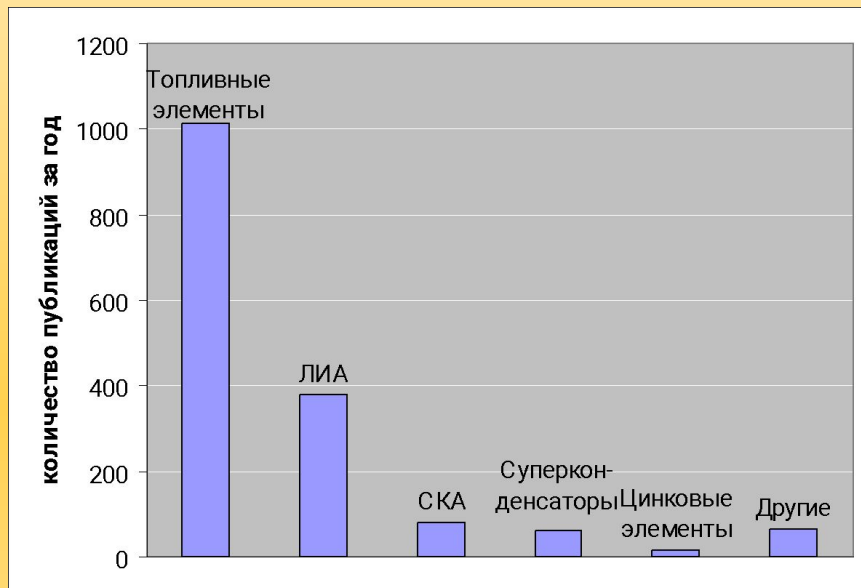


# Катодные материалы в литий-ионных аккумуляторах

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

**$\text{LiCoO}_2$ : 80-90% рынка.**  
К 2015 г. доля  $\text{LiCoO}_2$  составит от 10 до 60% по разным прогнозам

**$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ : 5-7% рынка.**  
 $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \dots$

**$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : 5-7% рынка.**

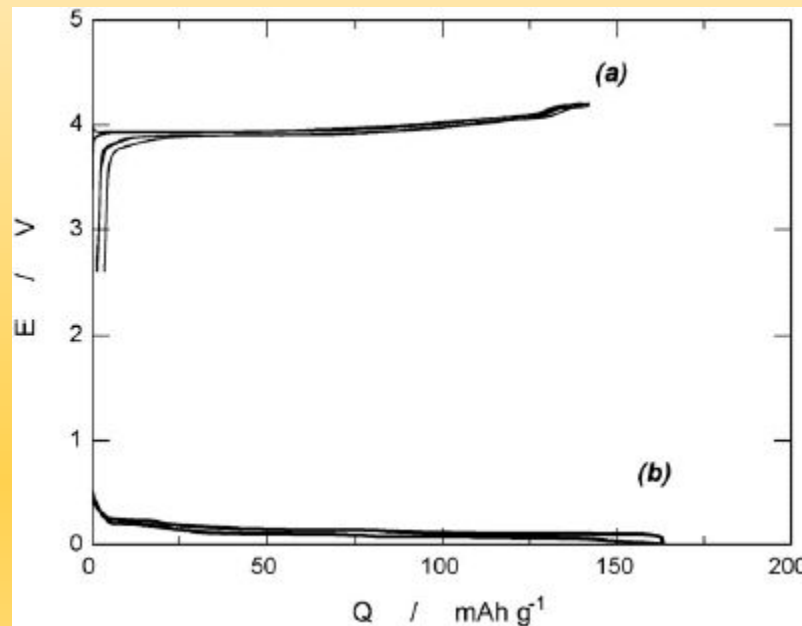
**$\text{LiFePO}_4$ : рынок зарождается.**

# Краткий обзор по катодным материалам



+ 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  $\text{LiCoO}_2$  и графита. Комбинация кривых даст профиль соответствующего ЛИА.

Направления усовершенствования:

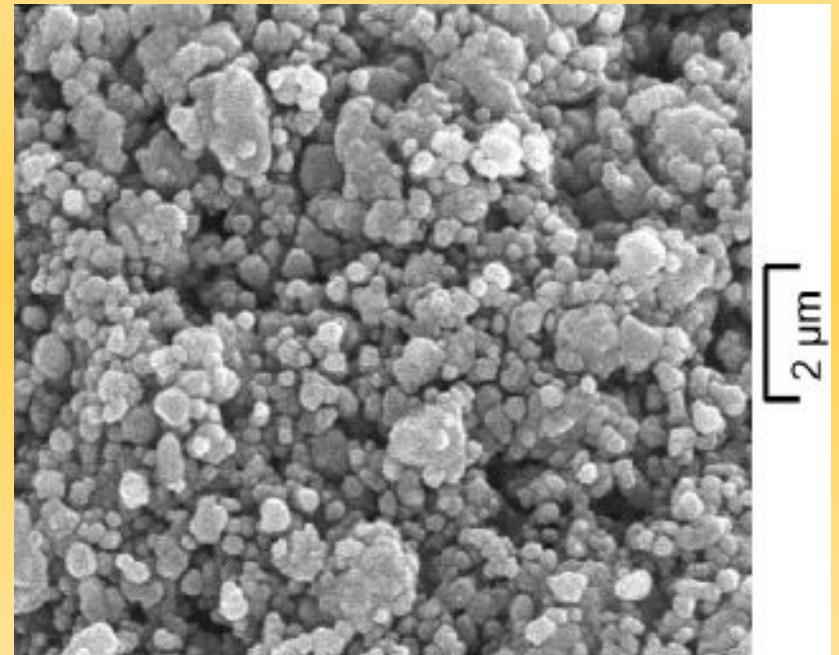
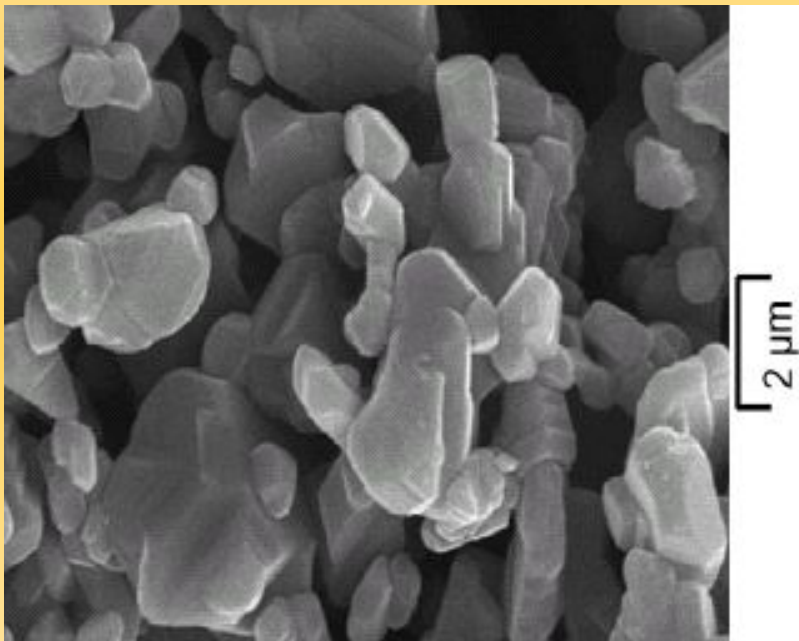
Оптимизация размера кристаллов и геометрии

Нанесение покрытий  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$

Легирование по позициям Co:  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (180 мАч/г),  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , ...

# Оптимизация размеров кристаллов и морфологии $\text{LiCoO}_2$

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

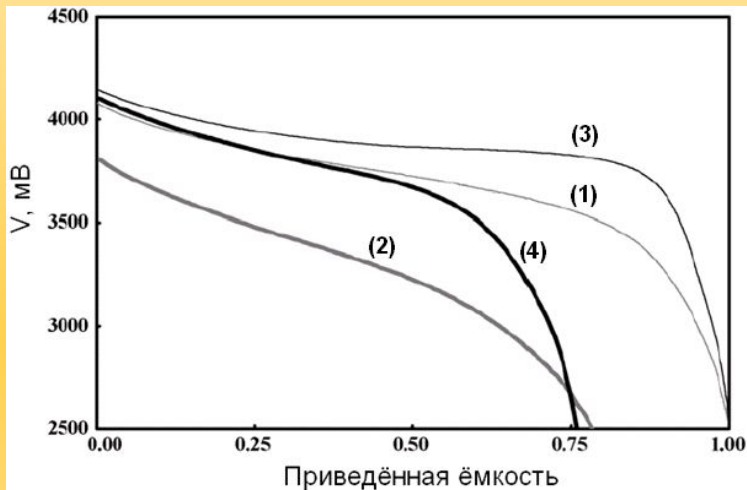


Микрофотографии частиц  $\text{LiCoO}_2$ , полученного стандартным методом (слева) и модифицированного образца (справа), синтезированного в токе  $\text{CO}_2$ .

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

# Нанесение защитных покрытий на $\text{LiCoO}_2$

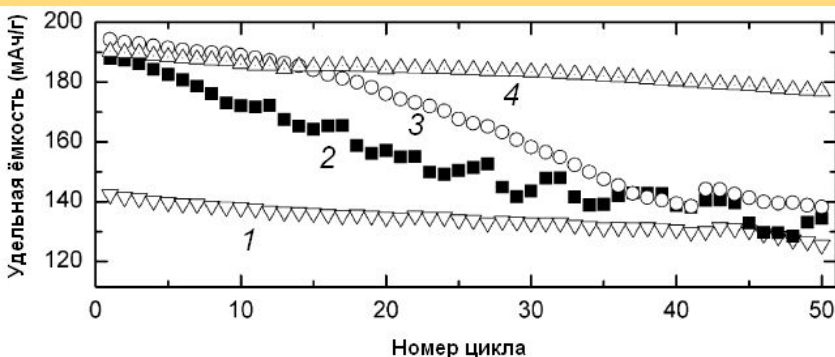
Покрытие частиц  $\text{LiCoO}_2$  позволяет изменять состав слоя SEI, увеличивая его ионную проводимость и снижая сопротивление реакции переноса заряда. Защита активного материала от контакта с электролитом стабилизирует структуру  $\text{LiCoO}_2$  при циклировании, продлевая срок службы.



## Разрядные профили $\text{LiCoO}_2$

- (1) 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, без полимерного покрытия
- (2) 1.0 mA/cm<sup>2</sup>, без полимерного покрытия
- (3) 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, полимерное покрытие;
- (4) 1.0 mA/cm<sup>2</sup>, полимерное покрытие;

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

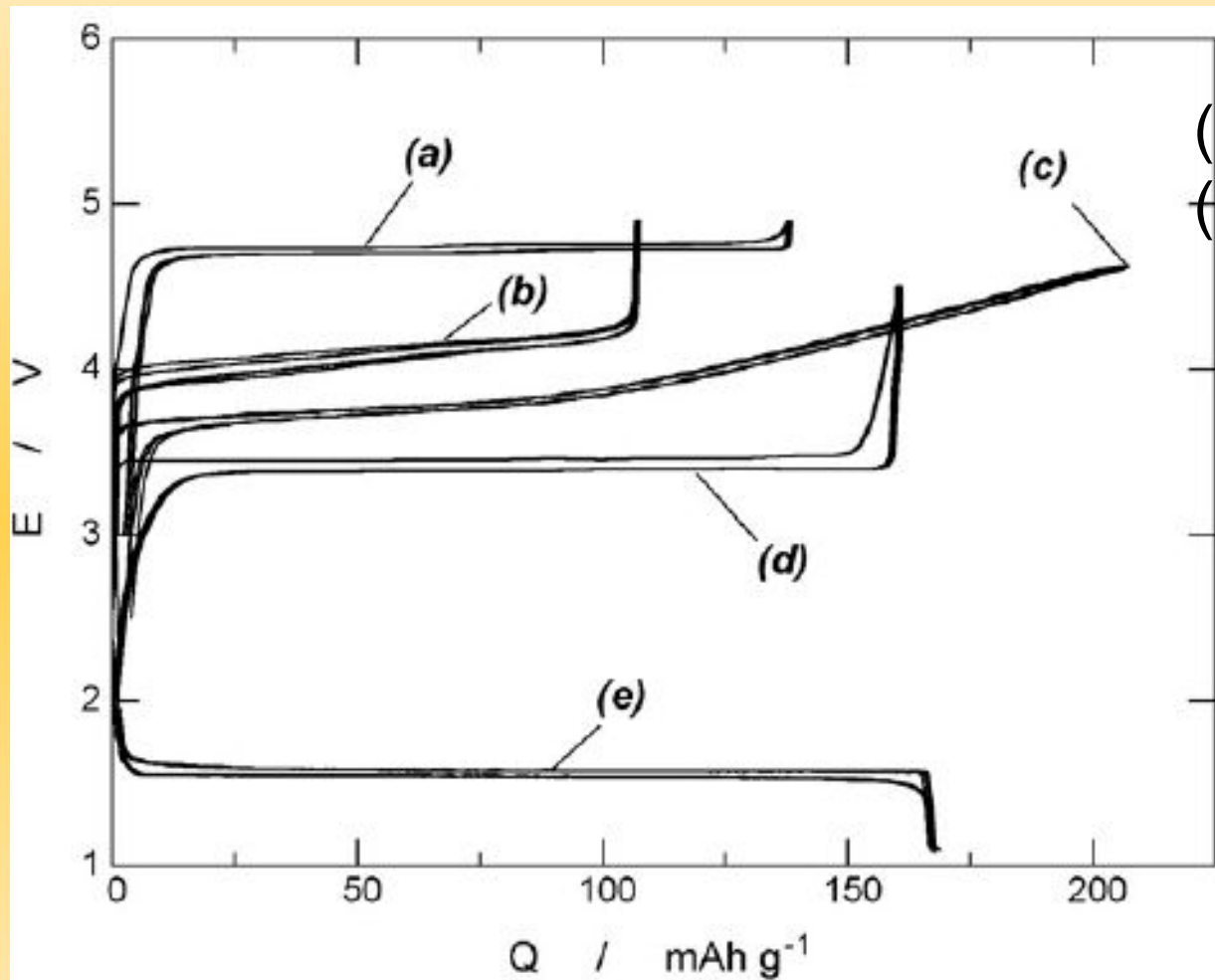


## Падение ёмкости $\text{LiCoO}_2$

- (1)  $\text{LiCoO}_2$  (от 3,0 до 4,2В);
- (2)  $\text{LiCoO}_2$  (от 3,0 до 4,5В);
- (3) отожженный при 800°C  $\text{LiCoO}_2$  (от 3,0 до 4,5В);
- (4)  $\text{LiCoO}_2$ , покрытый  $\text{ZrO}_2$  (от 3,0 до 4,5В).

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

# Другие материалы



- (a)  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$
- (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$
- (c)  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
- (d)  $\text{LiFePO}_4$
- (e)  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$

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



+ дешевизна (1% от цены  $\text{LiCoO}_2$ ), экологичность, высокие токи.

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

Направления усовершенствования:

- Оптимизация размера кристаллов и геометрии, нанесение покрытий.
- Легирование по позициям марганца:  $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ .



+ 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.

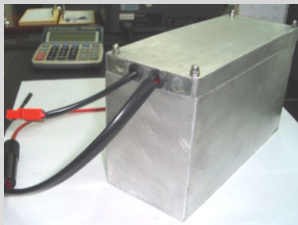
# Новые рынки для ЛИА

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

С заменой  $\text{LiCoO}_2$  на оливин стоимость катода уменьшается с 50 до 10% стоимости ячейки (\*,\*\*), что приведёт к появлению новых рынков для ЛИА:



Сборка батарей на заказ



батарея для электроскутера



Съёмная батарея для ноутбука – до 10 ч. работы



ЛИА типоразмера стандартного стартерного СКА



Стандартный военный типоразмер



\* 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.

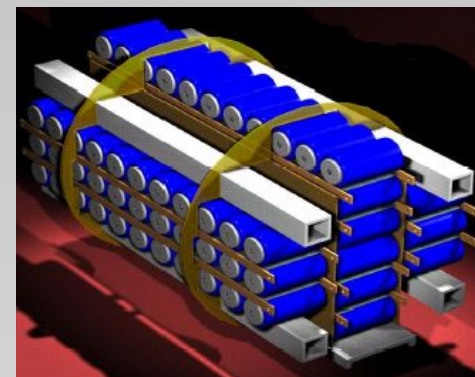
# Рынок военной, космической и спец. техники.

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 высокомоощных 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.

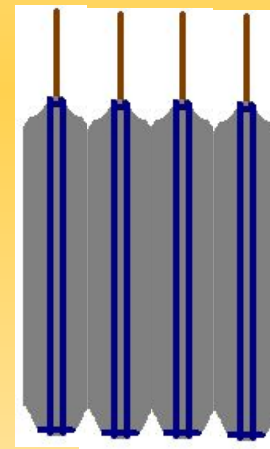
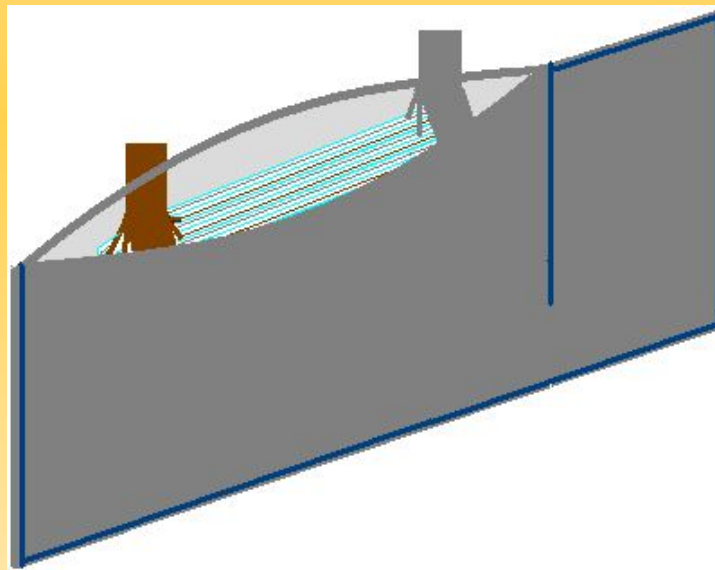
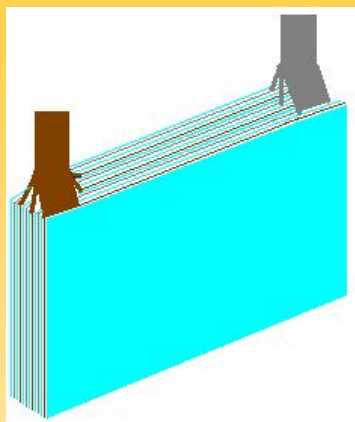
Запуск линии и изготовление первого ЛИА: осень 2008 г.

**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!**