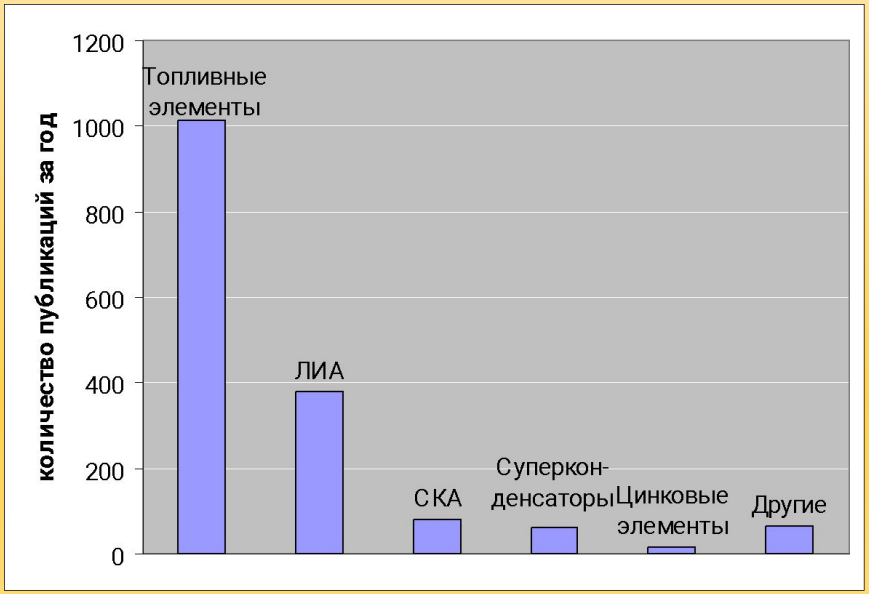
РУССКИЕ АККУМУЛЯТОРЫ
группа компаний

Катодные материалы в литий-ионных аккумуляторах

В.А. Тарнопольский

ТЕХНОЛОГИИ

Тематики зарубежных научных публикаций



Публикации журнала «Journal of Power Sources» за период с марта 2006 по апрель 2007

Основные направления прикладных исследований по литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). «Journal of Power Sources» за период 03.2006-04.2007.

Современные катодные материалы для ЛИА

$LiCoO_2$: 80-90% рынка.
К 2015 г. доля $LiCoO_2$ составит от 10 до 60% по разным прогнозам

$LiCo_{1-x}M_xO_2$: 5-7% рынка.
M = Ni, Mn, Al,…

$LiMn_2O_4$: 5-7% рынка.

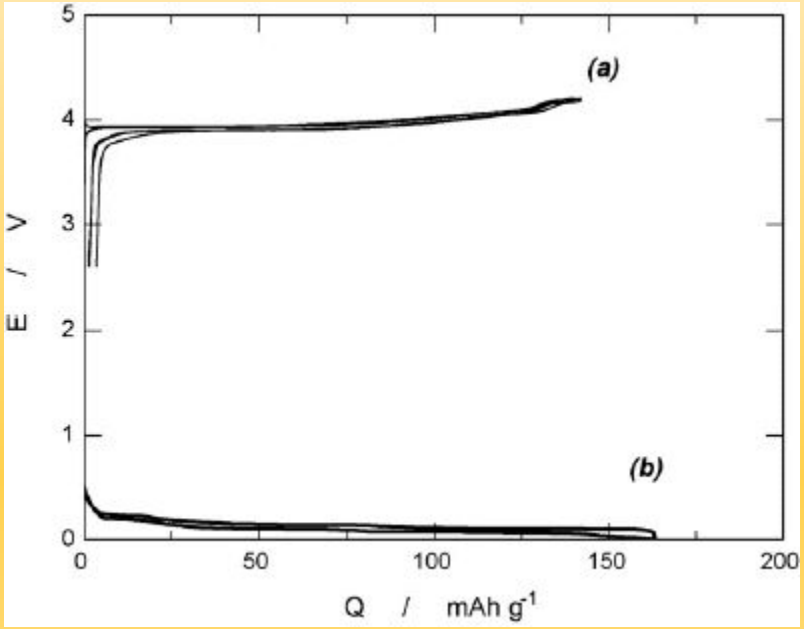
$LiFePO_4$: рынок зарождается.

Краткий обзор по катодным материалам

$LiCoO_2$

+ пологая зарядно-разрядная кривая, высокая эффективность, циклируемость, приемлемая ёмкость, малый саморазряд, простота производства.

- высокая цена кобальта, проблема безопасности, фазовые переходы при повышении напряжения или температуры, приводящие к необратимому снижению ёмкости, токсичность кобальтосодержащих материалов.



Зарядные кривые $LiCoO_2$ и графита. Комбинация кривых даст профиль соответствующего ЛИА.

<u>Направления усовершенствования:</u>

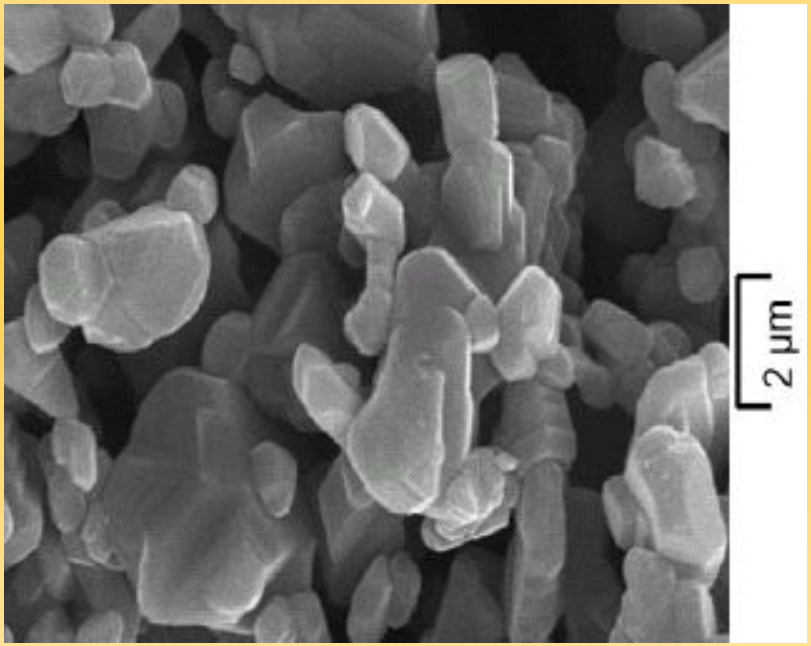
Оптимизация размера кристаллов и геометрии

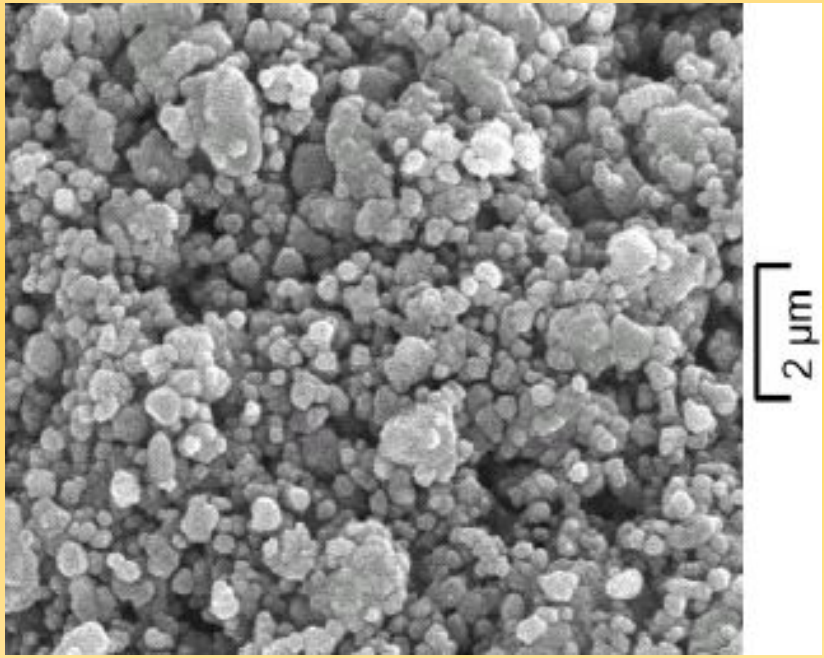
Нанесение покрытий MgO, Al_2O_3, $AlPO_4$, ZnO, ZrO_2

Легирование по позициям Co: $LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$ (180мАч/г), $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$,…

Оптимизация размеров кристаллов и морфологии $LiCoO_2$

Уменьшение размера кристаллов активного материала позволяет использовать более высокие токи для заряда и разряда батареи.



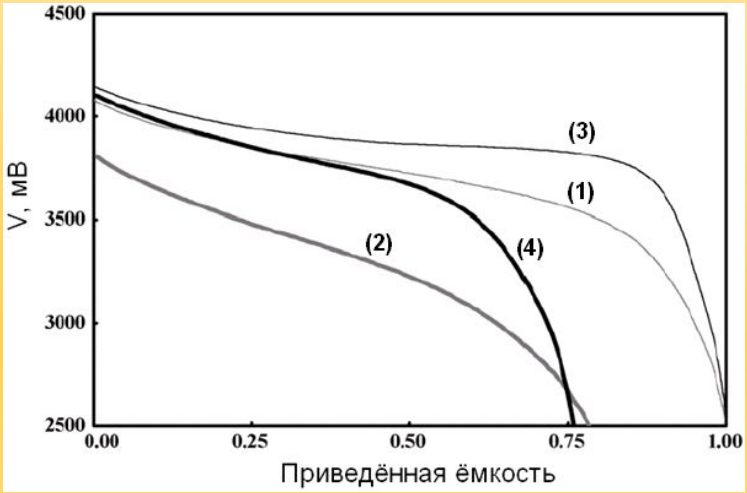


Микрофотографии частиц $LiCoO_2$, полученного стандартным методом (слева) и модифицированного образца (справа), синтезированного в токе CO_2.

Lee S. // Journal of Power Sources. 2006. vol. 163. 1. P.274

Нанесение защитных покрытий на $LiCoO_2$

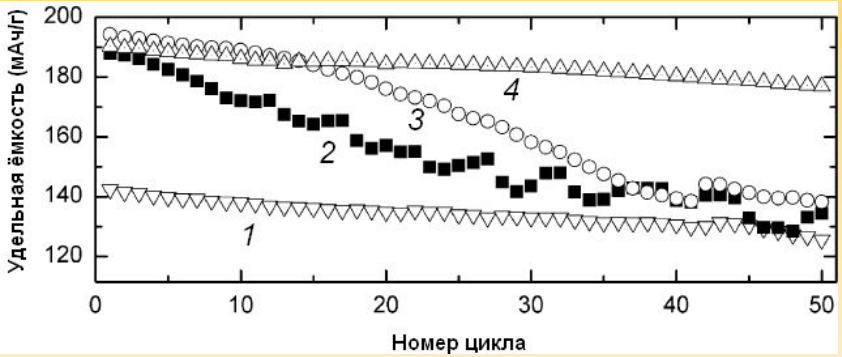
Покрытие частиц $LiCoO_2$ позволяет изменять состав слоя SEI, увеличивая его ионную проводимость и снижая сопротивление реакции переноса заряда. Защита активного материала от контакта с электролитом стабилизирует структуру $LiCoO_2$ при циклировании, продлевая срок службы.



Разрядные профили $LiCoO_2$

(1) 0.1 мА/см^2, без полимерного покрытия
(2) 1.0 мА/см^2, без полимерного покрытия
(3) 0.1 мА/см^2, **полимерное покрытие**;
(4) 1.0 мА/см^2, **полимерное покрытие**;

Her L.,... // Journal of Power Sources. 2004. 161. P.1247

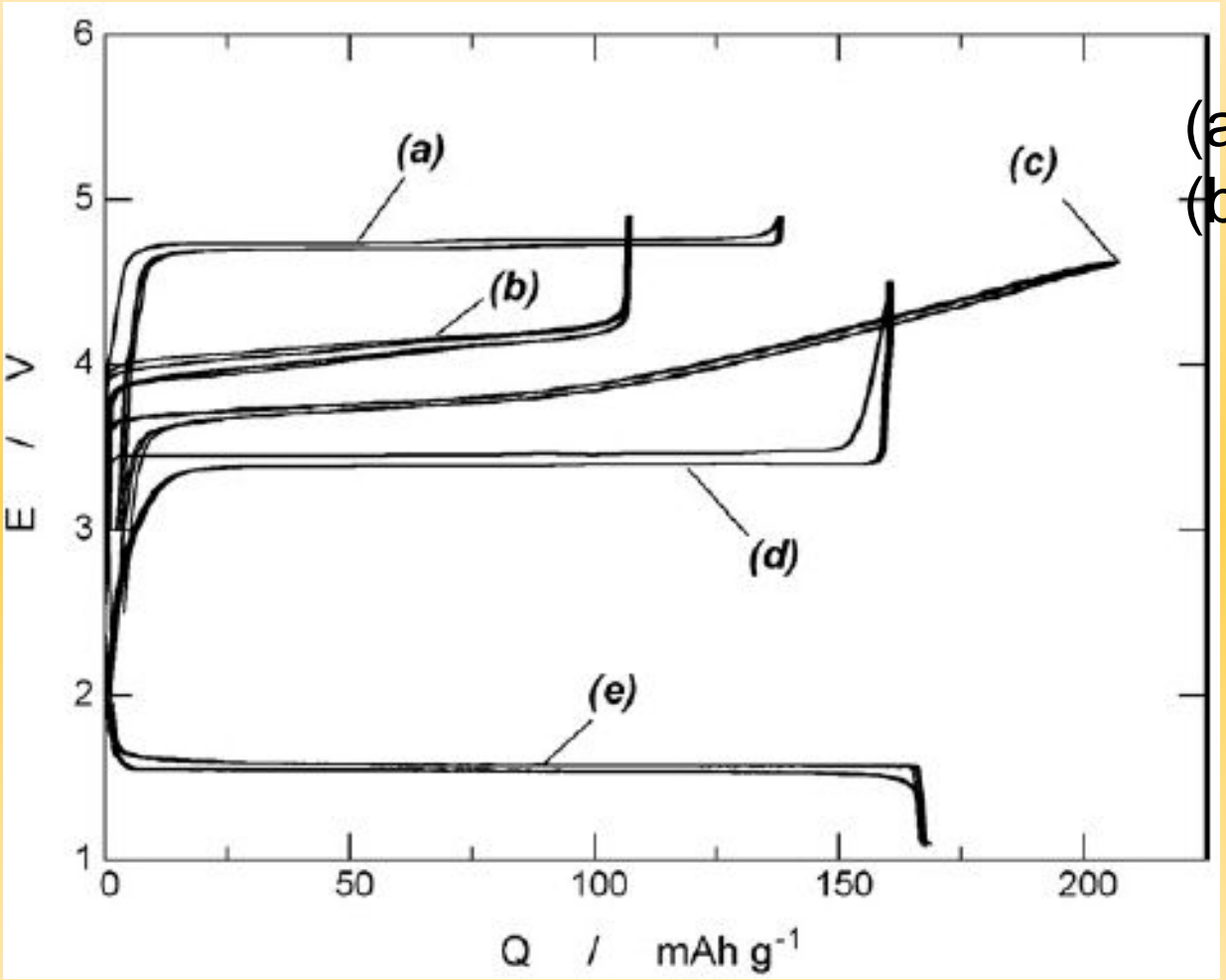


Падение ёмкости $LiCoO_2$

(1) $LiCoO_2$ (от 3,0 до 4,2В);
(2) $LiCoO_2$ (от 3,0 до 4,5В);
(3) отожженный при 800°C $LiCoO_2$ (от 3,0 до 4,5В);
(4) $LiCoO_2$, покрытый ZrO_2 (от 3,0 до 4,5В).

Chung K.,… // Journal of Power Sources. 2006. vol. 163. 1. P. 185

Другие материалы



(a) $Li\,[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$
(b) $LiMn_2O_4$
(c) $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$
(d) $LiFePO_4$
(e) $Li\,[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$

T. Ohzuku, … // Journal of Power Sources 174 (2007) 449

$LiMn_2O_4$

+ дешевизна (1% от цены $LiCoO_2$), экологичность, высокие токи.

- Плохая циклирумость при повышенных температурах,, малая ёмкость (120мАч/г).

Направления усовершенствования:

- *Оптимизация размера кристаллов и геометрии, нанесение покрытий.*
- *Легирование по позициям марганца:* $LiMn_{1.99}Nd_{0.01}O_4$, $Li_{1.06}Mn_{1.94-x}Al_xO_4$, $LiMn_{2-x}Ni_xO_4$.

$LiFePO_4$

+ дешевизна сырья, термостабильность, экологичность, циклируемость, высокая ёмкость (до 170мАч/г), очень безопасен, не требует защитных схем, пологая зарядно- разрядная кривая

- низкий рабочий потенциал, низкая электронная проводимость, сложная процедура синтеза.

Направления усовершенствования:

- *Минимизация размера кристаллов, создание композитов с углеродом.*
- *Легирование по позициям железа.*

Рынки для ЛИА

Основные потребители:

- *производители мобильных телефонов (доля ЛИА - 100%),*
- *производители ноутбуков (100%),*
- *карманные компьютеры и телевизоры (100%),*
- *фото- и видеоаппаратура, системы автономной сигнализации, связи,*
- *спецтехника. Космические и глубоководные аппараты.*
- *потенциальный рынок – гибридные и электромобили.*

ячейка 18650 (2Ач) отдельно и в батарее для ноутбука

Призматические и полимерные ЛИА для мобильных телефонов и мини-ноутбуков (0.1-4Ач)

Крупногабаритные ЛИА: 1 кг, 3.6В, 45Ач.

8 кг., 10.8В, 84Ач.

Новые рынки для ЛИА

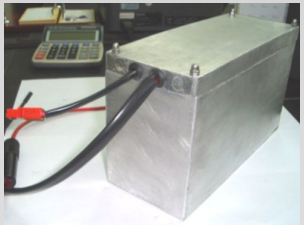
Автономные инструменты, аварийное освещение, UPS, медицинское оборудование, электрические велосипеды, скутеры, инвалидные коляски, хранение солнечной энергии (solar, etc.)

С заменой $LiCoO_2$ на оливин стоимость катода уменьшается с 50 до 10% стоимости ячейки (*,**), что приведёт к появлению новых рынков для ЛИА:

Сборка батарей на заказ

ЛИА типоразмера стандартного стартерного СКА

Стандартный военный типоразмер



батарея для электроскутера

Съёмная батарея для ноутбука – до 10 ч. работы

* *A. Ritchie, W. Howard / Journal of Power Sources 162 (2006) 809–812;*

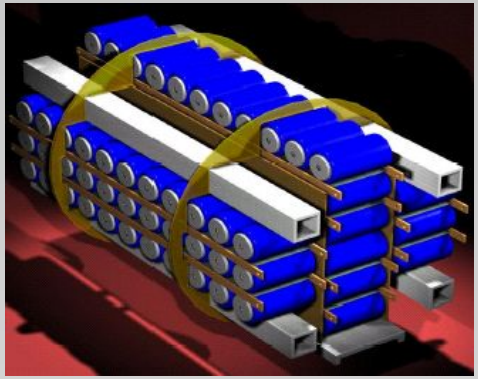
** S.D. Gupta, J.K. Jacobs, R. Bhola, Developments in lithium-ion SuperPolymer® batteries for portable power applications, in: Proceedings of the 41st Power Sources Conference, June 2004, pp. 98–100.

Рынок военной, космической и спец. техники.

Широко распространена практика сборки батареи из сотен малых ЛИА (например, «18650» экономически целесообразно, безопасно).

Примеры:

Батарея для **подводной техники**: 924 ЛИА.



Батарея из 100 DD ячеек (по 7.5Ач, 320г.): 360В, 500А импульсы.

Батареи для **космических аппаратов**: 8 ЛИА по 2 Ач.

военные цели

Сборка литий-ионных аккумуляторов в НИИСТА.

Проект по созданию опытного производства ЛИА.

В результате *мы сможем:*

- Предлагать небольшие партии ЛИА отечественным производителям техники;
- Получать заказы на изготовление небольших количеств высокоёмких и высокомощных компактных аккумуляторов различных типоразмеров (наша технология не предполагает жёсткой привязки к установленным габаритам);
- Тестировать материалы отечественных производителей в ЛИА.
- Рассмотреть возможность производства и экспорта отечественных материалов и компонентов;
- Подготовить почву для возможного налаживания крупномасштабного производства ЛИА: получить опыт, выбрать оптимальные материалы,…

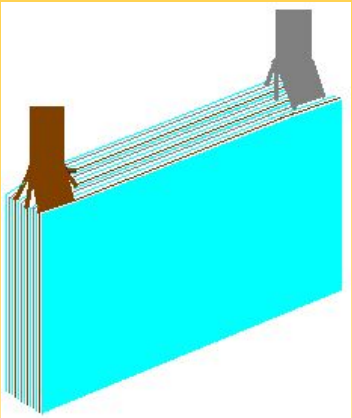
Сроки:

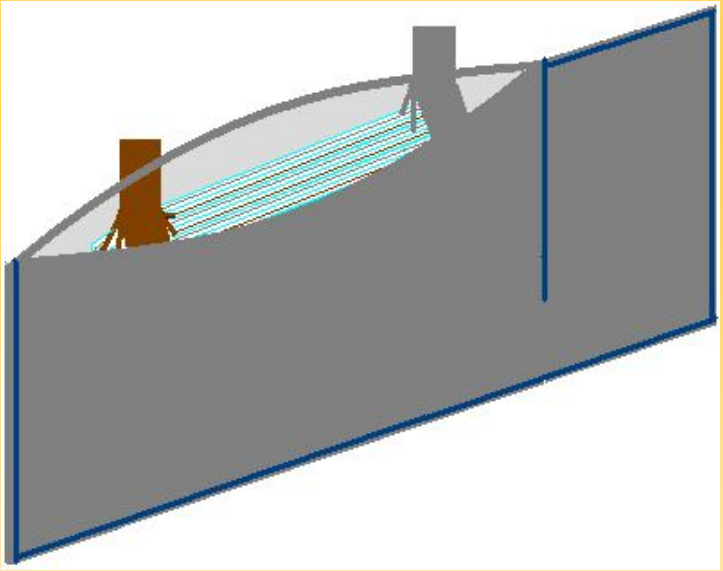
Начало проекта: зима 2008 г.
Сдача опытного производства: лето 2008 г.
Запуск линии и изготовление первого ЛИА: осень 2008 г.

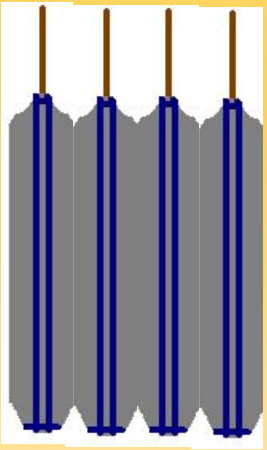
Приглашаем к сотрудничеству потребителей ХИТ и производителей материалов!

Конечный продукт:

Небольшие партии литий-ионных аккумуляторов (ёмкость одного элемента– до нескольких Ач).
Ячейка собирается в мягком корпусе из фольги с термополимером.







Приглашаем к сотрудничеству потребителей ХИТ и производителей материалов!

Спасибо за внимание!