

Приключенията на литиевите батерии в България

Антон Момчилов, Бранимир Банов

Това обаче е проблем на бъдещето, а прогнозите за него винаги са рискови. А в миналото на литиево-йонните батерии има и български епизоди, които списание „Природа“ ще припомни.

Историята започва през седемдесетте години на XX век, когато между електрохимиците по света се появи идеята за използване на лития в електрохимичните източници на ток. Започнаха интензивни изследвания с различни съединения на лития за конструиране на литиеви елементи. Българските учени, основно от ЦЛЕХИТ – БАН (сега Институт по електрохимия и енергийни системи – ИЕЕС), също се включиха в тези

Присъждането на нобеловата награда за откритието на литиево-йонните батерии е може би малко закъсняло признание за създателите им, но то безспорно показва тяхното значение за бъдещето на планетата. Те вече направиха революция в електрониката, а сега от тях се очаква да променят радикално автомобилите, както и въобще транспорта. Всъщност и цялата световна икономика може да бъде разтърсена от енергетичната и технологична революция, свързана с литиево-йонните батерии.

изследвания. Затова още през 1975 г. е основана секция „Електрохимия на литиевите системи“, в която се изследваха фундаменталните, дизайнерските и технологичните аспекти на литиевите елементи.

Литият като алкален метал изисква работа в специална газова среда, тъй като на въздух с наличие на влага се окислява напълно. Това налагаше създаването на боксове за работа в суха атмосфера и инертна газова среда. Колектив с ръководител ст.н.с. В. Манев разработиха електрохимични датчици за следене на влага и кислород, окомплектовани с електронни прибори с възможност за управление и поддържане

на диапазона на влагата или кислорода, успешно защитени с авторски свидетелства. Тези устройства са внедрени в много предприятия като МК Кремиковци, Нефтохим, Светлина, НПСК по полупроводникова техника и др. Уредите са произведени от НПП „Научно приборостроение“ – БАН. Те са изнасяни и в Германия, Полша, Чехословакия, Унгария. На база на тези уреди в института са разработени боксове с аргонска атмосфера и автоматично управление на влагата и кислорода.

Така създадената апаратурна база гарантира успешната работа по създаване и тестване на различни литиеви електрохимични системи. В периода 1976 – 1978 г. започва изследване на поведението на лития в различни електролити за различни първични системи. В началото бяха две първични литиеви системи: Li/MnO_2 и Li/SO_2 . За положителните електроди на тези системи се създават оригинални свързващо опроводяващи вещества, защитени с авторски свидетелства. Тези продукти по-късно са изнасяни за Япония чрез Battery International Association.

На база на натрупания опит е създадена технология за изработване на дискови и цилиндрични елементи литий-манганов диоксид. Разработен е оригинален

катод и електролит за електрохимичната система литий – серен диоксид. Така в секцията са разработени и гама цилиндрични елементи литий - серен диоксид: R14 и R20 с номинални капацитети 3.0 Ah и 8.0 Ah, а по-късно и елементи $\varnothing 33\text{h}50$ (6 Ah); $\varnothing 24\text{h}35$ (1.5 Ah) и $\varnothing 20\text{h}20$ (1 Ah). Тези елементи могат да работят при големи токови натоварвания в непрекъснат режим дори при ниски температури (до - 50 °C). Съвместно с катедра „Силикати“ на ХТМУ е разработено специално стъкло за положителния извод на елементите, издържащо на корозия и на високата потенциална разлика между електродите. Възельт метал-стъкло-метал е защитен с авторско свидетелство и има изложен експонат в музея „Земята и хората“.

През 1983 г. е конструирана и произведена батерия литий - серен диоксид, за всяка от мобилните радиостанции на българската експедиция за изкачване на връх Еверест. Независимо от ниските температури (-35 °C), за целия си престой алпинистите използват само една от тези батерии. Останалите батерии подаряват на индийската експедиция, използваща същия тип радиостанции. При завръщането си, нашата експедиция е приета и наградена от Индира Ганди за оказаното сттрудничество.



Сензор и електронно устройство за контрол на влага и кислород (ляво) и бокс с аргонска атмосфера и автоматичен контрол на влагата и кислорода (дясно)



1 – елементи литий-манганов диоксид; 2 – извод метал-стъкло-метал; 3 – елемент $\phi 24h35$; 4 – елемент $\phi 20h20$; 5 – литиева батерия за изделието „Стършел“; 6 – СКА 1500; 7 – литиева батерия за изделие „Тинтява“

На база елементи литий – серен диоксид е разработена и батерия за изделието „Стършел“. Батерията работи в непрекъснат режим с ток 10 А в температурен интервал -50 до $+70$ °C и издържа на натоварвания до 10 000 г. Характеристиките и надеждността на елементите в периода 1983 – 1986 г. дава основание за внедряване в редовно производство на елементите Li/SO_2 в завод „Мусала“ – Самоков. Така България става четвъртата в света страна с промишлено производство на литиеви батерии. За оптимизиране на характеристиките и изменението на капацитета на еднотипни елементи е създадена компютърна програма за изчисляване на неговите компоненти. Прилагането на програмата довежда до намаляване на отклоненията от номиналния капацитет на елементи, изграждащи батерия за изделие „Лилия“ от 10% до 2%.

Успоредно с изследователската дейност по първичните системи, през 1978 г. в института започва работа и по синтез и изследване на обратими интеркалационни съединения за литиеви акумулатори. Далновидността на работата по тази тематика се доказва и от

Нобеловата награда по химия за тази година (Вж стр. 13). Тя беше присъдена на Гудиноф, Уитингам и Йошино (John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham, Akira Yoshino) за изследването на този клас съединения и прилагането им в литиево-йонната батерия.

От 1979 г. изследователската дейност в България се извършваше съвместно с групата на Проф. Пистоя (Prof. Pistoia) от Centro Nazionale de la Ricerca – Италия. Първоначално се работи по съ-

единенията $Li_{0.9}Na_{0.1}CrS_2$ и LiV_3O_8 . Те са охарактеризирани структурно, физикохимично и електрохимично. Така България е един от пионерите в синтеза и изследването на тези съединения като електродни материали за обратими литиеви батерии. През 1988 г. са създадени експериментални презареждаеми елементи с метален литий и LiV_3O_8 като положителен активен материал. След като подобни експерименти на фирмата Molienergy показват недостатъчна безопасност, проектът е прекратен.

От 1990 г. започва сътрудничество с IBA за синтез и изследване на активни материали за литиево – йонни батерии, като в началото са охарактеризирани електрохимично предоставените от фирмата проби метални хидриди. В рамките на договори с IBA са синтезирани и охарактеризирани съединенията $LiMn_2O_4$ и $LiNiO_2$, както и същите, дотирани с кобалт. Електрохимично беше охарактеризиран и литиевият кобалтат – съединението, което беше първото използвано в литиево-йонната батерия на Sony. Синтезирано и изследвано е и съединението $Li_{0.3}MnO_2$ като обратим катоден материал. В рамките на договор

по 3-та европейска рамкова програма с координатор немската фирма VARTA се разработва литиево-полимерна батерия с катоден материал LiMn_2O_4 , синтезиран в секцията. Холандската компания DSM възлага на екипа на ИЕЕС охарактеризирането на техния микропорест сепаратор за литиеви елементи. През 1996 г. по договор с американската фирма FMC са произведени и охарактеризирани 25 kg LiMn_2O_4 .

В ИЕЕС също така се разработват и анодни материали за литиево-йонни батерии. Първоначално са получени по оригинален метод и са изследвани Li-Al сплави, природни и синтетични графити, Sn, Pb и SnPb сплави. През 1998 г. е подписано споразумение за сътрудничество с групата на проф. Ейбрахамс (I. Abrahams) от Queen Mary College of London University, първоначално изследвайки проводимостта по Li йони на представените проби от твърди електролити, а впоследствие на анодни и катодни материали. По договор с IBA е разработено приложението на Ultra-fine carbon суспензии в електроди за Li-ion батерии. През 1999 г. сътрудници от секция „Електрохимия на литиевите системи“ участват в организирането на конференция от NATO ASI (Advanced Study Institute) на тема „Материали за литиево-йонни батерии, дизайн и оптимизация“, а през 2000 г. отново NATO ASI на тема „Нови насоки в интеркалационните съединения за съхранение на енергия“. В рамките на спечелен от института проект ROEMES (Преносими и аварийни енергийни системи) от 6-та европейска рамкова програма съвместно с Института по физикохимия на Румънската академия на науките се работи по синтез и охарактеризиране на нанодисперсен LiCoO_2 . Синтезирани са и са изследвани калиеви ванагати (KV_5O_{13})



Проф. д-р Антон Момчилов е завършил физика в СУ „Св. Климент Охридски“. Започва работа в ЦЛЕХИТ (сега ИЕЕС) през 1980 г. Специализирал е в Италия, Корея, Великобритания. Защитава дисертация „Изследване на интеркалационни съединения на ванадиеви и манганови оксиди за положителни електроди на вторични литиеви елементи“. Преподавател в ХТМУ от 2000 г. Съ-директор на NATO-ASI по интеркалационни съединения за съхранение на енергия, Созопол, 2000 г.



Проф. д-р Бранимир Банов е възпитаник на Химическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“. Започва работа в ЦЛЕХИТ (сега ИЕЕС) през 1981 г. Докторска дисертация на тема „Изследване на манганови диоксиди по отношение на интеркалация на литиеви йони“ защитава през 2001 г. Постепенно израства в научната си кариера и през 2012 г. е избран за професор на ИЕЕС. В момента е ръководител на секция „Електрохимия на литиевите елементи“ в Института по Електрохимия и енергийни системи към БАН.



Никола Проданов, който използва успешно батерия литий-серен диоксид при ниските температури на експедицията до Еверест през 1983 г.

и $K_2V_8O_{21}$) като положителни активни материали. Синтезиран и изследван е и нов композитен аноден материал графит – силиций със специфичен капацитет, близък до теоретичния за двата материала, както и калай – въглерод. По-късно е синтезиран и изследван аморфен силиций като аноден материал със специфичен капацитет над 2500 mAh/g. Синтезирани са и високоволтови (над 4 V) положителни чисти и дотирани активни композити като $Li_3V_2(PO_4)_3$ -въглерод и смесени Li/Mn/Co/Ni/ O_2 оксиди.

В последните няколко години (2013 – 2017) съвместно с Институт по механика – БАН се работи по тема „Системи за изпитване, мониторинг и управление

на литиево-йонни батерии за електрически и хибридни автомобили“. За задвижването на реален електромобил са използвани 100 Ah литиево-йонни батерии с $LiFeYPO_4$. В резултат от работата по темата е разработена система за контрол на батерията; система за управление на модул по принцип; графичен софтуер за комуникация между двете системи; математичен модел (90% точност) на поведението на избраните батерии; разработени са и две мехатронни системи за изпитване и мониторинг на литиево-йонни батерии и тягови електродвигатели за EV/HEV приложения – едната изпитателен стенд, а другата е приложена в тестов електромобил.

Цялостната разработка е защитена с полезен Модел BG patent „Устройство за управление и контрол на работата на съставна акумулаторна батерия“; BG patent „Метод и устройство за управление и контрол работата на съставна акумулаторна батерия“ и полезен модел „Паралелна хибридна система за задвижване на превозно средство“.

Работата в ИЕЕС по развитие и усъвършенстване на литиеви и литиево-йонни батерии за мобилни и стационарни приложения, тази все още толкова актуална и перспективна област, продължава и с изследването на системата литий – въздух, литиево-йонни системи с воден електролит, както и изследване на нови обратими литиеви системи с полимерни активни съединения съвместно с Университета Фатих, Турция.

В секцията са защитени десет докторски дисертации, от които девет са в областта на литиевите електрохимични системи. Направеният анализ на работата и постиженията на българските електрохимици и сравняването им с постиженията на водещи



Li-ion батерия от 32 клетки с електронни контролери, електронен блок за управление на батерията, разположение на ел. двигателя, зарядното устройство и батерията в тестовия автомобил

те електрохимици показва, че те са се ориентирали правилно. Проведена е огромна научно изследователска работа. Изследвани са голям брой интересни системи. Получени са приложими в практиката резултати. Работено е с водещи световни фирми и изследователи. Особено важно е, че голяма част от получените резултати са внедрени в различни прибори или са намерили друго приложение. Както при повечето научни изследвания и тук най-добрите резултати се получават като следствие на работата на всички. Може само да се съжалева, че изследваните системи не са доведени докрай, а част от съединенията не са били от най-удачните и за пореден път – далечно от Нобеловите награди.

И не на последно място, постиженията в областта на литиевите батерии през тези години са екипна работа и е редно да споменем някои от нашите колеги: ст.н. К. Хампарцумян, ст.н.с. Р. Моцев, ст.н.с. В. Манев, н.с. Н. Илчев, ст.н.с. М. Младенов, ст.н.с. А. Трифонова, разбира се и усърдната работа на всички членове на секцията през годините.

Известно е, че въпреки широкото приложение, литиевите батерии притежават и недостатъци, най-вече по отношение на безопасността. Затова усилено се работи по усъвършенстването им. Известно е, че български учени работят по частично или пълно заместване на лития с други метали, способни да се интеркалират както лития. Надяваме се, да получат добри резултати. ■