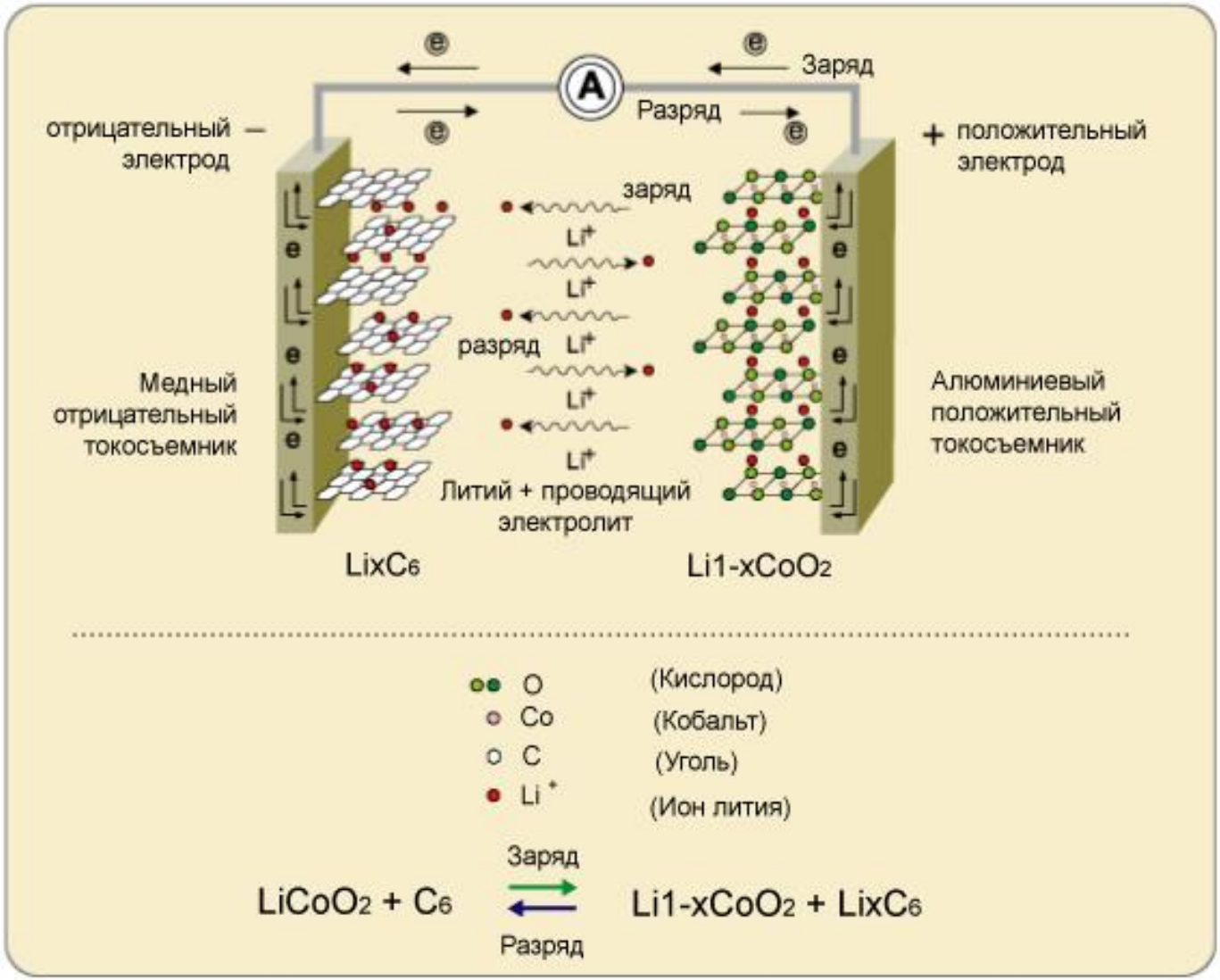
Принцип работы Li-ion аккумулятора



Химические процессы Li-ion аккумуляторов

- При заряде Li-ion аккумулятора происходят реакции:

  на положительных пластинах:

- $$LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi+ + xe-$$

- на отрицательных пластинах:

- $$C + xLi^+ + xe- \rightarrow CLi_x$$

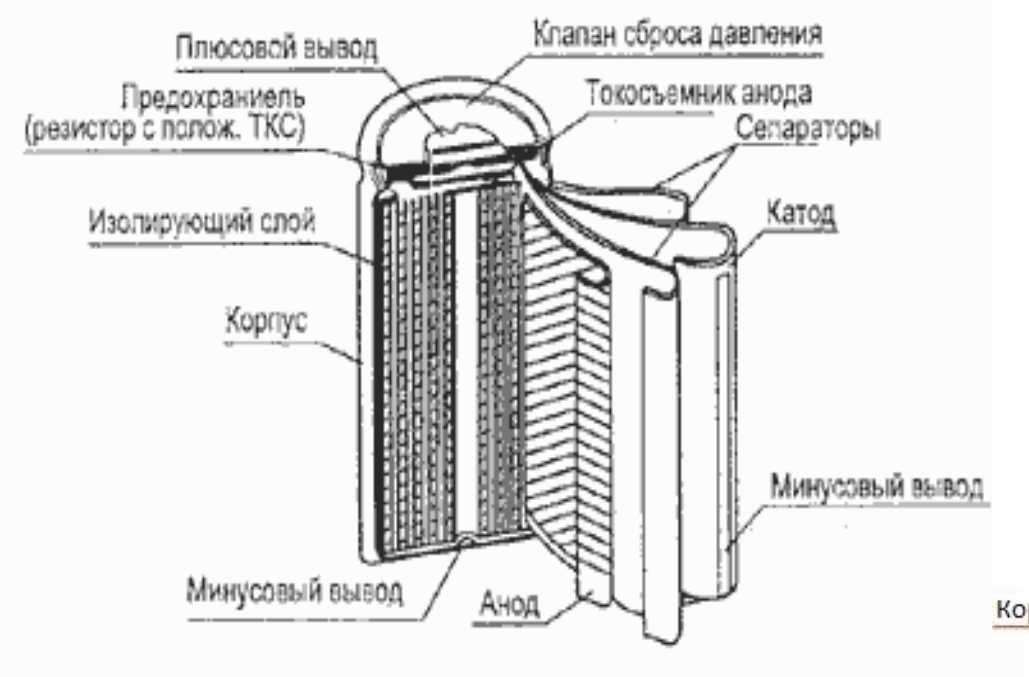
- где x – степень интеркаляции (на первых 4-5 циклах имеет величину $0,5 < x < 1,6$, а на последующих $0,3 < x < 0,8$).

- *При разряде Li-ion происходит деинтеркаляция (извлечение) ионов лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляции ионов лития в оксид (на положительном электроде). При заряде процессы идут в обратном направлении. Следовательно, во всей системе отсутствует металлический (нуль-валентный) литий, а процессы заряда и разряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. Поэтому такие аккумуляторы называются «литий-ионными» или типа «кресла-качалки» .*

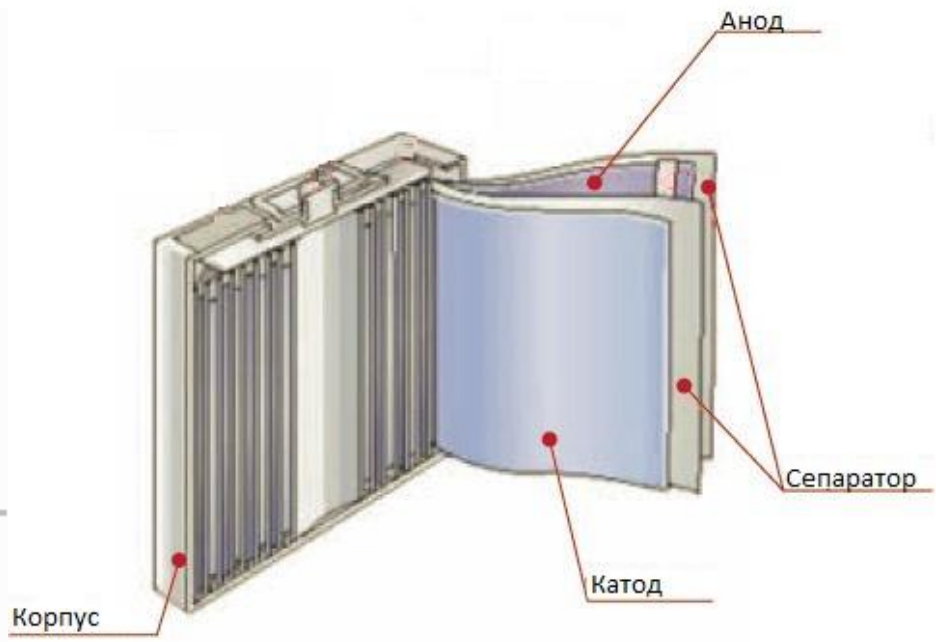
-

Особенности конструкции

- Литиевые аккумуляторы изготавливаются герметичными в цилиндрическом и призматическом вариантах



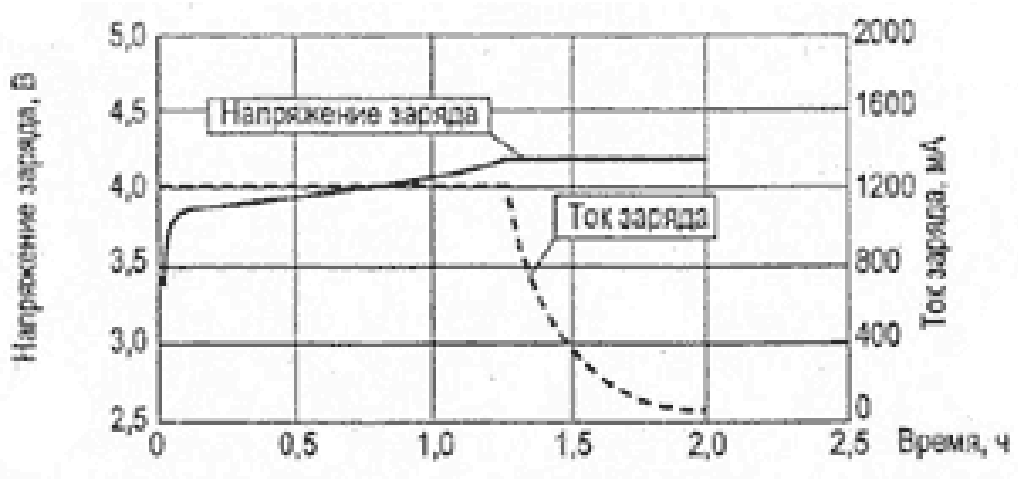
Устройство литий-ионного (Li-ion) аккумулятора



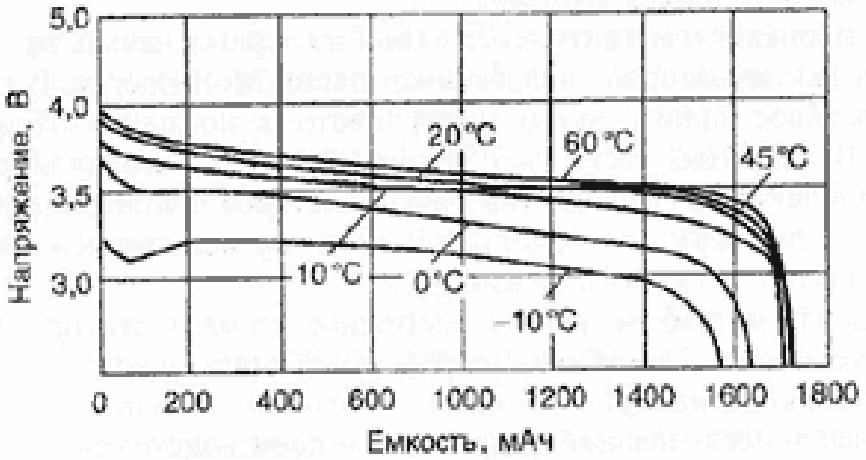
Устройство призматического аккумулятора с рулонной скруткой электродов

Особенности эксплуатации, зарядки, разряда

- Li-ion аккумуляторы имеют низкую устойчивость к перезаряду. На отрицательном электроде на поверхности углеродной матрицы при значительном перезаряде возможно осаждение металлического лития (в виде мелко раздробленного мшистого осадка), обладающего большой реакционной способностью к электролиту, а на положительном электроде начинается активное выделение кислорода. При этом возможно интенсивное выделение тепла, повышение давления и разгерметизация аккумулятора.
- Заряд Li-ion аккумулятора осуществляется в комбинированном режиме: вначале при постоянном токе (в диапазоне от 0,2С до 1С) до напряжения 4,1-4,2 В (в зависимости от рекомендации производителя), далее при постоянном напряжении. Первая стадия заряда длится около 40мин, вторая стадия дольше. Момент завершения заряда наступает когда величина тока заряда снизится до значения 3% от начального.Более быстрый заряд может быть достигнут при импульсном режиме.
- Потеря емкости за счет саморазряда составляет 5-10 % в год.



Заряд



Разрядные характеристики

Защита, преимущества и недостатки литий-ионных аккумуляторов

- Все аккумуляторы имеют защиту от внутренних коротких замыканий (а в отдельных случаях - и от внешних коротких замыканий). Эффективным способом такой защиты является применение **двухслойного сепаратора**, один из слоев которого изготавливается не из полипропилена, а из материала, аналогичного полиэтилену. В случаи короткого замыкания (например, из-за прорастания дендритов лития к положительному электроду) за счет локального разогрева этот слой сепаратора подплавляется и становится непроницаемым, предотвращая, таким образом, дальнейшее прорастание дендритов.
- Преимущества литий-ионных аккумуляторов:
- 1) высокая энергетическая плотность, превышающая технические характеристики других типов батарей; 2) низкий саморазряд; 3) отсутствует «эффект памяти»; 4) простота обслуживания; 5) относительная экологическая безопасность.
- Недостатки литий-ионных аккумуляторов:
- 1) к недостаткам Li-ion аккумуляторов следует отнести чувствительность к перезарядам и переразрядам, из-за этого они должны иметь ограничители заряда и разряда, необходимость применения схемы защиты по току и напряжению; 2) относительно быстрое старение;
- 3) умеренный ток разряда; 4) проблемы, возникающие при перевозке больших партий (необходимо согласование); 5) высока стоимость (~ на 40% выше, чем НК).
- 6) конструкция не доведена до совершенства и требует существенных доработок.
- 7) в результате поисков наилучшего материала для катода современные Li-ion аккумуляторы превращаются в целое семейство химических источников тока, заметно различающихся друг от друга как энергоемкостью, так и параметрами режимов заряда/разряда. Это, в свою очередь, требует существенного увеличения интеллектуальности схем контроля, которые к настоящему времени стали неотъемлемой частью аккумуляторных батарей и питаемых устройств - в противном случае возможно повреждение (в том числе необратимое) как батарей, так и устройств.

Сравнение характеристик аккумуляторов электромобилей

Данные приведены для автомобиля весом 1200кг, при весе батареи 250кг []. *При объеме батареи каждого типа 200л.

Типы аккумуляторов	Свинцово-кислотные	Никель-кадмиевые	Никель-металло-гидридные	Литий ионные
Удельная энергия	33 Вт·ч/кг	45 Вт·ч/кг	70 Вт·ч/кг	120 Вт·ч/кг
Бортовая энергия	6,4 кВт·ч	8,8 кВт·ч	13 кВт·ч	23,4 кВт·ч
Пробег при 120 Вт·ч/км	53 км	73 км	114 км	195 км
Удельная мощность	**75 Вт/кг**	**120 Вт/кг**	**170 Вт/кг**	**370 Вт/кг**
Удельная энергия в единице объема *	75 Вт·ч/л	80 Вт·ч/л	160 Вт·ч/л	190 Вт·ч/л

литий-ионный аккумулятор большой энергоемкости.

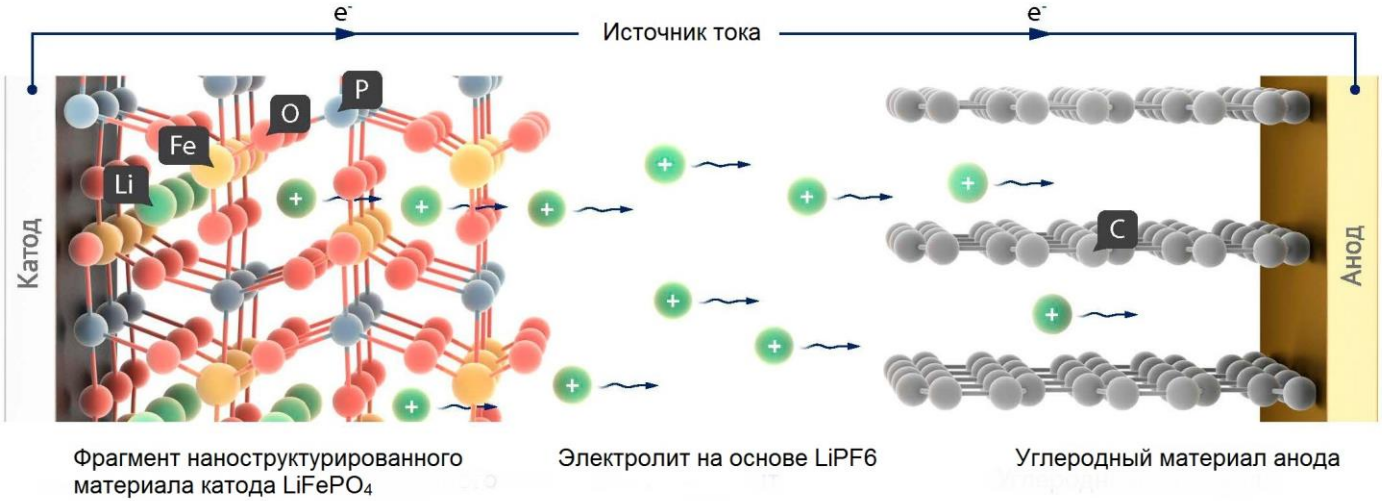
Особенности ЛИА на основе соединений кобальта

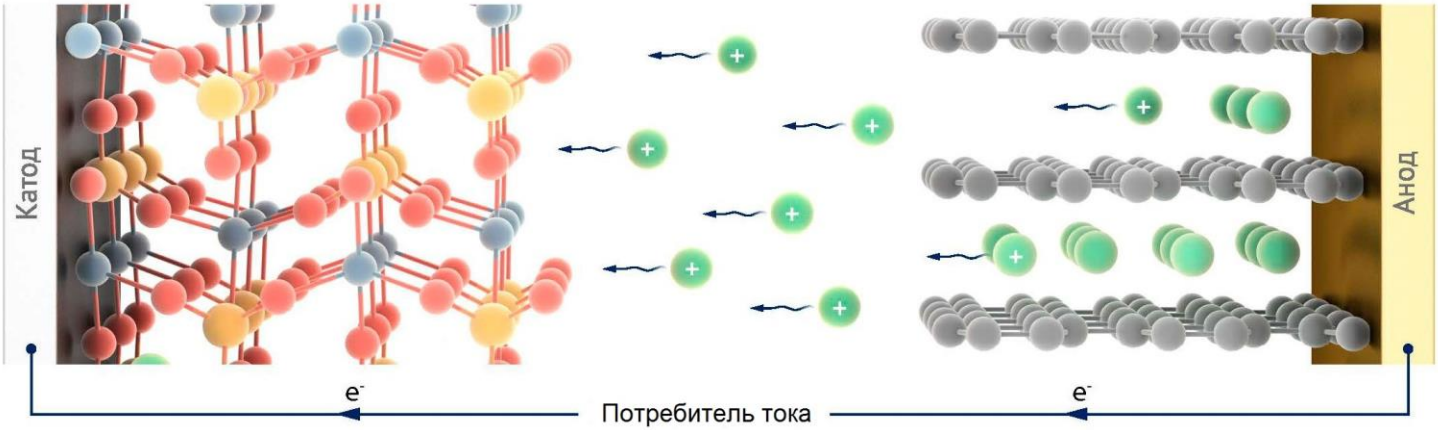
- Для **обеспечения безопасности** эксплуатации в ЛИА используется трёхслойный сепаратор, средний слой которого, состоящий из полиэтилена, при температуре 135°C расплавляется, и ионный обмен между электродами прекращается. Под крышкой находится также прерыватель электрической цепи, срабатывающий при увеличении давления газов внутри аккумулятора выше допустимого предела. На крышке аккумулятора имеется аварийный клапан, который срабатывает при давлении ещё более высоком, чем во внутреннем устройстве прерывания тока.

- Изначально литий-ионные аккумуляторы не выдерживали большого количества циклов заряда/разряда из-за деградации электродных материалов в электролите при протекании тока. К счастью, эту проблему удалось решить путем **разработки добавок к электролиту**, которые формируют на электродах ион-проводящий защитный слой – SEI (Solid-Electrolyte Interface). Однако, во всех случаях не допускается глубина заряда/разряда в 100%. Считается общепринятым использовать не более 75%-80% емкости (5% недозаряда и 15%-20% недоразряда) для увеличения времени жизни аккумулятора.

- Применение **кобальтата лития** в качестве катодного материала вызывало многие **нарекания**, связанные с дороговизной и токсичностью соединений кобальта. Также кобальтат может отдать при зарядке не более половины интеркалированного лития, после чего начинается восстановление кобальта, который образует дендриты, аналогично тому, как это происходило на аноде из металлического лития. Дополнительную опасность этому процессу придает то, что при восстановлении кобальта выделяется кислород. Данная электрохимическая схема категорически требует специальной защиты от перезарядки, а также контроля температуры ячеек.

В 2003 году профессор Йет Мин Чанг из Массачусетсского технологического института (MIT) начал экспериментировать с уменьшением размеров отдельных частиц $LiFePO_4$ до ста нанометров (глубина интеркаляции лития в кристаллическую структуру $LiFePO_4$ составляет 50 нм). Благодаря возросшей в тысячи раз площади активной поверхности и улучшению электропроводности за счет наночастиц углерода батареи с катодом из наноструктурированного $LiFePO_4$ превосходили обычные кобальтовые по токам разряда, кристаллическая структура электродов со временем практически не изнашивалась, поэтому количество рабочих циклов батареи возросло до 5000.





- ***Зарядка аккумулятора.***
- В процессе зарядки аккумулятора катионы лития, которые обладают наивысшим отрицательным потенциалом по сравнению с любыми другими металлами (-3,045 В относительно стандартного водородного электрода) и наименьшим размером иона, перемещаются и эффективно обратимо интеркалируют в материал анода.
- ***Разрядка аккумулятора.***
- Благодаря наноструктуре материала катода в процессе разрядки аккумулятора ионы лития способны обратимо эффективно интеркалировать в кристаллическую решетку данного диэлектрика на глубину до 50 нм. Такая структура катода обеспечивает высокую эффективность аккумулятора и более 3000 циклов зарядки-разрядки (80%).
- Завод Лиотех
- В декабре 2011 года в Новосибирской области на территории промышленно-логистического парка «Толмачево» дан старт российскому производству литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Завод "Лиотех" полностью соответствует всем нормам технологической и экологической безопасности. Мощность производства - более 1ГВт*ч, или примерно миллион аккумуляторов в год, делает компанию Лиотех игроком мирового уровня на динамично развивающемся рынке ЛИА.
- В производстве литий-ионных аккумуляторов используется наноструктурированный катодный материал литий-железо-фосфат ($LiFePO_4$). Применение данного материала позволяет достичь высокой плотности энергии аккумулятора, энергоэффективности, широкого рабочего диапазона температур, длительного срока эксплуатации, экологичности и безопасности. Аккумуляторы предназначены для всех видов электротранспорта и промышленных источников бесперебойного питания.

Завод «Лиотех» Новосибирск 2011

	$Pb\text{-}H_2SO_4$	Ni-Cd	Ni-MH	литий-ионные
Плотность энергии (Вт*ч/кг)	10 ÷ 35	40 ÷ 60	40 ÷ 80	90 ÷ 120
Удельная мощность (Вт/кг)	180	150	250 ÷ 1000	1000 ÷ 1800
Количество циклов	200 ÷ 400	500 ÷ 2000	400 ÷ 1500	2000 ÷ 5000
Саморазряд (% в месяц)	15 ÷ 35	10 ÷ 20	8 ÷ 15	2 ÷ 3
Максимальный постоянный ток	до 0,2 С	до 2 С	до 2 С	до 4 С
Температурный диапазон(^oC)	-20 ÷ +45	-10 ÷ +45	-10 ÷ +40	-60 ÷ +70
Цена ($/кВт*ч)	270	290	500 ÷ 1000	600 ÷ 1200
Особенности	наиболее распространен	эффект памяти	выделение газов	самые современные

Схема производства

1	Очистка воды на многоуровневой фильтрующей водоподготовительной установке.
2	Приготовление анодной и катодной масс на водной основе в вакуумных миксера.
3	Нанесение готовых смесей на поверхность фольги с двух сторон. На алюминиевую фольгу в рулонах наносится катодная смесь, на медную фольгу - анодная смесь. В процессе нанесения выполняется сушка (удаление излишков воды) нанесённых анодной и катодной смесей и их адгезия (слипание) с фольгой.
4	Разделение рулона фольги с нанесенной анодной или катодной смесью на два меньших и равных по ширине рулона.
5	Разрезанные рулоны анода и катода прокатывают для уплотнения материала, получения нужной толщины и однородности.
6	Вырезка (вырубка) базовых электродов из рулонов с нанесенной анодной и катодной массой.
7	Взвешивание и последующая сортировка каждого изготовленного базового электрода.
8	Последовательная укладка сортированных анодных и катодных электродов в стопку через сепаратор.
9	Сборка узлов выводных клемм аккумулятора на собранной стопке.
10	Сушка ядра аккумулятора в вакуумной печи. Установка ядра в корпус аккумулятора.
11	Запечатывание корпуса аккумулятора после проведения сушки.
12	Сушка запечатанного корпуса аккумулятора в вакуумной печи.
13	Заливка электролита в корпуса аккумулятора через отверстие для предохранительного клапана. Установка предохранительного клапана после окончания заливки.
14	Формирование аккумулятора малыми токами. Определение параметров аккумулятора. Испытание аккумулятора большими токами.
15	Наклейка этикетки со штрих-кодом изделия. Оформление паспорта.
16	Упаковка аккумуляторов в транспортировочную тару. Передача упакованных аккумуляторов на склад готовой продукции или отгрузка потребителю.

Батареи на основе ЛИА

- Литий-ионные источники энергии (батареи) с большим напряжением реализуются в виде последовательно-параллельной цепочки аккумуляторов. Безопасность эксплуатации таких батарей обязательно обеспечивается внешней электронной защитой от перезаряда и переразряда отдельных аккумуляторов. Она включает контроллеры, измеряющие напряжение каждого из них или блока из параллельно соединенных, и ключи для размыкания электрической цепи при достижении предельных величин напряжения. Для контроля температуры батареи используются термисторы. Устройство внешней защиты размещают обычно на плате, устанавливаемой прямо на аккумуляторе. Системы электронной защиты батарей у разных производителей могут существенно различаться, а доступ к этой части изделия часто защищен. BMS (Battery Management System) является необходимой частью любых аккумуляторных батарей. Часто оно включает в себя систему охлаждения/подогрева. Устройство аккумуляторной батареи для электромобилей представлено на рис.

•В случае использования ячеек (Cell) малой емкости, они собираются в блоки (Pack), затем блоки объединяют в батарею (Battery) – на каждом этапе вводятся дополнительные электронные элементы контроля/управления и механические элементы жесткости, прочности и охлаждения. В случае использования ячеек большой емкости, их консолидация в батарею, как правило, происходит существенно проще и не требует большого числа вспомогательных элементов.

Литий-ион-полимерные (Li-ion-pol) аккумуляторы

Электролит наносят на пористую ионообменную полимерную плёнку, которая имеет электроизоляционные свойства, но обеспечивает обмен ионами в условиях заряда и разряда В основе идеи литий-полимерного аккумулятора лежит открытое явление перехода некоторых полимеров в полупроводниковое состояние в результате внедрения в них ионов электролита. Проводимость полимеров при этом увеличивается более чем на порядок.

Серийно выпускаются ***Li-ion-pol*** аккумуляторы с электролитами, которые могут быть подразделены на **3 группы:**

- **сухие полимерные электролиты** (например, на базе полиэтиленоксида, в который вводятся различные соли лития);
- **гель-полимерные гомогенные электролиты**, которые образуются при внедрении в полимер с солями лития пластификатора-растворителя; в Li-ion полимерном аккумуляторе используется твердый электролит, заменяющий пористый сепаратор. Гелевый электролит добавляется только для увеличения ионной электропроводности
- **неводные растворы солей лития**, сорбированные в микропористой полимерной матрице.

На электродах литий-ион-полимерных аккумуляторов протекают такие же реакции как и у литий-ионных аккумуляторах. Аккумуляторы такого типа можно размещать в одежде, обуви и других предметах промышленного использования.

Преимущества:1) очень малая толщина, малый вес; 2) гибкий форм-фактор (любой размер и форма); 3) устойчивость к перезаряду, невозможность утечки электролита; 4) возможность применения в жарком климате (отдача тока при повышенной температуре улучшается).

Недостатки литий-ион-полимерных аккумуляторов по сравнению с литий-ионными являются меньшая электроёмкость, отрицательное влияние глубоких разрядов, меньший ресурс и высокая стоимость.