

СПЕЦИФИЧНИ ОСОБЕНОСТИ, ПАРАМЕТРИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ЛИТИЕВОЙОННИ АКУМУЛАТОРНИ БАТЕРИИ

Диляна Мицева
d.mitseva@abv.bg

**Висше транспортно училище „Тодор Каблешков”
гр. София, ул. „Гео Милев” 158
РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ**

Ключови думи: Акумулаторна батерия, електромобил, източник на електрическа енергия, електродвигател, литиевойонни, литиевополимерни, графен, литий, литиево титанатна, никел-метал-хидридна, оловнокиселинни, химически източник, заряд-разряд, автономно захранване, химични реакции, електролит.

Резюме: Акумулаторната батерия е един от основните елементи на електромобила. Тя е източник на електрическа енергия, необходима за захранване на електродвигателя (електродвигателите). Темата на доклада е изцяло насочена към литиевойонни Li-ion акумулаторни батерии, както и тенденциите за развитието им.

Електрическата батерия е химически източник на ток, чиято основна специфика е обратимостта на вътрешните химични процеси. Това осигурява многократното ѝ циклично използване (чрез заряд-разряд) за съхранение на енергия и автономно захранване на различни електрически устройства и оборудване, както и за осигуряване резервни източници на енергия в транспорта, медицината, промишлеността, и други области.

В доклада, са представени основни данни за литиевойонните акумулаторни батерии и кратка история на изобретението. Разгледани са подробно с фигури и схеми устройството и принципът на действие, като са представени електрохимичната схема и химичните реакции, които описват зарядно-разрядния процес. Дадени са химичните съединения и елементи от които са съставени електролита и електродите, както и тяхното устройство. Представени са в табличен вид основните параметри за съответния акумулатор. Описани са предимствата и недостатъците му. С наличните данни може да бъде направена съпоставка между различните видове акумулаторни батерии.

Увод

Литият (Li) е метал с висок електрохимичен потенциал (3,045V) и ниска атомна маса (6,941), което дава основание за направата на акумулатор с напрежение 3V при комбиниране с подходящ положителен електрод. Интересът към литиевите акумулатори се е появил още през 70-те години на миналия век.

История на изобретението

За първи път през 1970г. от Майкъл Стенли Уитингъм създава литиеви батерии, основаващи се на способността на титаниевия дисулфид (TiS_2), както е описано в [7] или молибденовия дисулфид (MbS_2) да включва литиеви йони (Li^+), когато батерията се разрежда, и да ги извлича при зареждане. Значителен недостатък на тези батерии беше ниското напрежение от 2.3V и високата опасност от пожар поради образуването на дендрити от метален литий, затварящи електродите.

През 1991г. Акира Йошино изобрети модерната версия на литиево-йонна батерия с графитен анод и литиев кобалтичен катод и е патентована от Sony през 1991г.

В момента се провеждат изследвания за търсене на материали на базата на силиций и фосфор, които осигуряват повишен капацитет за интеркалиране на литиеви йони и замяна на литиеви йони с натриеви йони.

Нобеловата награда за химия за 2019г. беше присъдена на тримата изброени по-горе учени Джон Гудинаф, Акира Йошино и Майкъл Стенли Уитингъм за създаване на литиево-йонни батерии [5].

Устройство

Литиевойонната батерия (с популярно съкращение Li-ion) е вид акумулаторна батерия, в която между двата електрода се придвижват литиеви йони. При зареждане йоните се придвижват в посока от положителния към отрицателния електрод, а при разреждане – от отрицателния към положителния електрод [1]. Литиево-йонната батерия се състои от електроди - катоден материал от интеркалирани литиеви съединения, върху алуминиево фолио и аноден материал от литий под формата на кокс или графит обвит с медно фолио, разделени от порест сепаратор, импрегниран с електролит. Пакетът с електроди е поставен в запечатан корпус, катодите и анодите са свързани към клемите на токоприемника (фиг. 1 и 2). Корпусът понякога е оборудван с предпазен клапан, който облекчава вътрешното налягане в случай на спешни случаи или нарушаване на работните условия. Литиевойонните батерии се различават в зависимост от използвания катоден материал, които може да бъде литий-кобалтов оксид ($LiCoO_2$) или литий-ферофосфат ($LiFePO_4$) или литий-манганов оксид ($LiMnO_4$), т.нар интеркалирани литиеви съединения. Носителят на заряда в литиевойонна батерия е положително зареден литиев йон, който има способността да включва (*интеркалира*) в кристалната решетка на други материали (например графит, метални оксиди и соли). [2]. Най-новите разработки са свързани с графит с дебелина един атом наречен графен, за който е описано подробно в [8].



Фиг. 1. Устройство на литиевойонна батерия



Фиг. 1. Устройство на литиевойона батерия

Интеркалацията в химията и биохимията е обратимо включване на молекула (или молекулна група) между две други молекули (или групи) [3]. Използването на кобалтови оксиди позволява на батериите да работят при значително по-ниски температури и увеличава броя цикли на разреждане/зареждане. Разпространението на литий-желязофосфатни батерии се дължи на сравнително ниската им цена.

Принцип на действие

Трите основни функционални компонента на този вид батерия са анод, катод и електролит, за направата на които могат да се използват различни материали (фиг. 3). На отрицателните плочи литият е под формата на графит или кокс, а на положителните плочи - литий-метални оксиди. За катод, за разлика от първоначално използвания титаниев дисулфид (TiS_2), описан по-подробно в [7], сега се използват нови материали: слоеви оксиди (**литиево-кобалтов оксид $LiCoO_2$**); полианионни материали (**литиево-железен фосфат $LiFePO_4$**); или шпинел - (**литиево-манганов оксид $LiMn_2O_4$**). В зависимост от избраните материали за катод, анод и електролит напрежението, капацитетът, животът и безопасността на литиевойонните батерии могат да се изменят в широки граници.

Литиевите йони мигрират както в материала на анода, така и в материала на катода. Този процес на мигриране в посока към електрода се нарича *вмъкване*, а обратният процес, при който литиевите йони мигрират *навън* от електрода, се нарича *извличане*. При зареждане на батерията литият се извлича от положителния електрод и се вмъква в отрицателния. При разреждане се извършва противоположният процес – литият се извлича от отрицателния електрод и се вмъква в положителния.

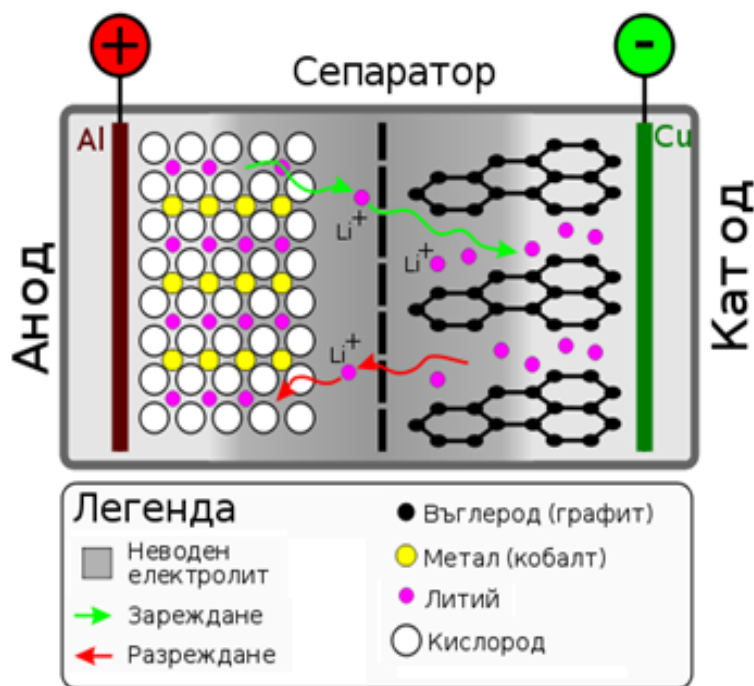
Електролитът представлява литиева сол в органичен разтворител. Използват се:

Положителен електрод:

- $LiCoO_2$
- $LiNiO_2$
- $LiNi_{1-x}Co_xO_2$
- $LiNi_{0,85}Co_{0,1}Al_{0,05}O_2$
- $LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$
- $LiMn_2O_4$ (шпинел)
- $LiFePO_4$ (Литиевожелезен фосфат за Литиево-желязофосфатен акумулатор)

Отрицателен електрод:

- Графит (за литиево вмъкване)
- Нанокристали, аморфни силициеви (за литиево вмъкване)
- SiO_2 (Силициев диоксид)
- $Li_4Ti_5O_{12}$ (Литиево-титанов оксид)



Фиг. 3. Устройство на литий – йонна акумулаторна батерия

Електролит:

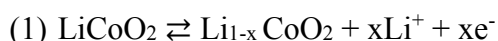
Литият много силно реагира с влагата. Това ограничава използването на течни електролити. За това по-често се използват следните съединения:

- Соли, като LiPF_6 (Литиев хексафлуорфосфат) или LiBF_4 (по-рядко) в сух разтворител (напр. етилен-карбонат, диметил-карбонат и др.)
- Полимер от Поли (винилиден флуорид) (PVDF) или Поли (винилиден флуорид-ко-хексафлуоропропен) (PVDF-HFP)
- $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}$ (Литиев нитрофосфат)

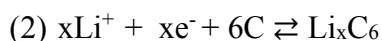
Полезна работа се извлича само когато електрони преминават през външна верига. Затова значение имат само полуреакциите. Реакциите са записани в молове, затова се използва коефициентът “ x ”.

Мол (означение mol, от латински: moles – количество, маса, изброимо множество) е единица за измерване на количество вещество в Международната система от единици (SI), една от седемте основни единици на SI.

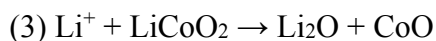
Полуреакцията за положителния електрод (катода) е:



Полуреакцията за анода е:

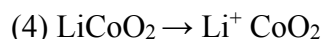


При сумарната реакция ще се получи преразредяване, което ще пренаси литиево-кобалтовия оксид. Това ще доведе до образуване на литиев оксид, чрез следната необратима реакция:



За това сумарната реакция има ограничения и се използват полуреакциите.

Презареждане до над 4,2V води до синтез на кобалт (IV) оксид, което се наблюдава чрез рентгенова дифракция.



При прегряване или презареждане литиевойонните батерии могат да претърпят топлинно претоварване и разрушаване на клетките. В крайни случаи това може да доведе до изтичане на електролита, експлозия или пожар. За да се намалят тези рискове, много литиевойонни батерии съдържат електронна схема, която се нарича BMS – Battery Management System (Система за управление на батерията). Тя съвместява редица контролиращи и защитни функции с цел безопасност, правилно функциониране и дълъг живот на батерията.

Според някои автори [12] контрола от прегряване на батерията при зареждане може да се осъществи, чрез термовизионен контрол. Благодарение на тази съвременна измервателна технология може да се определи повишената температура на конкретен елемент от батерията.

Основни параметри

Параметрите на литиевойонните батерии зависят от химичният състав на съставляващите ги компоненти и варират в следните граници:

- единично напрежение в клетката:
 - максимум: 4.2V (или 4.35 / 4.40V за високо напрежение);
 - минимум: 2,5V (или 2,8 / 3,0V за високо напрежение);
- специфична консумация на енергия 110 ... 270 Wh/kg;

- вътрешно съпротивление 4 ... 15 mΩ * Ah;
- броят цикли на зареждане-заряд до намаляване на капацитета до 80%: 600;
- време за бързо зареждане 1 час;
- саморазреждането зависи от температурата на съхранение и степента на зареждане.
- при температура от 25° С и зареждане от 100% ≈1,6% на месец;
- работен температурен диапазон: от -20°С до +60°С (оптимално +23°С);

Предимства

- най-високо съотношение енергия/маса;
- не страдат „ от ефекта на паметта“;
- много бавно губи своя заряд, когато не се използва;
- саморазреждането зависи от температурата на съхранение и степента на зареждането;
- при температура 25°С и зареждане 100% саморазрядът е около 1,6% на месец;
- напрежението на един литиев акумулатор е 3,6V, което е около три пъти по-голямо от това на NiCd или NiMH акумулатори, за които подробно е описано в [9] и [10];
- нямат опасност от повреждане при пълното им разреждане.

Недостатъци

Широко използваните литиево-йонни батерии при презареждане, неспазване на условията на зареждане или по време на механични повреди често са изключително запалими, тъй като в тях се съдържат много агресивни активни вещества. За безопасната им работа е описано по-подробно в [11].

- опасност от пожар;
- загуба на производителност по време на презареждане;
- загуба на капацитет в при ниски температури;
- поддържат висока цена заради необходимостта от допълнителни устройства (BMS), осигуряващи нормалната им работа.



Фиг. 4 Литиевойонен акумулатор

Приложение

Литиевойонните акумулаторни батерии са най-разпространените и предпочитани (фиг. 4 и 5) [4, 12]. Забелязва се нарастваща тенденция в използването им и интерес от страна на технолозите при създаването на нов продукт. Основна причина за това са множеството положителни страни на li-ion батерии, а именно, че те са леки, компактни и имат голяма енергийна плътност. Голяма част от устройствата, които се използват в бита и ежедневието, работят благодарение на Li-ion технология. Това са лаптопи, телефони, прахосмукачки, винтоверти, гайковерти, Power Bank-и, играчки, електронни цигари, фенери, челници, UPS-и, електрически велосипеди, електрически тротинетки, електроскутери, електромобили и електробуси [13].

В индустрията и здравеопазването - всякаква нова медицинска апаратура (апарати за фотополимерни пломби, дефибрилатори, кардиографи, апарати за мерене на кръвно и други), електрокари, електроцентрали. Tesla построи най-голямата литиево-йонна батерия в света, която е поместена в австралийска електроцентрала, снабдяваща с ток до 30 хиляди жилища за около час) и много други.

Голяма част от горепосочените уреди и устройства са задвижвани посредством единични елементи или акумулаторни пакети, съставени от отделни клетки. Най-често използваните Li-ion клетки са с номер 18650, което всъщност е 18mm диаметър и 65mm височина на елемента (фиг. 1 и 5) [6]. Те са най-предпочитаният вариант от много технологии при създаването на даден продукт.



Фиг. 5 Пакет литиево-йонни батерии 18650 заедно с BMS

ЛИТЕРАТУРА:

[1] https://bg.wikipedia.org/wiki/Литиево-йонна_батерия

[2] <https://ru.wikipedia.org/wiki/>

[3] <https://bg.wikipedia.org/wiki/Интеркалация>

[4] <http://batterycenter.bg/za-kakvo-se-izpolzvat-razlichnite-vidove-li-ion-baterii-18650>

[5] <https://www.mediapool.bg/sazdatelite-na-litievo-yonnite-baterii-vzeha-nobel-za-himiya-news298800.html>

[6] <http://batterycenter.bg/za-kakvo-se-izpolzvat-razlichnite-vidove-li-ion-baterii-18650>

[7] Ирена Божичкова, Мартин Златков, Мартина Томчева - „Специфични особености параметри и характеристики на литиево-титанатни акумулаторни батерии“ V-та научна конференция с международно участие „КЕИТ 2020“, Банско, 1-3.10.2020., ISSN 1312-3823 (print) Том 18, брой 3/2, 2020 г. Статия № 2021 IX-13 - IX-18; ISSN 2367-6620 (online) <https://mtc-aj.com/library/2021.pdf>

[8] Ирена Божичкова, Мартин Златков, Мартина Томчева - „Специфични особености параметри и характеристики на графенови акумулаторни батерии“ V-та научна конференция с международно участие „КЕИТ 2020“, Банско, 1-3.10.2020., ISSN 1312-3823 (print) Том 18, брой 3/2, 2020 г. Статия № 2020 IX-7 - IX-12; ISSN 2367-6620 (online) <https://mtc-aj.com/library/2020.pdf>

[9] Мартин Златков, Ирена Божичкова - „Специфични особености параметри и характеристики на никел-кадмиеви акумулаторни батерии“ - ВТУ Младежки Научен Форум „АЗ ЗНАМ И МОГА!“, ISSN 2367-6558 (print) Том 9, брой 1, 2020 г. Статия № 1932 X-1 X-5; ISSN 2367-6612 (online) <https://mtc-aj.com/article.1932.htm>

[10] Мартин Златков, Ирена Божичкова - „Специфични особености параметри и характеристики на никел-метал хидридни акумулаторни батерии“ - ВТУ Младежки Научен Форум „АЗ ЗНАМ И МОГА!“, ISSN 2367-6558 (print) Том 9, брой 1, 2020 г. Статия № 1933 X-7 X-10; ISSN 2367-6612 (online) <https://mtc-aj.com/library/1933.pdf>

[11] Борис Велев, Условия за безопасна и дълготрайна експлоатация на литиево-йонни батерии за електромобили, V научна конференция с международно участие „КЕИТ

2020”, научно списание „Механика, Транспорт, Комуникации“, ISSN 1312-3823, том 11, брой 3, 2013 г., статия № 0895

[12] Dimitrova E., V. Dimitrov, Integration of a photovoltaic plant to a building management system, International conference CREBUS-2019, IEEE Explore Digital Library, DOI: 10.1109/CREBUS.2019.8840101, 2019

[13] Dimitrov V., N. Pavlov, Study of the Starting Acceleration and Regenerative Braking Deceleration of an Electric Vehicle at Different Driving Modes, 13th Conference Bulef-2021, IEEEExplore Digital Library, DOI: 10.1109/Bulef53491.2021.9690780, 2021

[14] Търпов И., Г. Павлов, Н. Стамболиев, Л. Секулов, Анализ на възможностите за прилагане на термовизионен контрол за повишаване надеждността в транспортни електроенергийни системи, Механика Транспорт Комуникации, ISSN 1312-3823 (print), ISSN 2367-6620 (online), том 18, брой 3/2, <http://www.mtc-aj.com>, статия № 2041, 2020 г.

SPECIFIC FEATURES, PARAMETERS AND CHARACTERISTICS OF LITHIUM ION BATTERIES

Dilyana Mitseva

d.mitseva@abv.bg

***Todor Kableshkov University of Transport
Sofia, 158 Geo Milev Str.
THE REPUBLIC OF BULGARIA***

Key words: *Rechargeable battery, electric car, power source, electric motor, lithium ion, lithium polymer, graphene, lithium, lithium titanate, lithium ferrophosphate, LiFePO₄, nickel metal hydride, lead acid, chemical source, charge-discharge, autonomous power supply, chemical reactions, electrical.*

Abstract: *The rechargeable battery is one of the main elements of the electric car. It is a source of electricity needed to power the motor (s). The topic of the report is entirely focused on Li-ion lithium ions batteries, as well as trends in their development.*

The electric battery is a chemical source of current, whose main specificity is the reversibility of internal chemical processes. This ensures its repeated cyclic use (by charge-discharge) for energy storage and autonomous power supply of various electrical devices and equipment, as well as for providing backup energy sources in medicine, manufacturing, transport and other fields.

The report presents basic data on lithium ions batteries and a brief history of the invention. The device and the principle of operation are considered in detail with figures and diagrams, as the electrochemical scheme and the chemical reactions, which describe the charging-discharge process, are presented. The chemical compounds and elements of which the electrolyte and electrodes are composed, as well as their device are given. The main parameters for the respective battery are presented in tabular form. Its advantages and disadvantages are described. With the available data, a comparison can be made between the different types of batteries.