ ВІНАХОДУ

Вперше літій (в мінералі петаліті) відкрив шведський хімік і мінералог Юхан Август Арфведсон ще в 1817 році, коли працював у лабораторії Й.Я. Берцеліуса в Стокгольмському університеті, де вивчав методи хімічного аналізу мінералів і описав його численні солі та інші сполуки.. З 1819 року він працював у Королівській хімічній лабораторії у Стокгольмі, а з 1821- член

Королівської академії наук. Проте минуло більше століття, перш ніж вчені почали усвідомлювати потенціал літію, як ключового елемента для батарей.

Між першою спробою видобути електрику хімічним способом та створенням літій-іонних акумуляторів пройшло, можливо, два тисячоліття. Існує непідтверджений здогад, що першим рукотворним гальванічним елементом в історії людства була «багдадська батареяка», знайдена в 1936 поблизу Багдада археологом Вільгельмом Кенігом. Знахідка, датована II-IV століттям до н. е., являє собою глиняний посуд, в якому знаходяться мідний циліндр і залізний стрижень, простір між якими міг заповнюватися «електролітом» - кислотою або лугом. Сучасна реконструкція знахідки показала, що при заповненні посуду лимонним соком можна досягти напруги до 0,4 вольт [8].

Уперше про можливість створення паливних елементів повідомив у 1839 р. англійський аматор у галузі фізико-хімії, товариш Майкла Фарадея Вільям Гроув [3]. Спостерігаючи процес електролізу води в розчинах сірчаної кислоти, він виявив, що після відключення зовнішнього струму в електролітичній комірці генерується постійний струм. Однак ці висновки В. Гроува тоді не знайшли обґрунтування у подальших дослідженнях. Свій електрохімічний пристрій він, за пропозицією М. Фарадея, назвав «газовою батареєю». Назву «паливний елемент» цей пристрій одержав лише через 50 років, завдяки Людвігу Монду.

Не вдалося реалізувати й ідею знаного фізико-хіміка Вільгельма Оствальда (1894 р.) щодо генерації електричної енергії у паливному елементі з вугілля, а також винайдений російським ученим Павлом Яблочковим (1887 р.) воднево-кисневий паливний елемент, результати інших досліджень і численних винаходів.

Взимку 1973 р. керівники компанії викликали Вітінгема, щоб той виступив у головному офісі в Нью-Йорку перед членами ради директорів Еххон. «Я прийшов туди і пояснив усе хвилини за 5, максимум 10 – розповідав Уїтінгем у січні 2020 р. – А через тиждень вони відповіли, що хочуть інвестувати в це».

Батарея Вітінгема, перша батарея на основі інтеркаляції літію, була розроблена у компанії Еххон в 1972 р. з використанням дисульфиду титану як катода і металевого літію як анода. Ще в 1970-х роках британець Стенлі Вітінгем (Stanley Whittingham), який працював у паливно-енергетичній компанії Еххон, при створенні літієвої батареї, що перезаряджається, використовував анод з сульфиду титану і літієвий катод. Перша літієва батарея, що перезаряджається, демонструвала допустимі показники за струмом і напругою, але періодично вибухала. Крім цього, титан завжди був дуже дорогим, а в 1970-ті ціна дисульфиду титану становила близько \$1000 за кілограм (еквівалент \$5000 в наш час). Не говорячи вже про те, що металевий літій на повітрі горить. Тому Еххон згорнули проект Вітінгема.

У 1976 р. Джон Гуденаф прийшов до Оксфордського університету, де очолив розробку першого літієвого акумулятора з катодом із оксиду кобальту.

Гуденаф був знайомий з роботами Віттінгема, тому що Віттінгем отримав докторський ступінь в Оксфорді. Але прочитавши 1978 р. опубліковану Віттингемом статтю «Хімія інтеркаляційних з'єднань», Гуденаф остаточно переконався, що майбутнє за літєвими акумуляторами. (Гуденаф помер 25 червня 2023 р. у віці 100 років). У 1978 році Коїті Мідзусіма (Koichi Mizushima), який захистив докторську дисертацію з фізики, займався дослідницькою роботою в Токійському університеті, коли з Оксфорда йому прийшло запрошення приєднатися до групи Джона Гуденафа (John Goodenough), яка займався пошуком нових матеріалів для батарейних анодів. Це був дуже перспективний проект, оскільки потенціал літєвих джерел живлення вже був відомий, але приборкати примхливий метал до ладу ніяк не вдавалося — недавні експерименти Віттінгема показували, що до початку серійного виробництва бажаних літій-іонних батарей ще далеко.

Тим не менш, Гуденаф був упевнений у правильності формули свого акумулятора і не здавався. Він звернувся до Atomic Energy Research Establishment (AERE), урядової лабораторії в Харуеллі. Лабораторія погодилася сплатити патент, але лише за умови, що 59-річний учений відмовиться від своїх прав. Гуденаф підкорився. Лабораторія запатентувала батарею 1981 р., а вчений залишився без копійки прибутку від своєї розробки.

В експериментальних акумуляторах використовувалися літєвий катод та сульфідний анод. Перевага сульфідів над іншими матеріалами в анодах задало Мідзусімі та його колегам напрямок для пошуків. Вчені замовили у свою лабораторію піч для виробництва сульфідів прямо на місці, щоб швидше експериментувати з різними сполуками. Робота з піччю закінчилася не дуже добре: одного дня вона вибухнула і викликала пожежу. Інцидент змусив команду дослідників переглянути свої плани: можливо, сульфіди, незважаючи на їхню ефективність, були не найкращим вибором. Вчені змістили свою увагу у бік оксидів, синтезувати які було набагато безпечніше.

Мідзусіма виявив, що оксид літій-кобальту демонструє найкращі результати. Кобальт підходив краще за інших ще й тому, що відповідає всім вимогам з безпеки і до того ж підвищує напругу елемента до 4 вольт.

Застосування кобальту стало найважливішим, але не останнім кроком у створенні літій-іонних акумуляторів. Впоравшись з однією проблемою, вчені зіткнулися з іншою: щільність струму виявилася занадто малою, щоб використання літій-іонних елементів було економічно виправданим. І команда, яка зробила один прорив, зробила і другий: при зменшенні товщини електродів до 100 мікрон вдалося підвищити силу струму до рівня інших типів акумуляторів, при цьому з подвоєною напругою та ємністю.

Проте минуло ще 11 років, перш ніж у продаж надійшов перший літій-іонний акумулятор: дослідники підвищували безпеку батарей, підвищували напругу, експериментували з різними матеріалами катода.



Зліва направо: лауреати Нобелівської премії з хімії 2019 року Акіра Йошіно, Джон Гуденаф та Стенлі Уїттінгем. У свої 97 років Гуденаф став найстаршим лауреатом в історії Нобелівських премій.

У 2019 лауреатами Нобелівської премії з хімії стали Джон Гуденаф, Стенлі Уїттінгем та Акіра Йошіно, які винайшли літій-іонні акумулятори. Вклад вчених справді вагомий, адже саме цей тип АКБ вважають найпопулярнішим у світі та використовують при створенні гаджетів, електрокарів та багатьох інших приладів.

КОМЕРЦІЙНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Комерційний зразок був розроблений Sony та японським хімічним гігантом Asahi Kasei. Ним стала батарея для аматорської плівкової відеокамери Sony CCD-TR1. Вона витримувала 1000 циклів зарядки, а залишкова ємність після такого зносу була вчетверо вищою, ніж у нікель-кадмієвого акумулятора аналогічного типу.

У 1980 році марокканський вчений Рашид Язамі (Rachid Yazami) виявив, що графіт чудово справляється з роллю катода, причому він абсолютно пожежобезпечний. Ось тільки існуючі на той час органічні електроліти швидко розкладалися при дотику до графіту, тому Язамі замінив їх твердим електролітом. Графітовий катод Язамі був натхненний відкриттям провідності полімерів професором Хідекі Сіракавай (Hideki Shirakawa), за що той отримав Нобелівську премію з хімії. А графітовий катод Язамі досі використовується у більшості літій-іонних батарей.

ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИКУ

У 2017 році 94-річний Гуденаф заявив, що разом із вченими Техаського університету розробив новий тип твердотілих акумуляторів, які можуть зберігати в 5-10 разів більше енергії, ніж колишні літій-іонні. Для цього електроди були виготовлені з чистого літію та натрію. Обіцяна низька ціна. Але конкретики та прогнозів про початок масового виробництва немає досі. Враховуючи довгий шлях між відкриттям групи Гуденафа та початком

серійного виробництва літій-іонних батарей, реальні зразки можна чекати років через 8-10.

Коїті Мідзусіма продовжує дослідницьку роботу у Toshiba Research Consulting Corporation. «Озираючись назад, я дивуюсь тому, що ніхто до нас не здогадався використати на аноді такий простий матеріал, як оксид літій-кобальту. До того моменту було випробувано безліч інших оксидів, тому, ймовірно, якби не ми, то протягом кількох місяців хтось інший зробив це відкриття», — вважає він.

Однією з причин, чому виробники електрокарів перейнялися зменшенням частки кобальту в акумуляторах автомобілів є його різке здороження до \$95500 за тону. Наприклад, Tesla зменшила масу дефіцитного металу з 11 до 4,5 кг на одну машину, а в майбутньому планує знайти ефективні склади без кобальту взагалі. Аномально високо піднята ціна на кобальт до 2019 року опустилася до значень 2015 року, але розробники батарей активізували роботу з відмови або зниження частки кобальту.

Наступною важливою ланкою в історії літєвих акумуляторів став Акір Йошино, 34-річний хімік з японської компанії Asahi Chemical. Йошино мав власну технологію: він досліджував можливість використання в акумуляторах пластикового анода з електропровідного поліацетилену і ніяк не міг знайти відповідний катод. У своїй автобіографії «Літій-іонні акумулятори відчиняють двері в майбутнє. Приховані історії винахідника» Йошино згадував: коли він наводив лад на столі в останній день 1982 р., то натрапив на забуту ним технічну статтю 1980 р. У статті описувався катод із оксиду літію-кобальту. Можливо, він підійде до його пластикового анода?

Йошино разом із невеликою групою колег поєднали катод Гуденафа із пластиковим анодом. Вони також спробували поєднання з іншими анодами, в основному з різних типів вуглецю. Зрештою зупинилися на вуглецевому аноді, зробленому з нафтового коксу.

Батарея Йошино, розроблена в компанії Asahi Chemical наприкінці 1980-х, поєднувала катод Гуденафа з анодом із нафтового коксу.

Нафтовий кокс виявився серйозним кроком уперед. Уїттінгем і Гуденаф використовували аноди з металевого літію, який був летючим і навіть небезпечним. Перейшовши на вуглець, Йошино разом із колегами створили набагато безпечніший акумулятор.

Коли фірма Asahi Chemical відмовилась від подальших розробок, тоді за справу взявся керівник дослідницького відділу Asahi Chemical Ісао Курібаясі, який брав участь у створенні батареї. У своїй книзі "A Nameless Battery with Untold Stories" Курібаясі описує, як разом із колегою вони шукали в США консультантів, які могли б допомогти з виробництвом батареї. Їм порекомендували компанію Battery Engineering – крихітну фірму, яка розташовувалась у переобладнаному гаражі для вантажівок у районі Гайд-парку у Бостоні. Компанією керувала невелика група вчених. Фірма спеціалізувалась на створенні незвичайних акумуляторів. Вони виробляли різні батареї для винищувачів, ракетних шахт і бурових установок.

Нікола Марінчич із компанії Battery Engineering у Бостоні, який працював над перетворенням прототипу Asahi Chemical на передсерійні батареї, виготовив 200 батарей розміру С.

Однак навіть маючи на руках робочі батареї, Курібаясі все одно зустрів опір з боку директорів Asahi Chemical, які, як і раніше, побоювалися залазити до невідомого бізнесу.

У Sony він сподівався лише «підтвердити правильність нової акумуляторної технології», однак Sony зробила більше, ніж просто підтвердила. На цей час, згідно з корпоративною історією, компанія розглядала можливість розробки власного літійового акумулятора. Побачивши батарею Asahi, у компанії відразу усвідомили її величезну цінність.

Джон Гуденаф та його співавтор Коїчі Мізушима переконали Atomic Energy Research Establishment профінансувати витрати на патентування їхнього літій-кобальтового акумулятора, але для цього їм довелося відмовитися від фінансових прав на нього.

Залишалося зробити останній крок. У 1989 р. один із керівників Sony зателефонував до Atomic Energy Research Establishment у Харуеллі (Англія). Він запитав про один з патентів лабораторії, який вісім років припадав пилком без діла, - про катод Гуденафа. Він сказав, що Sony зацікавлена у ліцензуванні цієї технології.

На щастя Sony Курібаясі з Asahi Chemical прийшов саме до них, що призвело до успіху. Sony продала десятки мільйонів елементів, а потім видала субліцензію на патент AERE більш як двом десяткам інших азіатських виробників акумуляторів, які заробили на цьому мільярди. (У 2016 році Sony продала свій акумуляторний бізнес компанії Murata Manufacturing за 17,5 млрд ієн, що сьогодні становить приблизно \$126 млн).

Жоден з первісних авторів – Уїттінгем, Гуденаф та Йошино – не отримали частки від цих прибутків.

Літій-іонні акумулятори пройшли кілька етапів доробок та удосконалень, і на сьогодні вони є одними з найнадійніших, найбезпечніших і наймісткіших батарей. Звичайно, як і для будь-яких пристроїв, для них передбачені певні правила експлуатації, які допомагають зберегти та продовжити життя акумулятора. При дотриманні цих правил батарея прослужить дуже довго, проте досі існують міфи та помилки щодо працездатності та безпеки літій-іонних акумуляторів.

На сьогоднішній день літій-іонні батареї різних типів – це найкращі акумулятори для більшості споживачів. Ємні, потужні, компактні та недорогі, вони все ж таки мають серйозні недоліки, що обмежують область використання.

Пожежонебезпека. Для нормальної роботи літій-іонного акумулятора обов'язково потрібен контролер живлення, що запобігає перезаряду та перегріву. В іншому випадку батарея перетворюється на пожежонебезпечну річ, що норозить роздуватися і вибухнути на жарі або при заряді від неякісного

адаптера. Вибухонебезпека – мабуть, головний недолік літій-іонних акумуляторів.

Старіння. Літій-іонні батареї схильні до старіння, навіть якщо їх не використовувати. Тому куплений як колекційний нерозпакований смартфон 10-річної давності, наприклад, найперший iPhone, триматиме заряд значно менше через те саме старіння батареї. До речі, рекомендації зберігати акумулятори зарядженими до половини ємності мають підстави — при повному заряді під час тривалого зберігання батарея набагато швидше втрачає свою максимальну ємність.

Саморозряд. Якщо NiMH-комірки втрачають 0,08-0,33% за місяць, то Li-Ion-комірки - по 2-3% на місяць. Таким чином, за рік літій-іонний акумулятор втратить третину заряду, а через три роки «сяде» до нуля. Заради справедливості скажемо, що у нікель-кадмієвих батареях ще гірше - 10% на місяць.

Чутливість до температури. Охолодження та перегрів сильно впливають на параметри такого акумулятора: +20 ° C градусів вважаються ідеальною температурою навколишнього середовища для літій-іонних батарей, якщо її зменшити до +5 ° C, то батарея віддасть на 10% енергії менше. Охолодження нижче за нуль забирає від ємності десятки відсотків і до того ж впливає на здоров'я акумулятора: якщо намагатися його зарядити, наприклад, від пауер-банку - виявиться «ефект пам'яті», а батарея безповоротно втратить ємність через утворення на аноді металевого літію.

Зараз літій-іонні батареї використовуються чи не у всіх електронних приладах: смартфонах, планшетах, смарт-годинниках, фітнес-трекерах, ноутбуках, бездротових мишах і навіть електрокарах. І вже дуже важко уявити наше повсякденне життя без цих девайсів та винаходів трьох учених, що забезпечують життєздатність цих приладів.

ВИСНОВОК

Літій-іонні батареї відіграли ключову роль у формуванні сучасного світу, забезпечивши технологічний прогрес, який ми використовуємо щодня, від мобільних пристроїв до електромобілів і сонячних систем. Їхня історія свідчить про постійні дослідження та інновації, а майбутнє обіцяє ще більший розвиток у напрямку стійких та ефективних енергетичних рішень. Літій-іонні батареї — це не просто технологічний продукт, а символ прогресу до більш екологічного та стійкого світу. Їхній подальший розвиток і надалі відіграватиме ключову роль у нашому житті, забезпечуючи енергією всі аспекти сучасної цивілізації та надихаючи на нові рішення глобальних викликів

Список використаних джерел

1. Шембель, О. М. Основні характеристики сучасних хімічних джерел струму різних електрохімічних систем : [укр.] / О. М. Шембель, В. А. Білогуров // Сучасна спеціальна техніка. — 2009. — № 2(17). — С. 66—86.

2. Li-Ion Battery with LiFePO₄ Cathode and Li₄Ti₄O₁₂ Anode for Stationary Energy Storage. Архів оригіналу за 1 жовтня 2016. Процитовано 16 вересня 2016.

3. Comparison Between Three Types of Lithium Ion Battery Cell - Cylindrical Cell, Prismatic Cell, Pouch Cell. www.linkedin.com (укр.). Процитовано 30 липня 2024. Andrea, 2010, с. 2.

4. Слюсар, В.І. (2019). Пошук джерел сили. Проблемні аспекти енергетичного менеджменту транспортних платформ – з урахуванням основних трендів та підходів наукових структур НАТО (PDF). Defense Express. - 2019, № 8 (серпень). с. 38 - 41. Архів оригіналу (PDF) за 1 серпня 2019. Процитовано 2 серпня 2019.

5. https://24tv.ua/tech/istoriya_stvorenniya_litij_ionnih_batarey_chim_troy_e_naukovtsiv_zasluzhili_nobelivsku_premiyu_z_himiyi_n1217263

6. <https://habr.com/ru/companies/ispmanager/articles/757232/>

7. <http://www.akbli.com.ua/article/154-vzryv-i-mirovoy-zagovor-istoriya-sozdaniya-litij-ionnyh-akkumulyatorov.html>

8. https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D1%96%D1%82%D1%96%D0%B9-%D1%96%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BA%D1%83%D0%BC%D1%83%D0%BB%D1%8F%D1%82%D0%BE%D1%80

9. [9.https://24tv.ua/tech/ru/istoriya_sozdaniya_litij_ionnyh_batarej_chem_tr_oe_ucheniy_zasluzhili_nobelevskuju_premiju_po_himii_n1217276](https://24tv.ua/tech/ru/istoriya_sozdaniya_litij_ionnyh_batarej_chem_tr_oe_ucheniy_zasluzhili_nobelevskuju_premiju_po_himii_n1217276)