



КИРИЛЛОВ

Святослав Олександрович — доктор хімічних наук, директор Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України

ПЕРЕЗАРЯДЖУВАНИЙ СВІТ

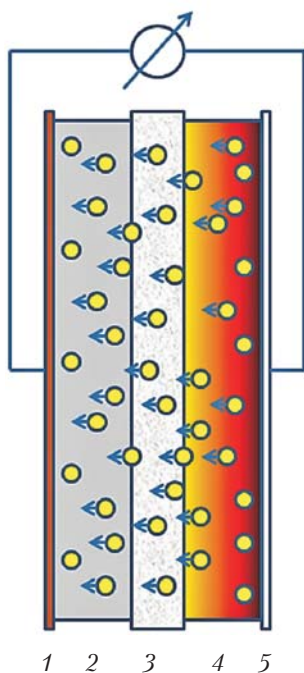
Нобелівська премія з хімії 2019 року

9 жовтня Нобелівський комітет при Королівській шведській академії наук оголосив рішення про присудження Нобелівської премії з хімії в 2019 р. трьом розробникам літій-іонних джерел струму: Джону Гуденафу (John Goodenough) і Майклу Стенлі Вітмінгему (Michael Stanley Whittingham) зі Сполучених Штатів Америки та Акірі Йошино (Akira Yoshino) з Японії. В офіційному прес-релізі Нобелівського комітету зазначено, що їхні роботи дали людству надзвичайно велику користь, заклавши належні умови для звільнення від дротової передачі енергії та викопного палива.

Вже стало традицією, що компанія Clarivate Analytics щороку публікує списки «володарів умів» — найбільш цитованих учених, деякі з яких стають нобелівськими лауреатами. І цього році серед 77 потенційних нобеліатів з хімії правильними виявилися передбачення щодо відкривачів та розробників літій-іонних джерел струму — американських професорів Джона Гуденафа та Майкла Стенлі Вітмінгема [1]. Саме вони разом з японським хіміком Акірою Йошино, якому належить першість у розробленні та впровадженні у виробництво літій-іонних батарей у 1991 р., порівну розділили між собою Нобелівську премію з хімії 2019 р.

В офіційному повідомленні Нобелівського комітету зазначено, що премію присуджено «за створення літій-іонних батарей», і наголошено, що роботи Джона Гуденафа (John Goodenough), Майкла Стенлі Вітмінгема (Michael Stanley Whittingham) та Акіри Йошино (Akira Yoshino) дали людству надзвичайно велику користь, заклавши належні умови для звільнення від дротової передачі енергії та викопного палива [2].

Дійсно, літій-іонні джерела струму (акумулятори) не потребують спалювання якоїсь речовини; принцип їх дії ґрунтується на реакціях поглинання та виділення (інтеркалювання та деінтеркалювання) іонів літію матеріалами, що слугують електродами джерела струму. Одиначна комірка літій-іонного акумулятора надзвичайно проста: вона складається з оксидного катода та графітового анода, в яких відповідні електродні матеріали нанесено на металеві струмопідводи, та із сепаратора, просоче-



Схематичне зображення однієї комірки літій-іонного джерела струму під час розрядження: 1 – мідний струмопідвод, 2 – анодний матеріал, 3 – сепаратор, просочений електролітом, 4 – катодний матеріал, 5 – алюмінієвий струмопідвод. Кругечками позначено іони літію, стрілки вказують на напрямок їх руху

ного розчином солі літію, що перешкоджає короткому замиканню електродів та забезпечує перенесення іонів літію від катода до анода при зарядженні і навпаки – при розрядженні (див. рис.). Цей зворотно-поступальний рух іонів нагадує рух крісла-гойдалки (rocking chair), тому для літій-іонних джерел струму в англійській літературі й досі вживаним є термін «rocking-chair battery». Від часу появи перших таких пристроїв сфера їх застосування не лише охопила споживчу електроніку (годинники, мобільні телефони, комп'ютери тощо), а й поширилася на електротранспорт (електромобілі) та системи накопичення енергії в електричних мережах. Більше того, літій-іонні джерела струму набагато легші та безпечніші, ніж традиційні свинцеві, лужні або метал-гідридні акумулятори.

Зрозуміло, що винесений у заголовок цієї статті досить емоційний вислів з сайту Нобелівського комітету про «перезаряджуваний світ» (They created a rechargeable world [2]) є певним перебільшенням. Розряджене літій-іонне джерело струму потребує зарядження, а

цей процес неминуче вимагатиме підключення до електромережі, яка, скоріше за все, живиться не від енергії вітру, сонця чи падаючої води, а від традиційного або ядерного палива. Проте факт звільнення споживачів від дротової залежності та досягнення їх повної автономності, хоча б на час між зарядженням і розрядженням акумулятора, заперечувати не можна. Саме в цьому, крім багатьох елегантних наукових, матеріалознавчих та інженерних знахідок, і полягає величезне значення результатів багаторічної праці Джона Гуденафа, Майкла Стенлі Вітінгема та Акіри Йошино.

Перший крок у напрямі створення літій-іонних джерел струму зробив **Майкл Стенлі Вітінгем**. Він народився у Ноттингемі (Велика Британія) 22 грудня 1941 р. Здобув освіту в Оксфордському університеті, де став бакалавром (1964), магістром (1967), а потім – доктором філософії (1968); його дисертація, виконана під керівництвом Пітера Дікенса, була присвячена вивченню ванадієвих бронз за допомогою мікротермогравіметрії. Після цього він вирушив до США, де чотири роки працював у Стенфордському університеті під керівництвом Роберта Хаггінса (Robert A. Huggins). У той час Р. Хаггінс ще не захопився контраверсійною проблемою холодних термоядерних реакцій (чим він відомий зараз), а займався дослідженнями у галузі традиційних методів перетворення енергії. Можливо, саме вони й підштовхнули майбутнього нобеліата до вивчення електрохімічних матеріалів. У будь-якому разі кілька спільних високоцитованих статей М.С. Вітінгема і Р. Хаггінса стосуються рухливості іонів натрію в β -глиноземі, високотемпературному твердому електроліті, який і тоді, і зараз визнано чи не найкращою провідною мембраною для високотемпературних паливних елементів [3].

Нарешті, в 1972 р. Майкл Стенлі Вітінгем переходить до науково-дослідного інституту відомої компанії Еххон (Exxon Research & Engineering Company) – виробника нафтодобувного обладнання і працює там упродовж 16 років. Згадуючи цей період життя, він зазначає: «Це були чудові дні американської індустрії.



Майкл Стенлі
Віттінгем
(Michael Stanley
Whittingham).

Фото: AFP/
Sebastian Gollnow

Радянські супутники створили велику проблему для США, а тому представники фінансуючих агентств бігали за нами, вмовляючи написати заявку для отримання грошей» [4]. Саме у цьому науково-дослідному інституті Майкл Стенлі Віттінгем досягає вершини своєї кар'єри. Там активно працювали з інтеркаляційними сполуками шаруватих дисульфідів, випробовуючи їх насамперед як напівпровідники. У найперших роботах на новому місці Майкл Стенлі Віттінгем вивчає інтеркалювання літію в дисульфіді [5, 6]. Проведені тестування отриманих матеріалів як катодів у парі з літійевим анодом дали йому змогу запатентувати найбільш перспективний з них — дисульфід титану [7] та заявити про створення першого у світі літійового джерела струму [8]. Саме в цей період Майкл Стенлі Віттінгем публікує свої роботи [9] (1300 посилань) та [10] (1500 посилань), які й зробили його відомим широкому науковому загалу.

Починаючи з 1988 р. наукове життя Майкла Стенлі Віттінгема пов'язане з Державним університетом Нью-Йорка в Бінгемтоні (Binghamton University), де він обіймає посаду професора хімії та матеріалознавства і продовжує роботи в галузі джерел струму. Працюючи тут, він написав свою найцитованішу статтю [11] (5000 посилань), і саме в цьому універси-

теті у відповідь на привітання з нагоди присудження йому Нобелівської премії він закликав студентів: «Щоб бути щасливими, робіть те, що вас цікавить, а не те, що приносить гроші. Будьте готові ризикувати і насолоджуйтесь усім, що ви робите» [4].

Другий крок до створення літій-іонних джерел струму зробив Джон Гуденаф. Наразі він є найстарішим нобелівським лауреатом за всю історію премії; напевно, саме це привертає пильну увагу преси до його особистості і, відповідно, дає багато відомостей про вченого.

Джон Гуденаф народився 25 липня 1922 р. в Єні (Німеччина) у професорській сім'ї; його батько був істориком релігії і викладав в одному з найпрестижніших університетів США — Єльському. Повідомляють, що в дитинстві Джон страждав на дислексію (мовний розлад), і батько, мабуть, не знаючи, що ця хвороба не має стосунку до розумових здібностей дитини (до дислектиків належали Бетховен, Моцарт, Черчіль, а в наші часи — Джон Леннон і Стів Джобс), навіть відмовився платити за навчання сина [12]. Проте Джон Гуденаф у 1943 р. усе ж став бакалавром з математики в Єлі, а після служби в армії під час Другої світової війни повернувся до навчання і здобув ступені магістра (1951) та доктора філософії (PhD) (1952) у Чиказькому університеті. Загалом протя-



Джон Гуденаф
(John Goodenough)
Photo: AP/
Alastair Grant

гом усього життя його кар'єра буде пов'язана виключно з науковими центрами найвищого рівня.

Ані спеціальність, ані початкові наукові впровадження Джона Гуденафа жодним чином не були пов'язані з його майбутнім відкриттям. Темою його дисертації була теорія відхилень від щільної упаковки в гексагональних кристалах, а науковим керівником — відомий фізик-теоретик Кларенс Зенер (Clarence M. Zener), який, між іншим, застеріг армійського ветерана Джона Гуденафа, що у 23-річному віці він вже застарий для того, щоб досягти успіхів у науці [13].

Після захисту дисертації Джон Гуденаф упродовж 24 років працював у Массачусетському технологічному інституті, де зробив значний внесок у створення оперативної пам'яті (RAM) для комп'ютерів, відкрив магнітні ефекти, пов'язані з орбітальним упорядкуванням в оксидах (правило Гуденафа–Канаморі), і написав свою першу монографію під назвою «Магнетизм та хімічний зв'язок» [14]. У 1976 р. він переїхав до Великої Британії, де очолив лабораторію неорганічної хімії в Оксфордському університеті. Відзначаючи його заслуги під час роботи в Оксфорді, Королівське хімічне товариство в 2009 р. заснувало премію імені Д. Гуденафа з хімічного матеріалознавства. З

1986 р. він — професор кафедри інженерії на машинобудівному факультеті Техаського університету в Остині [15].

Першу роботу, яка стосувалася кобальтиту літію — катодного матеріалу для літій-іонних джерел струму і яка наразі згадується в літературі понад 3000 разів, Джон Гуденаф опублікував у 1980 р., коли йому було вже 57 років [16]. Певною мірою ця робота перегукувалася з працями Майкла Стенлі Вітгінгема. Цей матеріал, кобальтит літію, Джон Гуденаф запатентував [17], і в подальшому його було комерціалізовано фірмами Sony (1991 р.), Asahi Kasei і Toshiba (1992 р.) завдяки зусиллям третього нобелівського лауреата — Акіри Йошино.

В інтерв'ю, опублікованому в 2017 р. [13], задовго до нагородження Нобелівською премією, Джон Гуденаф, наче полемізуючи з тими, хто сумнівався в його перспективах, зазначає, що деяким ученим властива пізня зрілість: «Дехто з нас — черепахи. Ми борсаємося і не розуміємо себе, коли нам 30 років. Проте черепахи мають продовжувати йти...». І дійсно, найцитованішою публікацією Джона Гуденафа, яка зібрала понад 8000 посилань, є робота 1997 р. [18] (тоді авторові було 75 років і він вже 10 років як мав би бути на пенсії [19]!). У цій роботі йдеться про ще один катодний матеріал, літій-залізо фосфат, комерціалізований



Акїра Йошино
(Akira Yoshino)
Фото: Reuters/Issei Kato

американськими й тайванськими фірмами та використовуваний, зокрема, в електромобілях Chevrolet.

Нарешті, вирішальний крок до створення літій-іонних джерел струму зробив **Акїра Йошино**. Він народився 30 січня 1948 р. в містечку Суїта поблизу Осаки. У своїх спогадах він зазначає, що одним з найбільших його дитячих вражень, яке вплинуло на вибір подальшого життєвого шляху, було знайомство з книгою Майкла Фарадея «Історія свічки» [20]. (Цікаво, що це не перше документальне свідчення про такий вплив: скажімо, славетний український мікробіолог академік М.Ф. Гамалія також згадував, що вибором природничої спеціальності він завдячує цій самій книзі [21].)

Акїра Йошино закінчив Університет Кіото, став там бакалавром (1970) та магістром з інженерії (1972), а докторську дисертацію (PhD) захистив у 2005 р. в Університеті Осаки.

Починаючи з 1972 р. вся кар'єра Акїри Йошино пов'язана з науково-технічними підрозділами японської хімічної компанії Asahi Kasei Corporation, де з 1981 р. він займався розробленням і впровадженням літій-іонних джерел струму [22]. У статті 2012 р. під назвою «Народження літій-іонної батареї» він підсумовує свій шлях до відкриття і наголошує, що джерела струму, подібні до тих, які розробив Майкл

Стенлі Вітінгем, не мали перспектив через використання в них металевого літію як анода [23]. Катодний матеріал, кобальтит літію, винайдений Джоном Гуденафом, був кращим за відкритий Вітінгемом дисульфід титану, оскільки давав можливість збільшити питому енергію батареї майже вдвічі. Отже, потрібно було знайти інший, безпечніший матеріал для створення анода.

На думку Акїри Йошино, ще одним вирішальним кроком до створення сучасних батарей стали роботи «невдахи» цих нобелівських перегонів, французько-сингапурського вченого марокканського походження Рашида Язамі (Rachid Yazami), про результати яких він уперше доповів у 1982 р., а опублікував їх у 1983 р. [24]. Йдеться про інтеркалювання літію у вуглецеві матеріали. Тому Акїра Йошино спробував використати їх як аноди і спочатку зосередився на добре відомому йому поліацетилені. Результатом кількарічних експериментів стали патенти 1985 р., в яких було запропоновано літій-іонні джерела струму майже того самого типу, які поширені зараз і містять поліацетилен та інші вуглецеві матеріали [25]. Крім того, Акїрі Йошино належить ідея застосування в таких пристроях алюмінієвих колекторів струму, використовуваних нині сепараторів, а також засобів, що запобігають перезарядженню.

Нагадаємо побіжно, що заслуги Джона Гуденафа, Рашида Язамі та Акіри Йошино як творців літій-іонних батарей було відзначено ще в 2014 р. престижною премією Дрейпера Національної інженерної академії США (Draper Prize by The National Academy of Engineering), яку в пресі іноді називають «Нобелівською премією в галузі машинобудування», причому сума грошової винагороди Дрейперівської премії лише вдвічі менша за Нобелівську [26]. Після оголошення імен цьогорічних нобелівських лауреатів з хімії Рашид Язамі одразу привітав своїх колег, що, безумовно, робить йому честь, хоча й зауважив, що розуміє, на який складний вибір між ним і Майклом Стенлі Віттінгемом був приречений Нобелівський комітет, адже кількість лауреатів не може перевищувати трьох [27].

Джон Гуденаф і продовжувач його справи Акіра Йошино й досі підтримують теплі, дружні стосунки. Практично щороку Акіра Йошино приїздить до Техасу, в одному з інтерв'ю він навіть зауважив: «Джон ставиться до мене як до сина і дуже піклується про мене» [19].

Не так багато не лише нобелівських лауреатів, а й загалом вчених та винахідників можуть похвалитися тим, що їхні роботи вже за їх життя привели до виникнення нової галузі виробництва. Цьогорічним нобеліатам пощастило. Поява літій-іонних джерел струму революціонізувала і різко мініатюризувала побутову електроніку. Так, стаціонарні телефони відходять у минуле, практично кожен з нас користується тепер мобільним телефоном, а отже, має стосунок до літій-іонних батарей.

Починаючи з 1991 р. ринок літій-іонних джерел струму стрімко зростає: у 2015–2016 рр. він сягнув 20 млрд доларів США, що в десятки разів більше, ніж у можливих «конкурентів» — суперконденсаторів (485 млн доларів США) та паливних елементів (477 млн доларів США). Кількість вироблюваних літій-іонних батарей уже вимірюється мільярдами. У 2016 р. у світі було продано 2 млрд мобільних телефонів і 350 млн портативних комп'ютерів [28]. Легкі та зручні в користуванні літій-іонні батареї надали нового імпульсу автомобільній індустрії.

Кількість легкових авто з гібридним (бензиновим та електричним) двигуном, проданих у 2016 р., становила 2 млн, а з суто електричним двигуном — 0,5 млн одиниць [28]. А ще є електричні побутові прилади (електробритви, дрилі, косарки тощо), інші, крім автомобілів, електричні транспортні засоби (велосипеди, скутери, автобуси, локомотиви), системи накопичення енергії, які використовують у вітрових і сонячних електростанціях, а також в електричних мережах, і кількість встановлених у них літій-іонних батарей дуже велика.

Індустрія літій-іонних батарей змусила хімічну промисловість переорієнтуватися на створення нових матеріалів і покликала до життя цілу низку компаній — постачальників електродних матеріалів, електролітів, сепараторів, корпусних деталей тощо. У 2015 р. у світі було спожито близько 150 тис. т катодних матеріалів, 90 тис. т анодних матеріалів (переважно графіту), 90 тис. т електролітів, 1,3 млрд м³ матеріалів для сепараторів. Запропонований Джоном Гуденафом кобальтит літїю зараз використовують переважно в батареях для побутової електроніки, у 2015 р. його збут сягав 40 тис. т. Поліпшений матеріал, у якому токсичний кобальт частково заміщено на нікель, манган і алюміній, переважно йде на виробництво батарей для електромобілів (~55 тис. т). Винайденого Джоном Гуденафом літій-залізо-фосфату виробляють близько 45 тис. т. Споживання ще одного катодного матеріалу, літій-манганової шпінелі, досягло майже 15 тис. т [28].

Кількість робіт з літій-іонних джерел струму з кожним роком збільшується. На святкуванні 25-річчя з дня появи першої комерційної літїєвої батареї зазначалося, що для задоволення постійно зростаючих потреб промисловості широким фронтом ведуться роботи зі створення нових, ще більш ефективних, дешевих і екологічно безпечних електродних матеріалів [29]. Серед них слід відзначити анодні матеріали на основі силіцію, а також збагачені на літїю і манган катодні матеріали надвисокої ємності, до відкриття яких причетний багаторічний однодумець і колега Джона Гуденафа Майкл Теке-

рей (Michael M. Thackeray) [30]. Ці матеріали, на думку експертів, можуть зробити справжню революцію у виробництві літій-іонних батарей. У прогнозі Міжнародного союзу з фундаментальної та прикладної хімії (IUPAC) серед десяти першорядних завдань для технологій найближчого майбутнього названо створення повністю твердотільних літій-іонних батарей — пристроїв, у яких замість сепаратора, просоченого електролітом, має бути використано твердоелектролітну провідну мембрану [31].

Які ж позиції посідає Україна на мапі світу в напрямі літій-іонних джерел струму? В радянські часи в Академії наук УРСР було створено потужну школу електрохіміків, очолювану академіком Юрієм Костянтиновичем Делімарським. Його учень і послідовник, директор Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР академік Олександр Володимирович Городиський, 90-річчя з дня народження якого ми відзначатимемо наступного року, дав поштовх започаткуванню робіт з батарейної тематики, залучивши до неї майбутнього члена-кореспондента НАН України Віталія Дем'яновича Присяжного. Зусиллями останнього, а також Д.А. Ткаленка, Б.М. Вороніна, Ю.В. Михайлика, С.І. Чернухіна та ін., у жорсткій конкуренції з російськими інженерами і вченими було розроблено і впроваджено унікальні літєві джерела струму для спускного апарата космічної станції «Венера», наукового обладнання бурильної голівки Кольської надглибокої свердловини, а також для військово-промислового комплексу СРСР.

У Києві був створено перший і єдиний в СРСР завод «Генератор» ВО «Октава», який повністю задовольняв потреби у літєвих джерелах струму для споживчої електроніки. Технологічний супровід виробництва і виготовлення катодних матеріалів та електролітів було забезпечено В.Д. Присяжним і його співробітниками. Зрештою, створене і очолене В.Д. Присяжним Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України було і залишається досі єдиним спеціалізованим науковим закладом подібного профілю серед усіх пострадянських держав [32].

У той самий період академік Віталій Дмитрович Походенко і майбутній академік НАН України В'ячеслав Григорович Кошечко в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР відкрили явище виникнення електрорушійної сили в ланцюгах, що містять вільні радикали [33], створили на його основі нові, нетривіальні джерела струму [34] і розробили добавки до електролітів, що дали змогу рекордно подовжити час життя літєвих елементів, які виготовлялися на заводі «Генератор».

На жаль, так сталося, що за роки незалежності Україна поступово втрачає чільне місце в галузі літій-іонних джерел струму серед пострадянських країн. Якщо за аналізом, проведеним для керівного складу УРСР у 1964–1965 рр., республіка була цілком самодостатньою і потребувала єдиної позиції імпорту — фосфатних добрив, то на сьогодні навіть у галузі джерел струму (крім свинцевих акумуляторів) країна повністю залежить від зовнішніх поставок. Згадуваний вище завод «Генератор» знищено, Луганський завод лужних акумуляторів втрачено, Запорізький алюмінієвий комбінат, здатний виробляти літій з вітчизняної сировини, зруйновано, Заваллівське родовище графіту продано іноземцям. За відсутності попиту на науково-технічні розробки з боку промисловості фахівцям галузі доводиться значною мірою працювати на перспективу і розраховувати на зацікавлених закордонних споживачів.

Так, науковці Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України зосередилися переважно на створенні матеріалів і електролітів для літій-іонних джерел струму високої та надвисокої потужності [35]. Вчені Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України плідно працюють у галузі нанокompозитних електродних матеріалів, що включають електропровідні спряжені полімери та функціональні похідні графіту, зокрема графени [36–38]. Значний внесок у дослідження вуглецевих і кремнієвих анодних матеріалів, джерел струму з електролітами на основі іонних рідин та метал-повітряних батарей зробили науковці кафедри електрохімічної енергетики Київського національного

університету технологій та дизайну (професор В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко) [39–41]. Цікаві роботи зі створення нових електролітів на основі іонних рідин ведуться в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України (член-кореспондент НАН України В.В. Шевченко) [42]. Великі перспективи для створення повністю твердотільних літій-іонних батарей мають твердоелектролітні провідні мембрани, розроблені в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України під керівництвом академіка НАН України А.Г. Білоуса [43].

Перелік потенційних нобеліатів постійно оновлюється. Іноді трапляється, що навіть роботи, які спочатку були визнані проривом світового рівня, згодом не витримують перевірки часом або науковці втрачають інтерес до цієї тематики. Так, у згаданому списку Clarivate Analytics [1] серед найцитованіших авторів-

хіміків поряд з Джоном Гуденафом і Майклом Стенлі Віттінгемом є лише лауреати 2001, 2005, 2008, 2011, 2013 і 2016 років. При цьому парадоксально, але факт: за винятком лауреатів 2008 р., з часом відсіялися всі автори-біохіміки і залишилися лише ті, чий праці присвячено суто хімічним проблемам. Отже, належність до класичної хімії та чітке технологічне спрямування дають надію, що роботам лауреатів Нобелівської премії з хімії 2019 р. судилося довге життя, що опосередковано підтверджується влучним висловом Акіри Йошино: «Літій-іонні системи ще сповнені незвіданого».

Автор висловлює щирю подяку директору Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, віце-президенту НАН України академіку НАН України В.Г. Кошечку за пропозицію написати цю статтю, дружнє обговорення рукопису та численні поради.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Researchers of Nobel class: Citation Laureates 2019. World-changing research should be seen, shared and celebrated. <https://clarivate.com/webofsciencegroup/solutions/citation-laureates/>
2. Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>
3. Whittingham M.S., Huggins R.A. Measurement of sodium ion transport in beta alumina using reversible solid electrodes. *J. Chem. Phys.* 1971. **54**: 414. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1674623>
4. Campus and Community Fete Nobel Laureate. <https://www.binghamton.edu/news/story/2098/campus-and-community-fete-nobel-laureate/?ref=homepage>
5. Whittingham M.S. The hydrated intercalation complexes of the layered disulfides. *Mater. Res. Bull.* 1974. **9**: 1681. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90162-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90162-7)
6. Whittingham M.S., Gamble Jr. F.R. The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. *Mater. Res. Bull.* 1975. **10**: 363. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90006-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90006-9)
7. Whittingham M.S. Preparation of stoichiometric titanium disulfide. 1977. US Patent 4007055.
8. Whittingham M.S. Chalcogenide battery. 1977. US Patent 4009052.
9. Whittingham M.S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*. 1976. **192**: 1126. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.192.4244.1126>
10. Whittingham M.S. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Progr. Solid State Chem.* 1978. **12**: 41. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(78\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0079-6786(78)90003-1)
11. Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.* 2004. **104**: 4271. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
12. Nobel laureate who struggled with dyslexia. https://www.tellerreport.com/news/2019-10-09---nobel-laureate-who-struggled-with-dyslexia-.Bkb2IHPO_H.html
13. To Be a Genius, Think Like a 94-Year-Old. <https://www.nytimes.com/2017/04/07/opinion/sunday/to-be-a-genius-think-like-a-94-year-old.html>
14. Goodenough J.B. Magnetism and the chemical bond. N.Y.: Interscience-Wiley, 1963. [Гуденаф Д.Б. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1966.]

15. John Goodenough. <https://www.me.utexas.edu/faculty/faculty-directory/goodenough>
16. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* 1980. **15**: 783. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4)
17. Goodenough J.B., Mizushima K., Wiseman P.J. Electrochemical cell and method of making ion conductors for said cell. 1980. Eur. Patent 0017400B1.
18. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997. **144**: 1188. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
19. UT Professor Who Pioneered Lithium-Ion Batteries Becomes Oldest Nobel Laureate. <https://www.nbcdfw.com/news/tech/UT-Professor-Who-Pioneered-Lithium-Ion-Batteries-Becomes-Oldest-Nobel-Laureate-562668231.html>
20. Book on candles that inspired Nobel chemist Yoshino sells out. <http://www.asahi.com/ajw/articles/AJ201910110041.html>
21. Николай Федорович Гамалея. http://www.gamaleya.ru/content/lib/achievement_history/gamaleya_bio/biography1.htm
22. Profile of Akira Yoshino, Dr.Eng., and Overview of His Invention of the Lithium-ion Battery. https://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/en/r_and_d/interview/yoshino/pdf/lithium-ion_battery.pdf
23. Yoshino A. The birth of the lithium-ion battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. **51**: 2. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>
24. Yazami R., Touzain Ph. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *J. Power Sources.* 1983. **9**: 365. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(83\)87040-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(83)87040-2)
25. Yoshino A., Sanechika K., Nakajima T. Secondary Battery. 1985. Japanese Patent 1989293; US Patent 4668595.
26. Charles Stark Draper Prize. https://en.wikipedia.org/wiki/Charles_Stark_Draper_Prize
27. Chemistry Nobel Goes to Lithium Battery Scientists, Omits Rachid Yazami. <https://www.morocoworldnews.com/2019/10/284390/chemistry-nobel-lithium-battery-scientists-rachid-yazami/>
28. Pillot C. The rechargeable battery market and main trends 2016–2025. 32nd Int. battery seminar and exhibition. March 20, 2017. http://cii-resource.com/cet/FBC-TUT8/Presentations/Pillot_Christophe.pdf
29. Blomgren G.E. The development and future of lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**: A5019. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
30. Thackeray M.M., Johnson C.S., Amine K., Kim J. Lithium metal oxide electrodes for lithium cells and batteries. 2004. US patents 6677082 B2, 6680143 B2.
31. Gomollón-Bel F. Ten chemical innovations that will change our world: IUPAC identifies emerging technologies in chemistry with potential to make our planet more sustainable. *Chemistry Internat.* 2019. **41**: 12. DOI: <https://doi.org/10.1515/ci-2019-0203>
32. Kirillov S.A. Our Demyanitch (to the 80th anniversary of Corresponding Member of NAS of Ukraine V.D. Prysyzhnyi). *Visn. Nac. Acad. Nauk. Ukr.* 2015. (3): 98.
[Кириллов С.А. Наш Демьяныч (к 80-летию со дня рождения члена-корреспондента НАН Украины В.Д. Присяжного). *Вісн. НАН України*. 2015. № 3. С. 98–104.]
33. Pokhodenko V.D., Koshechko V.G., Barchuk V.I. The emergence of EMF in single-electron redox reactions of stable radicals. *Theor. Exp. Chem.* 1976. **12**: 276.
[Походенко В.Д., Кошечко В.Г., Барчук В.И. Возникновение ЭДС в одноэлектронных окислительно-восстановительных реакциях стабильных радикалов. *Теор. экп. химия*. 1976. Т. 12. С. 276–278.]
34. Pokhodenko V.D., Koshechko V.G., Barchuk V.I., Isagulov K.S. Chemical power supply. 1983. US Patent 4397922.
[Походенко В.Д., Кошечко В.Г., Барчук В.И., Исагулов К.С. Химический источник тока. 1982. А.с. СССР 969131.]
35. Kirillov S.A. Electrode materials and electrolytes for high-rate electrochemical energy systems: A review. *Theor. Exp. Chem.* 2019. **55**: 73. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11237-019-09598-2>
[Кириллов С.А. Электродные материалы и электролиты для высокомоощных устройств электрохимической энергетики (обзор). *Теор. экп. химия*. 2019. Т. 55. С. 69–87.]
36. Posudievsky O.Yu., Biskulova S.A., Pokhodenko V.D. New polyaniline–MoO₃ nanocomposite as a result of direct polymer intercalation. *J. Mater. Chem.* 2002. **12**: 1446. DOI: <https://doi.org/10.1039/B107909C>
37. Posudievsky O.Yu., Kozarenko O.A., Dyadyun V.S., Jorgensen S.W., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Hybrid two- and three-component host-guest nanocomposites and method for manufacturing the same. 2009. US Patent 8148455.

38. Posudievsky O.Yu., Khazieieva O.A., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Preparation of graphene oxide by solvent-free mechanochemical oxidation of graphite. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**: 12465. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM16073K>
39. Khomenko V.G., Barsukov V.Z., Doninger J.E., Barsukov I.V. Lithium-ion batteries based on carbon–silicon–graphite composite anodes. *J. Power Sources.* 2007. **165**: 598. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.059>
40. Balducci A., Jeong S.S., Kim G.T., Passerini S., Winter M., Schmuck M., Appetecchi G.B., Marcell R., Mecerreyes D., Barsukov V., Khomenko V., Cantero I., De Meazza I., Holzapfel M., Tran N. Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project). *J. Power Sources.* 2011. **196**: 9719. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.058>
41. Khomenko V.G., Barsukov V.Z., Katashinskii A.S. The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction. *Electrochim. Acta.* 2005. **50**: 1675. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.024>
42. Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. Architecture, assembly, and emerging applications of branched functional polyelectrolytes and poly(ionic liquid)s. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. **7**: 12570. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01833>
43. Belous A.G., Kobilyanskaya S.D. Oxide lithium conducting solid electrolytes. Kyiv: Naukova Dumka, 2018. [Белоус А.Г., Кобылянская С.Д. Оксидные литийпроводящие твердые электролиты. К.: Наук. думка, 2018.]

S.A. Kirillov

Joint Department of Electrochemical Energy Systems
of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv)

RECHARGEABLE WORLD

Nobel Prize in Chemistry 2019

On October 9, the Nobel Committee at the Royal Swedish Academy of Sciences announced the decision to award the 2019 Nobel Prize in Chemistry to the three originators of lithium-ion batteries, John Goodenough and Michael Stanley Whittingham from USA and Akira Yoshino from Japan. As noted in the official press release of the Nobel Committee, their works have created the right conditions for a wireless and fossil fuel-free society and brought the greatest benefit to humankind.