



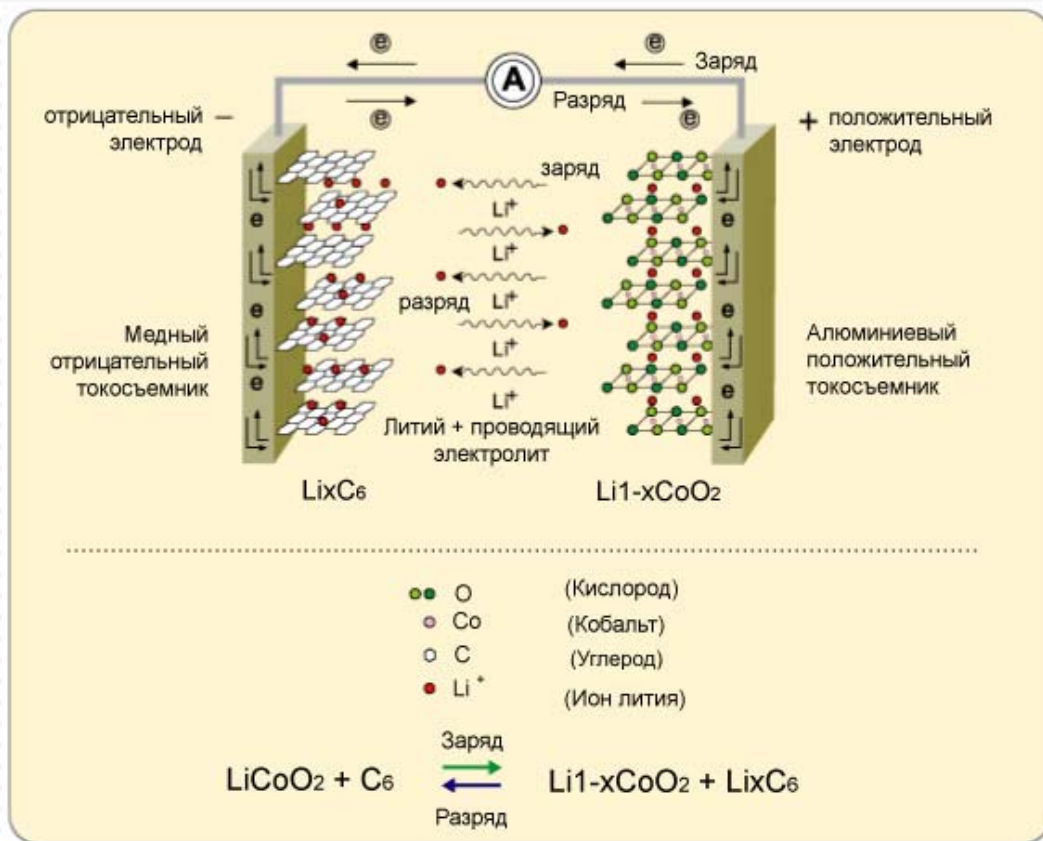
33 Фрумкинские чтения по электрохимии

Октябрь 2009

ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ

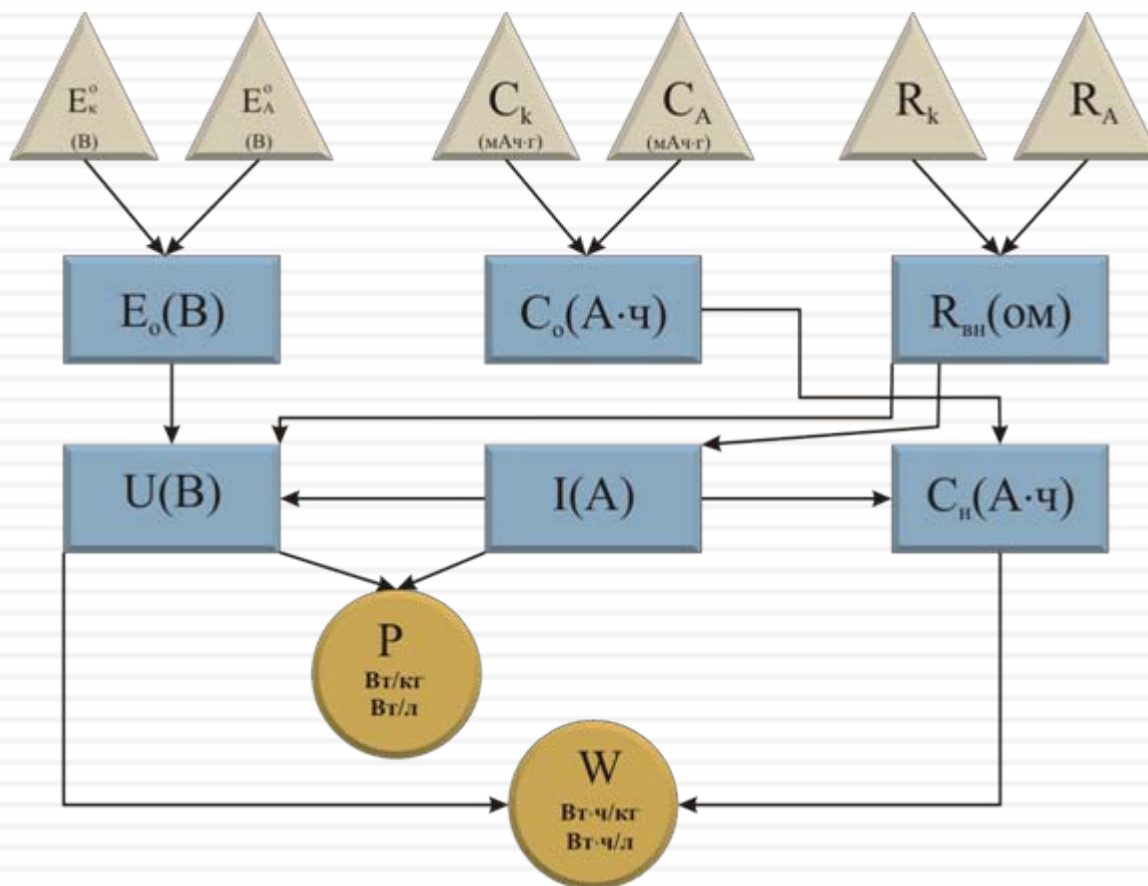


Схема работы литий-ионного аккумулятора



Параметры электродов и электрохимические характеристики источника тока

3



$$W = U \cdot I \cdot t$$

$$C = I \cdot t$$

$$P = U \cdot I$$

Что предшествовало созданию литий-ионных аккумуляторов?

- Потребности электронной техники в миниатюризации источников тока
- Создание первичных литиевых элементов - 70-е годы
- Попытки создать литиевый аккумулятор.
Поиски материала катода
- 1976 – Whittingham впервые продемонстрировал быструю обратимую интеркаляцию лития в TiS_2
- Дендритообразование.
- Goodenough: исследования и результат.

Выбор «окна» электрохимической стабильности электролита

5

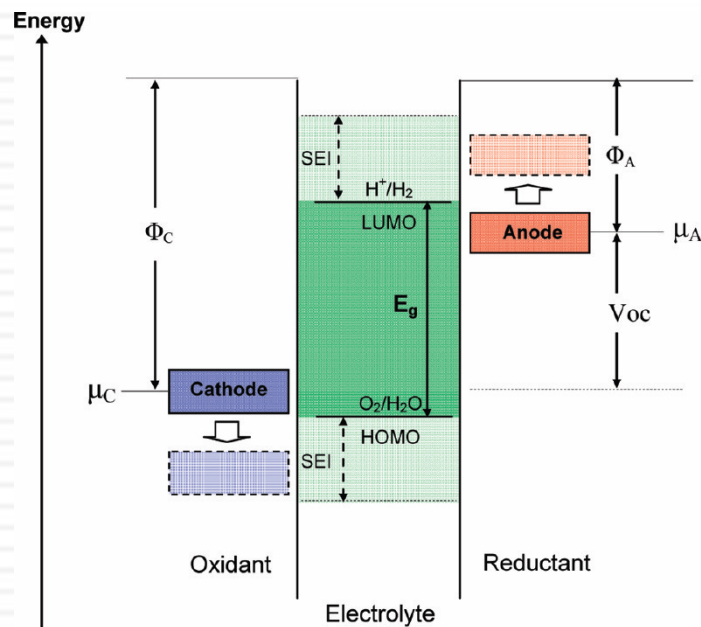


Figure 1. Schematic open-circuit energy diagram of an aqueous electrolyte. Φ_A and Φ_C are the anode and cathode work functions. E_g is the window of the electrolyte for thermodynamic stability. A $\mu_A > \text{LUMO}$ and/or a $\mu_C < \text{HOMO}$ requires a kinetic stability by the formation of an SEI layer.

John B. Goodenough* and Youngsik Kim

Texas Materials Institute, University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712

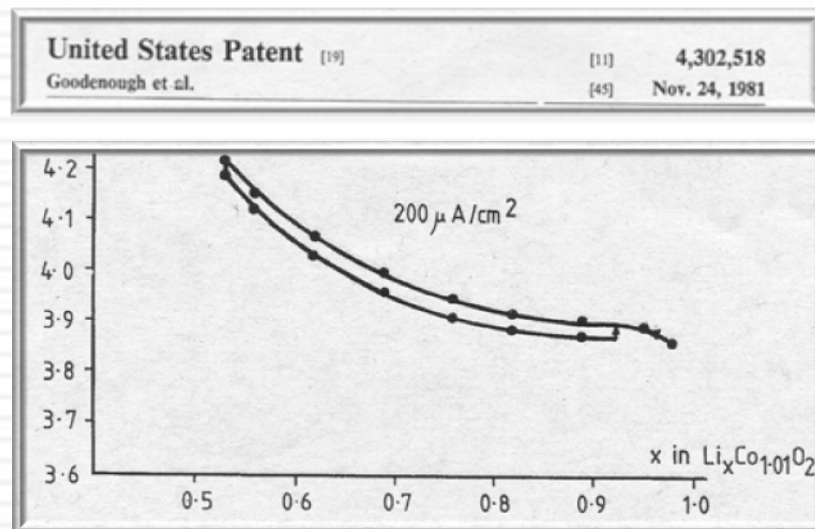
Received May 27, 2009. Revised Manuscript Received July 9, 2009

Chem. Mater. XXXX, XXX, 000–000 A

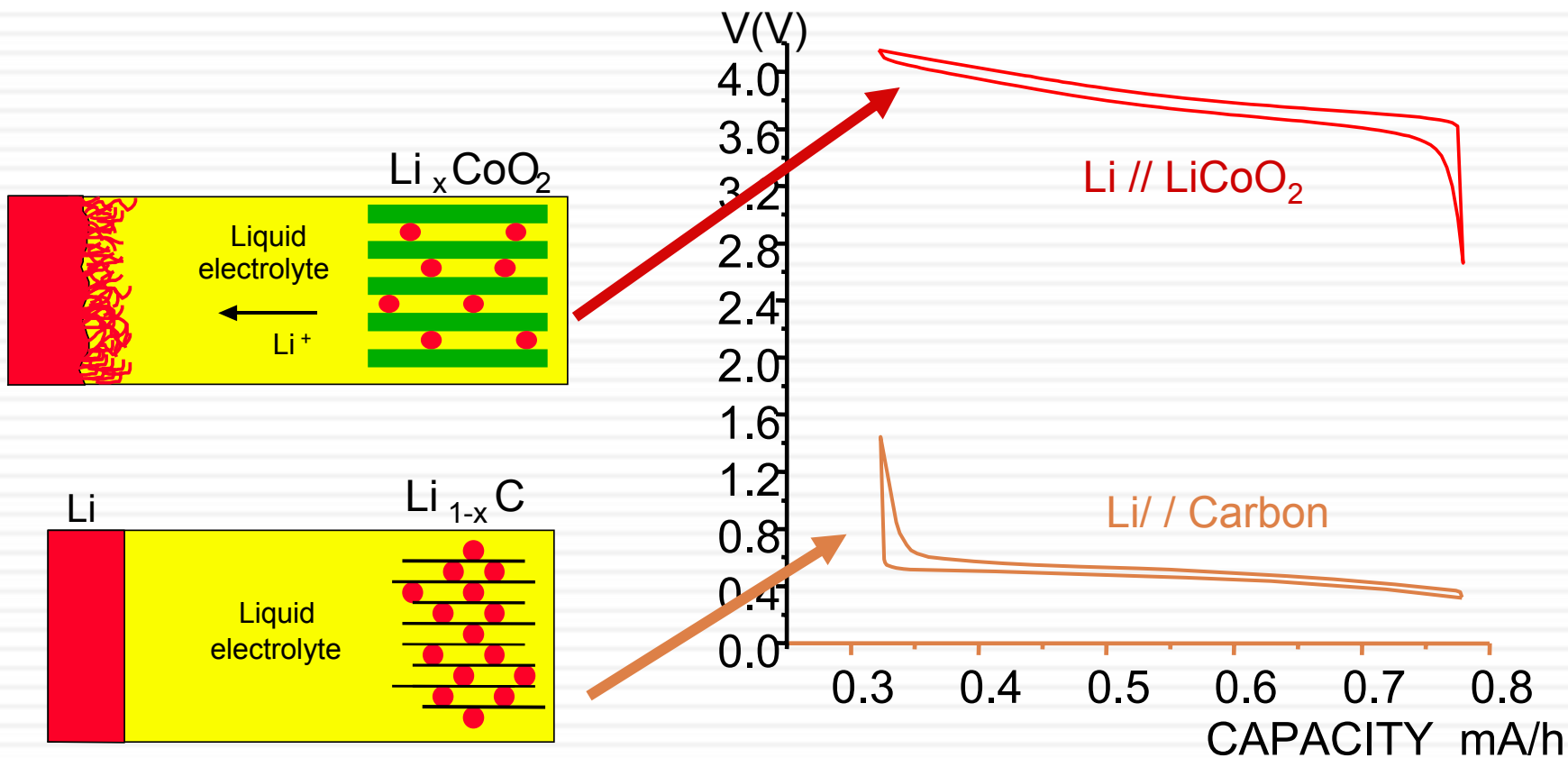
DOI:10.1021/cm901452z

Как появился Li_xCoO_2

6

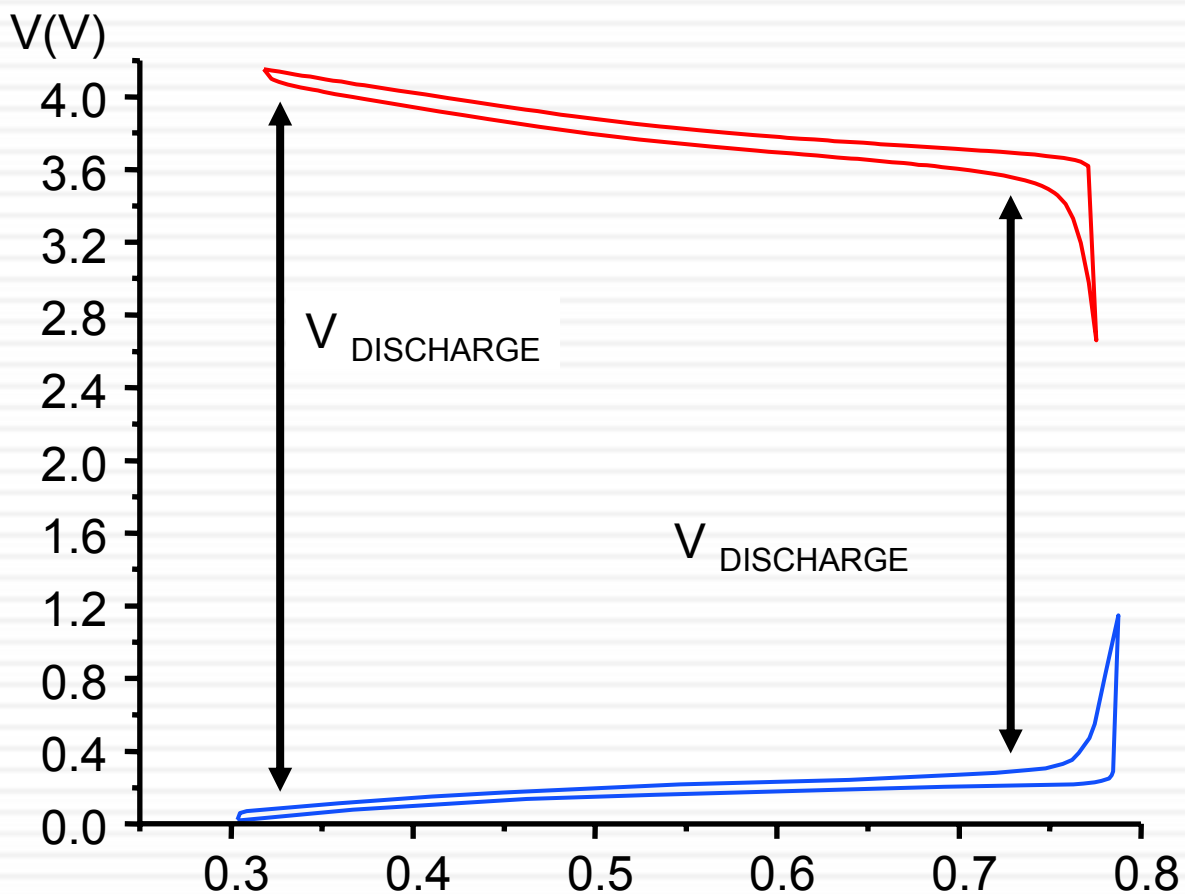
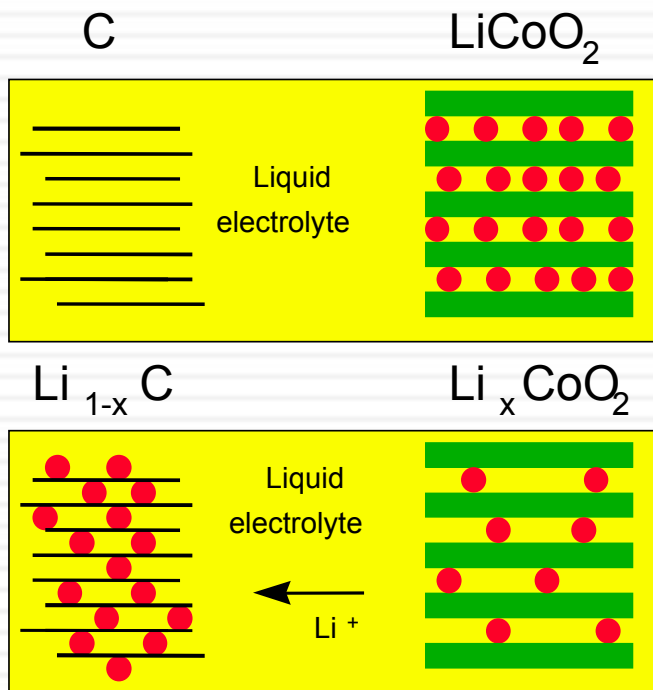


Переход от литиевых аккумуляторов к литий-ионным



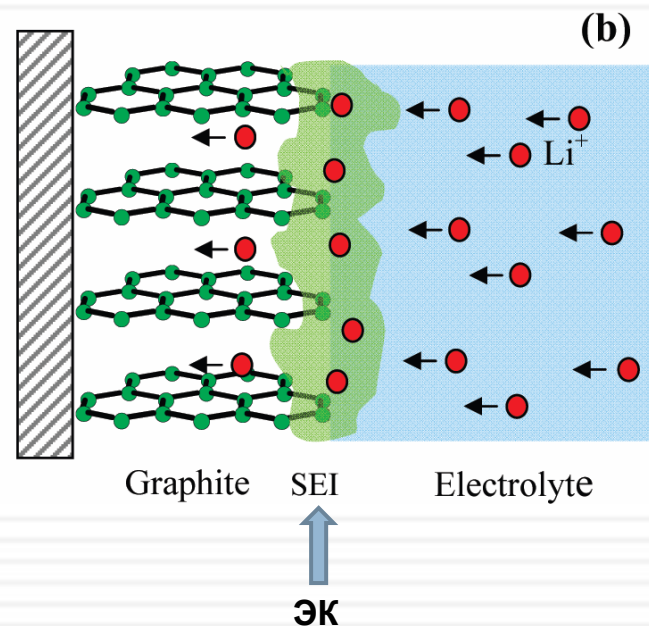
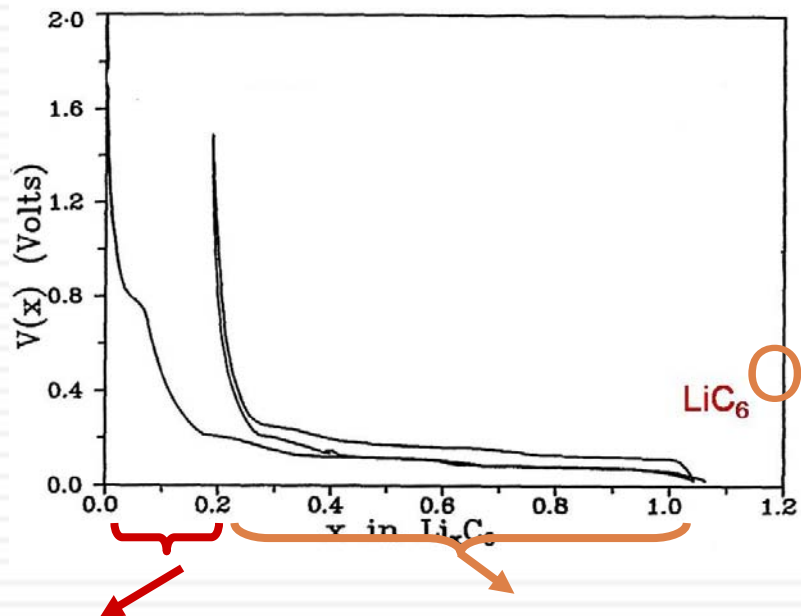
Использование углерода вместо лития привело к созданию литий-ионных аккумуляторов

8



Интеркаляция лития в графит

9



- (8) Fong, R.; van Sacken, U.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, 2009.
- (9) Yazami, R. *Electrochim. Acta* 1999, 45, 87.

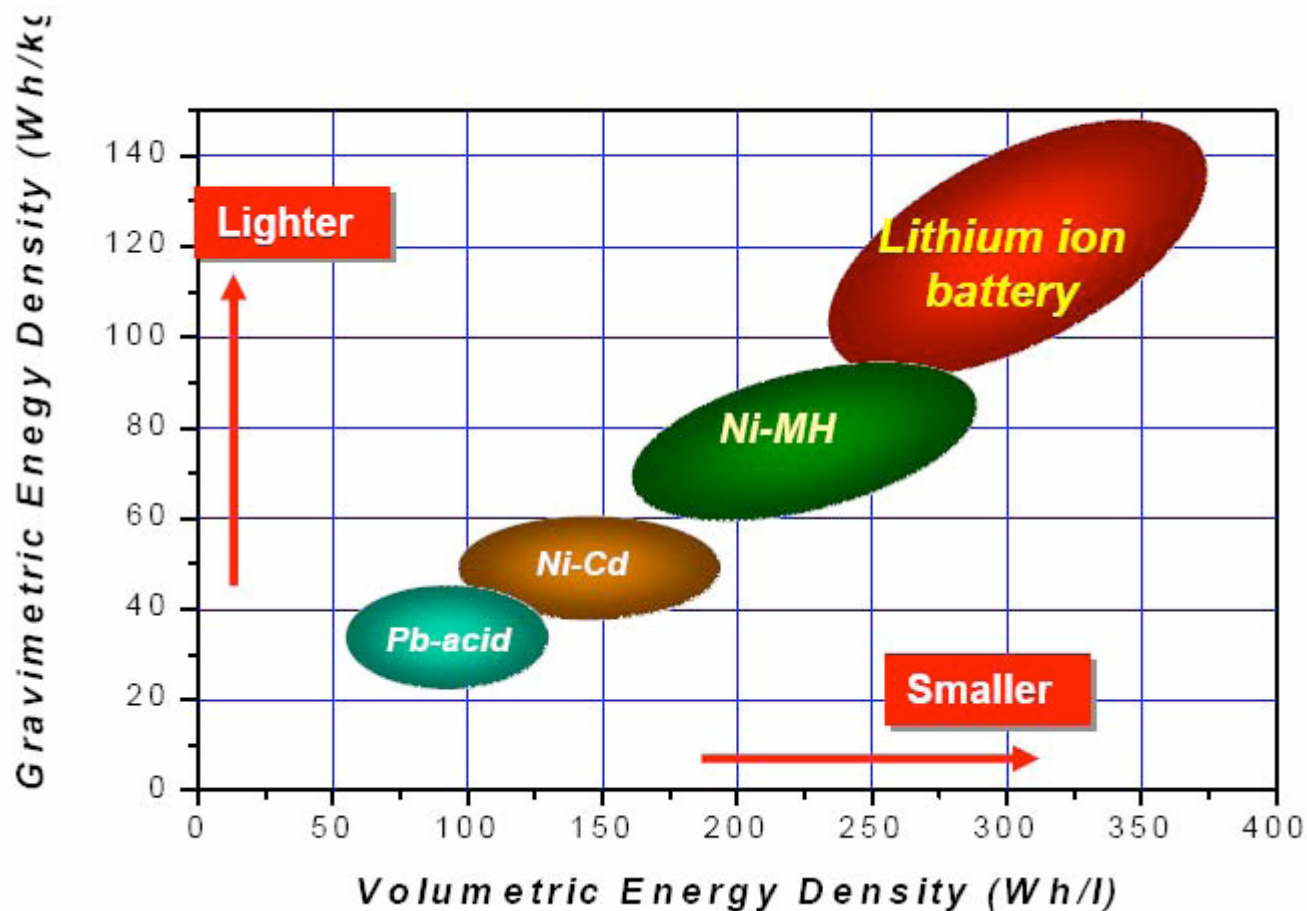
УСЛОВИЯ УСПЕШНОЙ РАЗРАБОТКИ И ПРОИЗВОДСТВА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

10



Удельные энергетические характеристики аккумуляторов разных электрохимических систем

11

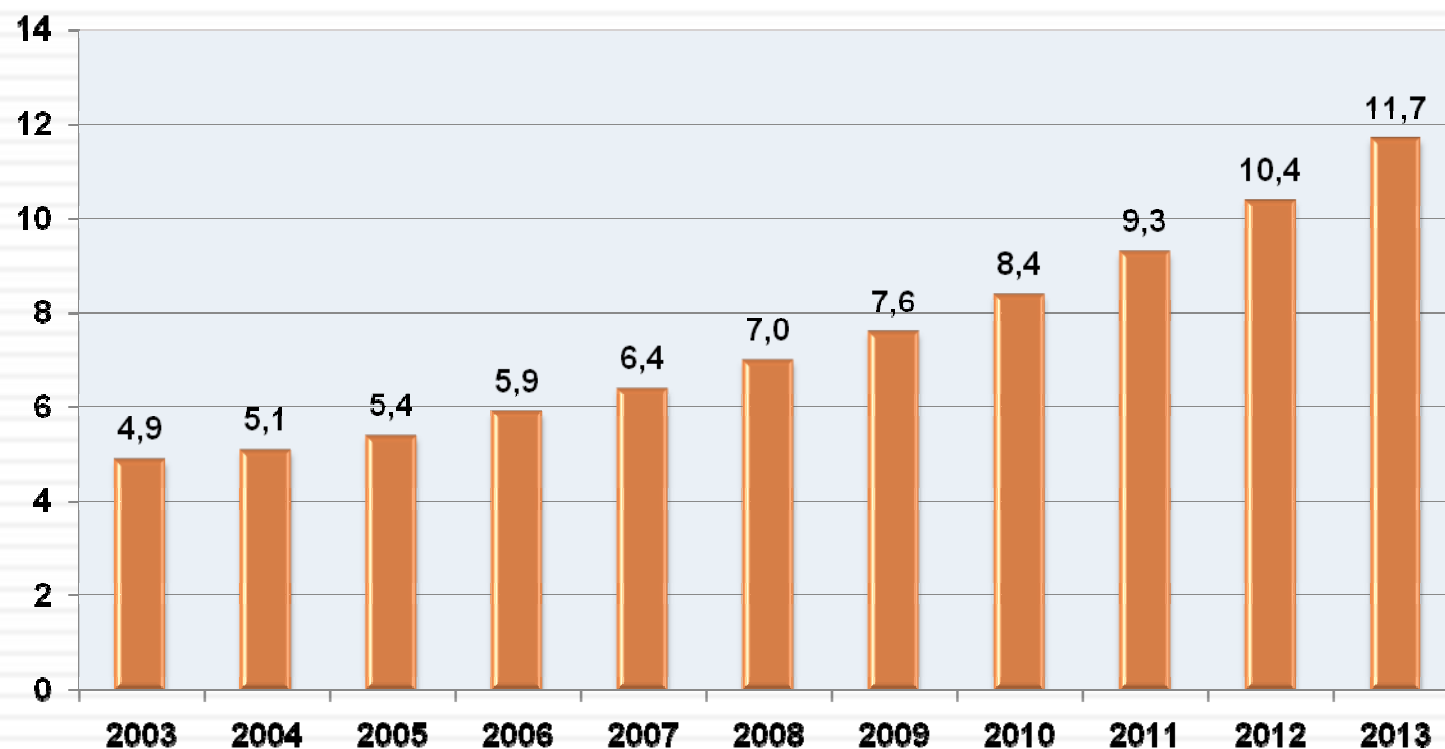


Области применения малогабаритных ЛИА

12

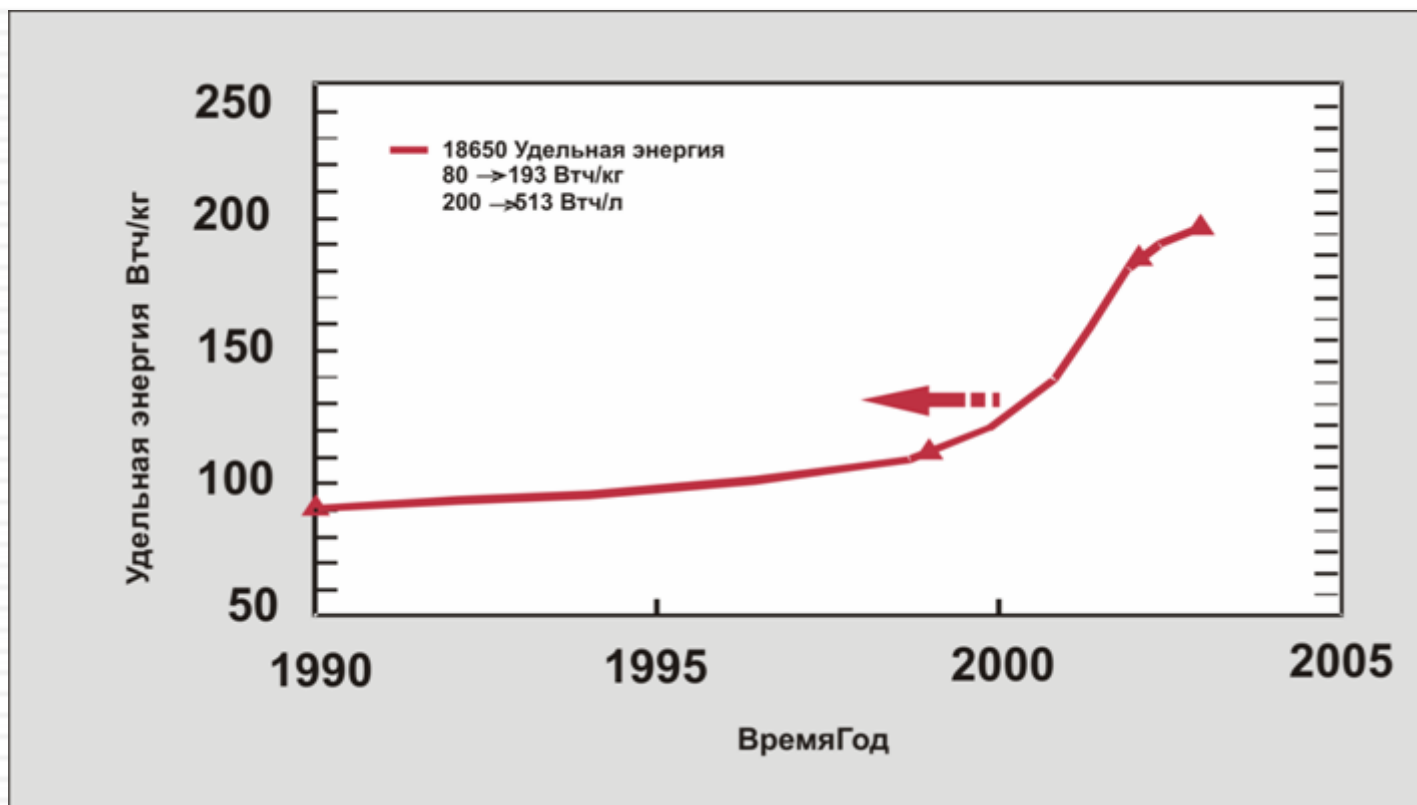


РОСТ ОБЪЕМОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛИА, \$млрд.



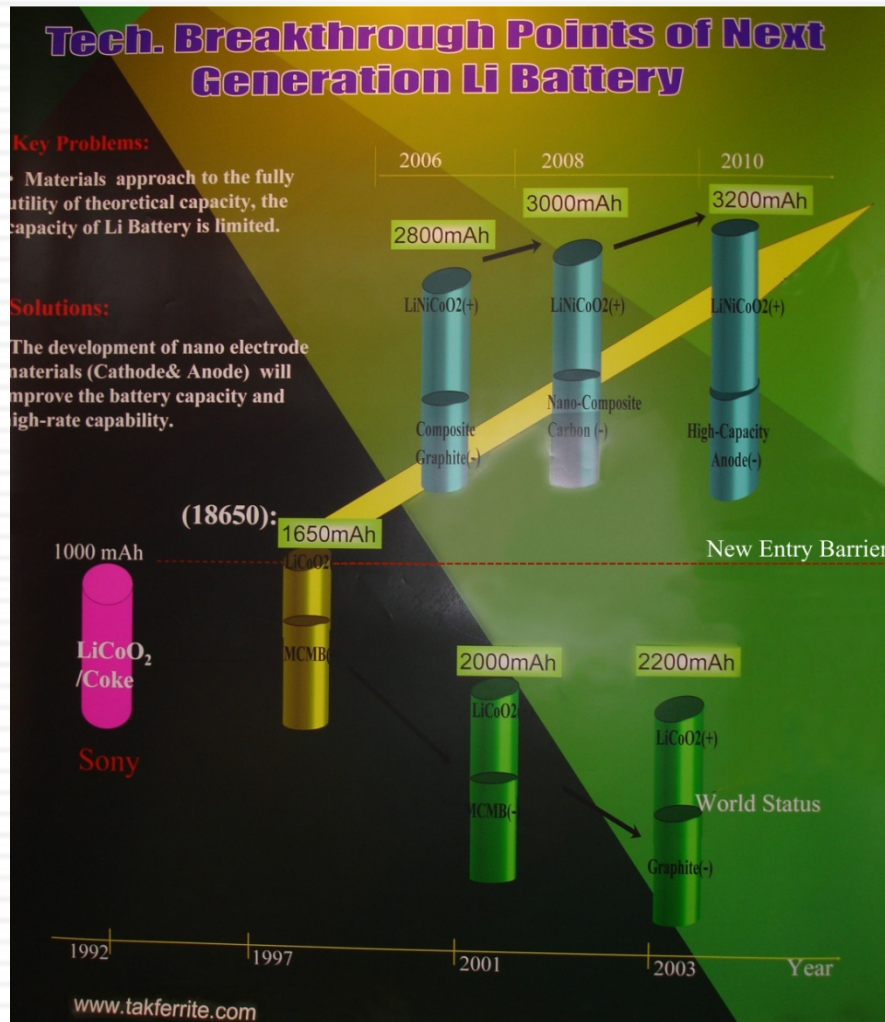
Рост характеристик ЛИА 18650

14



Рост характеристик ЛИА 18650

15

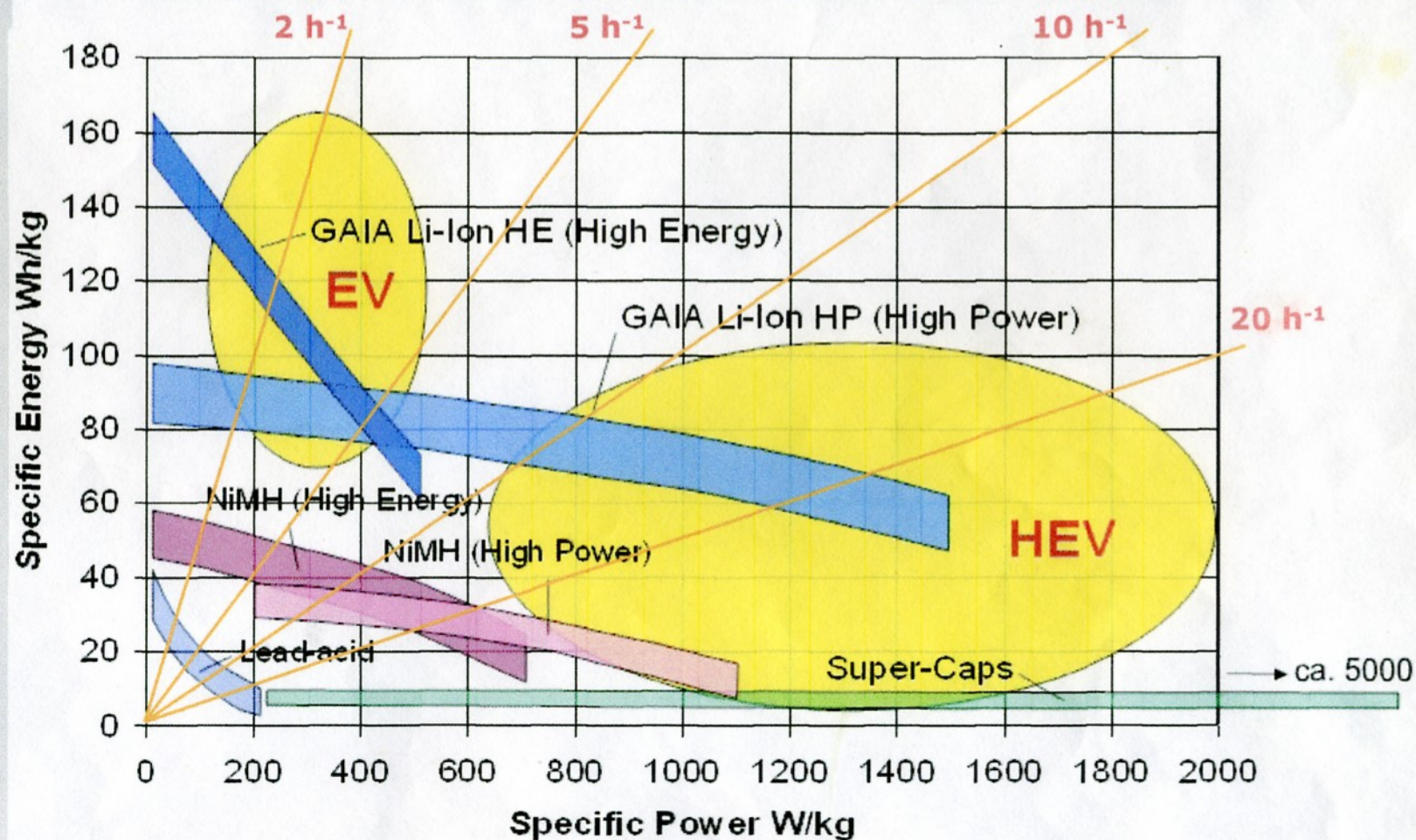


Новые области применения ЛИА

- ❑ Специальные применения (космос, авиация, морской флот, армия).
- ❑ Электротранспорт
- ❑ Системы энергосбережения
- ❑ Системы выравнивания нагрузки в электрических сетях
- ❑ Электроинструмент

Диаграммы Регоне для различных систем

17



Требования к АБ для ЭМ (минимальные и перспективные)

- Р при глубине разряда 80% в импульсном режиме (30 с):
300→400 Вт/кг; 460 →600 Вт/л.
- W (при C/3):
150 → 200 Втч/кг; 230 → 300 Втч/л;
- Срок службы: 10 лет →15
- Количество циклов: 1000 (80%) →5000
- Продажная цена : ниже \$ 20/кВт; ниже \$ 500/кВтч
- Безопасность

НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ДАЛЬНЕЙШЕМУ РАЗВИТИЮ ЛИА

19

Повышение энергетических характеристик

Снижение деградации характеристик в процессе циклирования и хранения, в том числе высокотемпературного

Повышение мощностных характеристик

Улучшение характеристик при отрицательных температурах

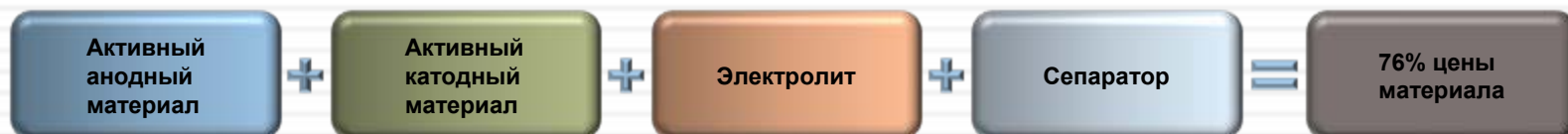
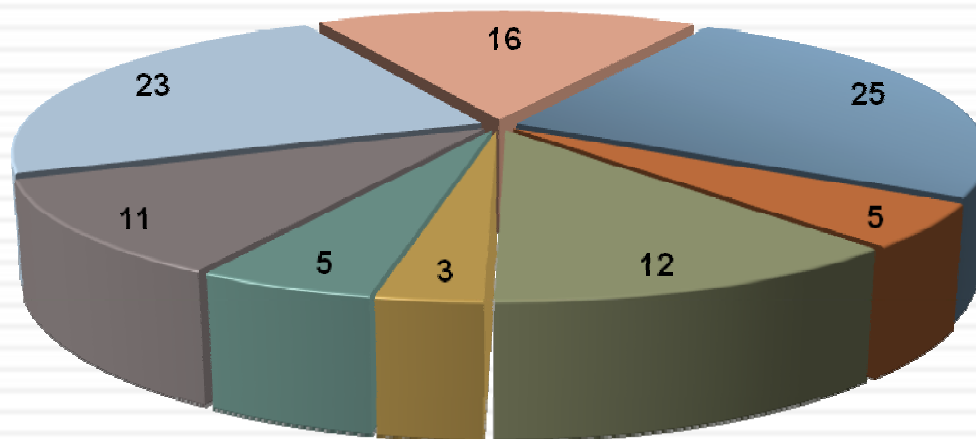
Повышение пожаробезопасности

Снижение экологической опасности

Снижение себестоимости

Вклад отдельных компонентов в общую стоимость материалов ЛИА

- активный материал положительного электрода 25%
- углерод для положительного электрода и связующее 5%
- активный материал отрицательного электрода 12%
- связующее отрицательного электрода 3%
- положительный токосъем 5%
- отрицательный токосъем 11%
- сепаратор 23%
- электролит 16%



Виды используемых углеродных материалов

Разупорядоченные углероды	МСМВ	
	Нефтяной кокс	Игольчатый
		Рядовой
		Губчатый
	Угольный кокс	
Упорядоченные углероды	Смола, полимер	Твердые углероды
	Натуральный графит	
	Искусственные графиты	

Используемые углеродные анодные материалы

22

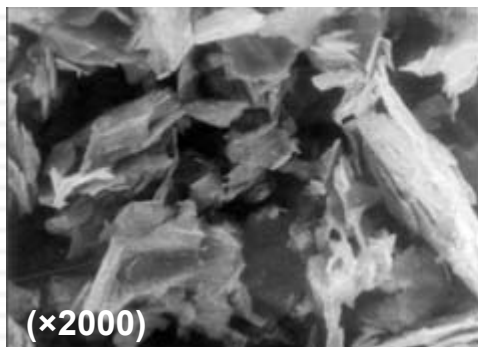


	Кокс	MSMB	Графит натуральный	Синтетический графит	Графит натуральный сферолизированный
$C_{\text{обр}}, \text{мАч/г}$	200-250	280-300	300-330	300-320	350-370
$C_{\text{необр}}, \%$	15-20	5-6	7-10	7-10	5-6

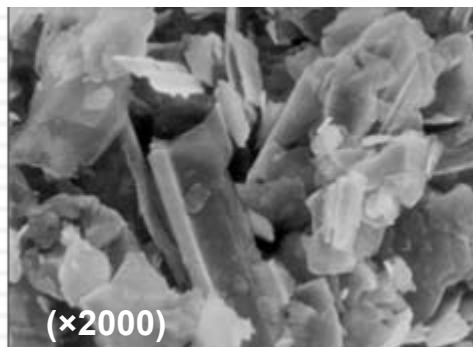


Сканирующие электронные микрографии углеродных анодных материалов различной структуры

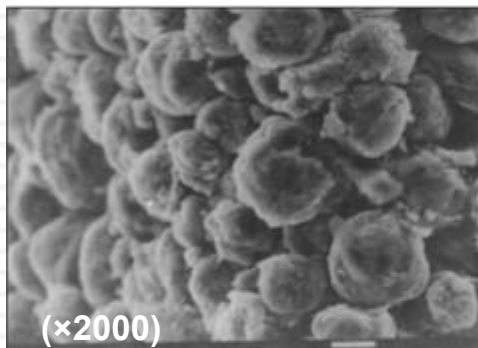
23



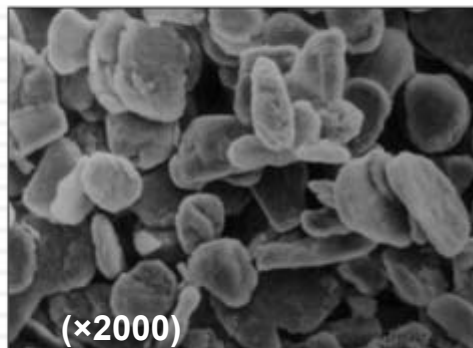
НАТУРАЛЬНЫЙ ГРАФИТ



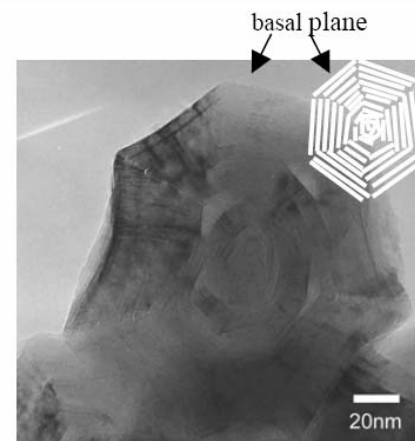
КОКС



MCMB



СФЕРОЛИЗОВАННЫЙ
НАТУРАЛЬНЫЙ ГРАФИТ



ПУТИ УСТРАНЕНИЯ НЕДОСТАТКОВ ГРАФИТА

24

1

- поверхностная обработка (пироуглеродное покрытие; покрытие смолами с последующей карбонизацией)

2

- выбор оптимального способа размола

3

- сферолизация частиц

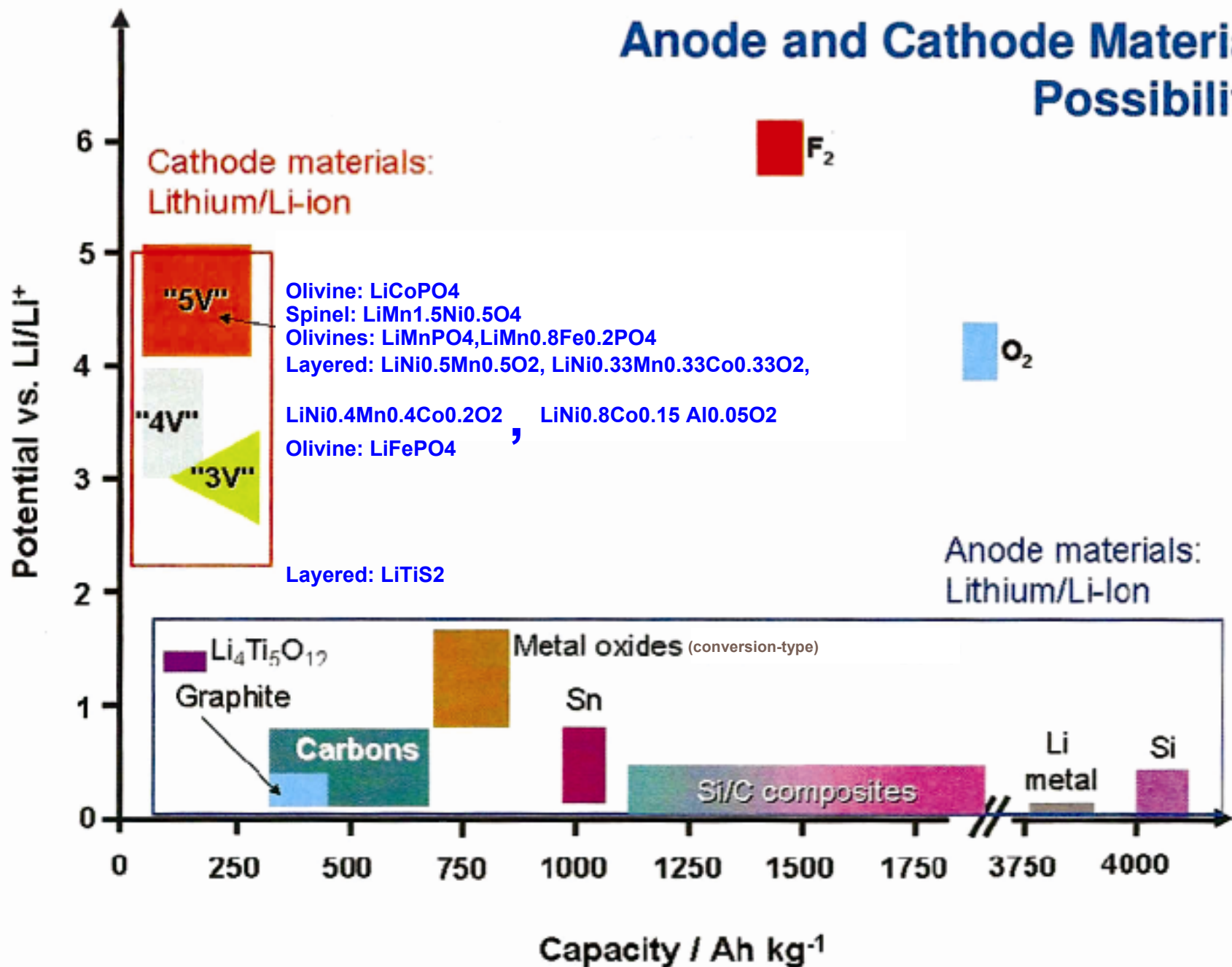
4

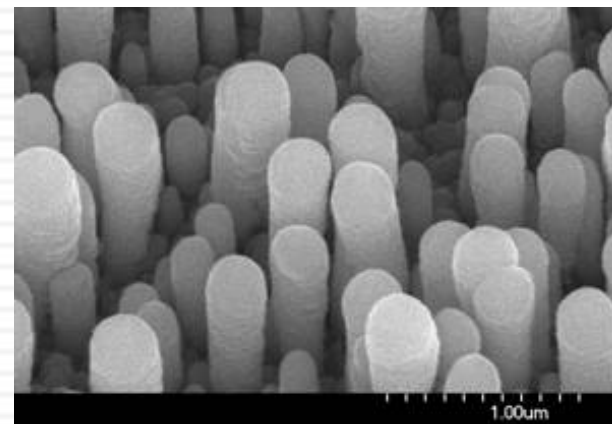
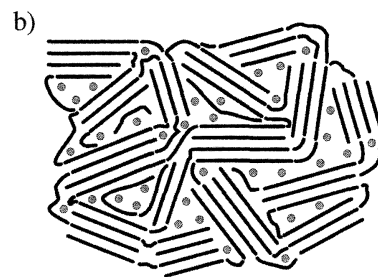
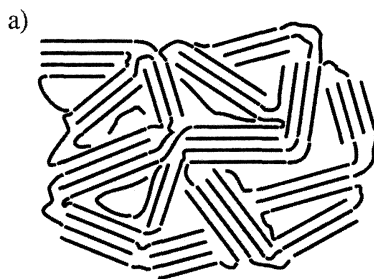
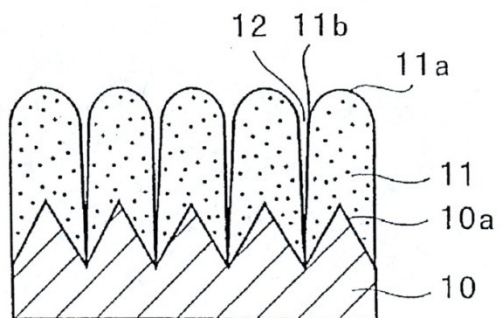
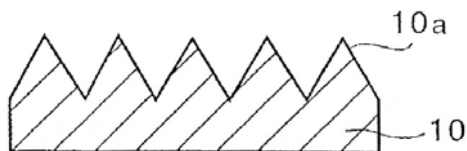
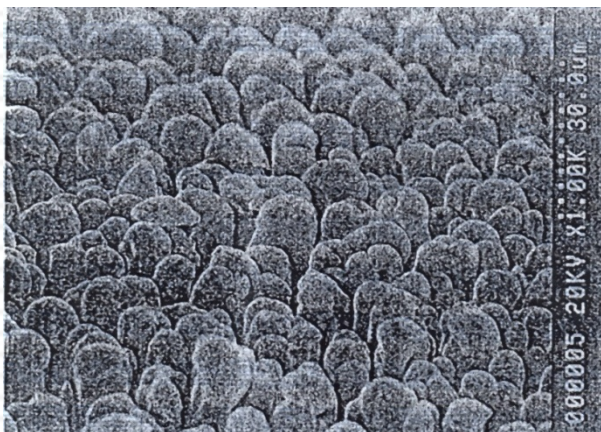
- Формирование ромбоэдрической фазы

5

- подбор электролита

Anode and Cathode Materials: Possibilities



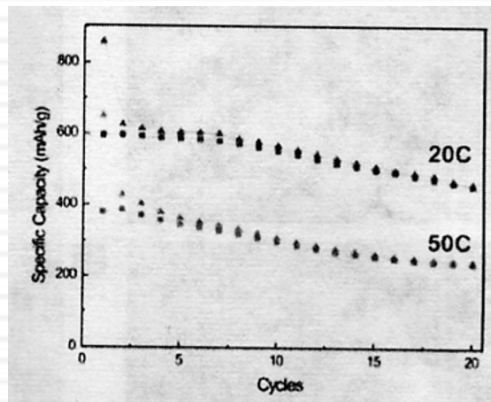
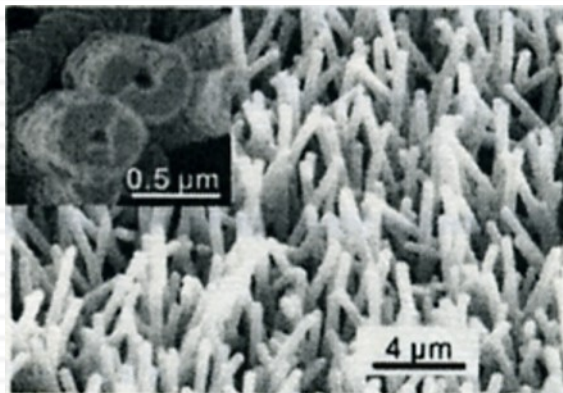


D.P. Abrahama, M. Bettge b, S. Burdin b,
S. MacLarenb, I. Petrovb, E. Sammannb
aChemical Sciences and Engineering Division,
Argonne National Laboratory,
9700 South Cass Ave., Argonne, Illinois 60439 USA
bFrederick Sietz Materials Research Laboratory,
University of Illinois at Urbana-Champaign
104 S. Goodwin Avenue, Urbana, IL 61801 USA

- а) разупорядоченный углерод
- б) кремний, диспергированный в разупорядоченном углероде.



- Мезопористые нановолокна, выращенные на Ti подложке химическим путем.
- $C_{\text{зар.}}$ 1124 мА·ч/г
- $C_{\text{разр.}}$ 859 мА·ч/г



Yanguang Li, Bing Tan, and Yiyi Wu*

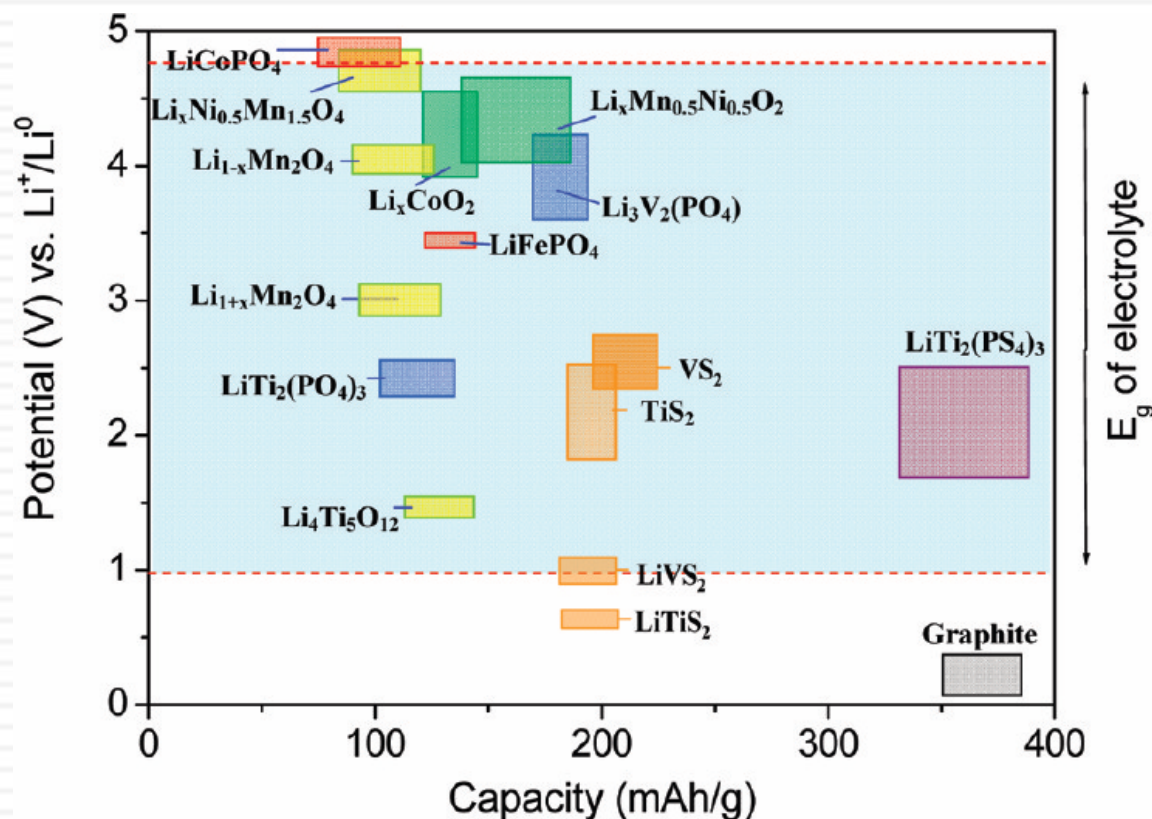
Department of Chemistry, The Ohio State University, 100 West 18th Avenue,
Columbus, Ohio 43210

**NANO
LETTERS**

2008
Vol. 8, No. 1
265–270

Характеристики различных используемых электродных материалов

28



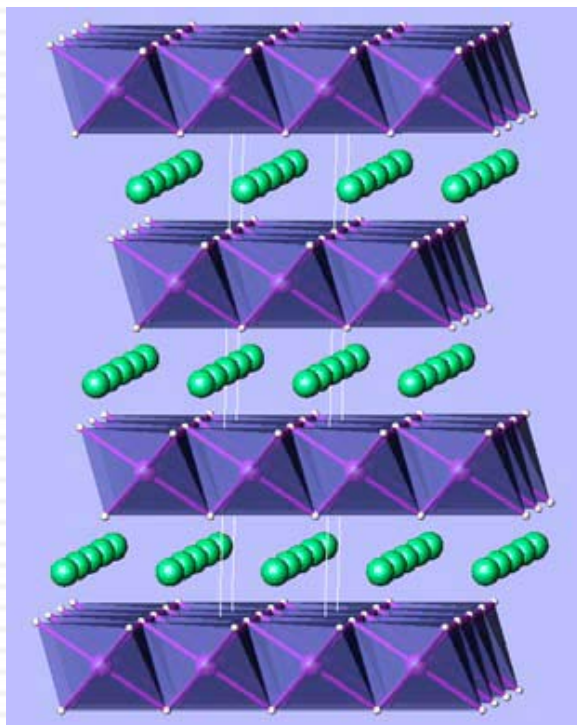
John B. Goodenough* and Youngsik Kim

Texas Materials Institute, University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712

Received May 27, 2009. Revised Manuscript Received July 9, 2009

Chem. Mater. XXXX, XXX, 000–000 A

DOI:10.1021/cm901452z



α -NaFeO₂

Достоинства:

- Наиболее простая структура;
- Наиболее простая технология;
- $c_T \sim 280 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$; $k_D \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{с}$; $\sigma \sim 10^{-3} \text{ C/cm}$

Недостатки:

- Структурная неустойчивость (циклирование до $x \sim 0.5$ ($V \sim 4.2 \text{ В}$, $c \sim 145 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$))
- Химическая нестабильность при взаимодействии с электролитом;
- Деградация в процессе циклирования



- Способность к тепловому разгону;
- Экология;
- Высокая цена

Смешанные слоистые оксиды: LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$ и др.)

30

Цель:

- Увеличить емкость и рабочее напряжение;
- Увеличить скорость диффузии;
- Увеличить деградационную стойкость
- Снизить цену, улучшить экологию

Твердые растворы

- $\text{LiMO}_2 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$
- ($\text{M} = \text{Mn}_{1,5} \text{Ni}_{0,5}; \text{Co}; \text{Ni}$)
- $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$
 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2$
 $\text{C} = 200\text{--}270 \text{mAh/g}$

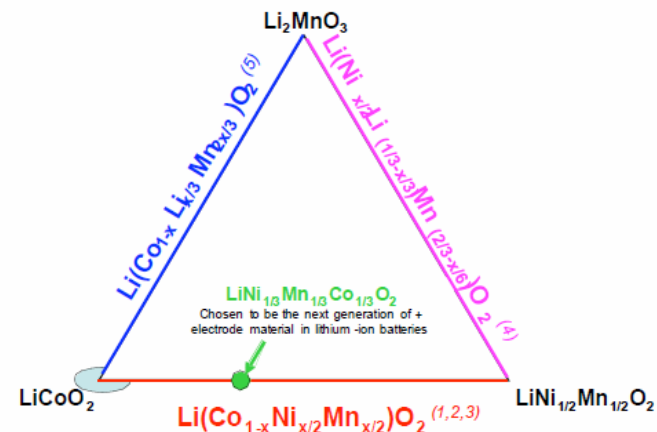
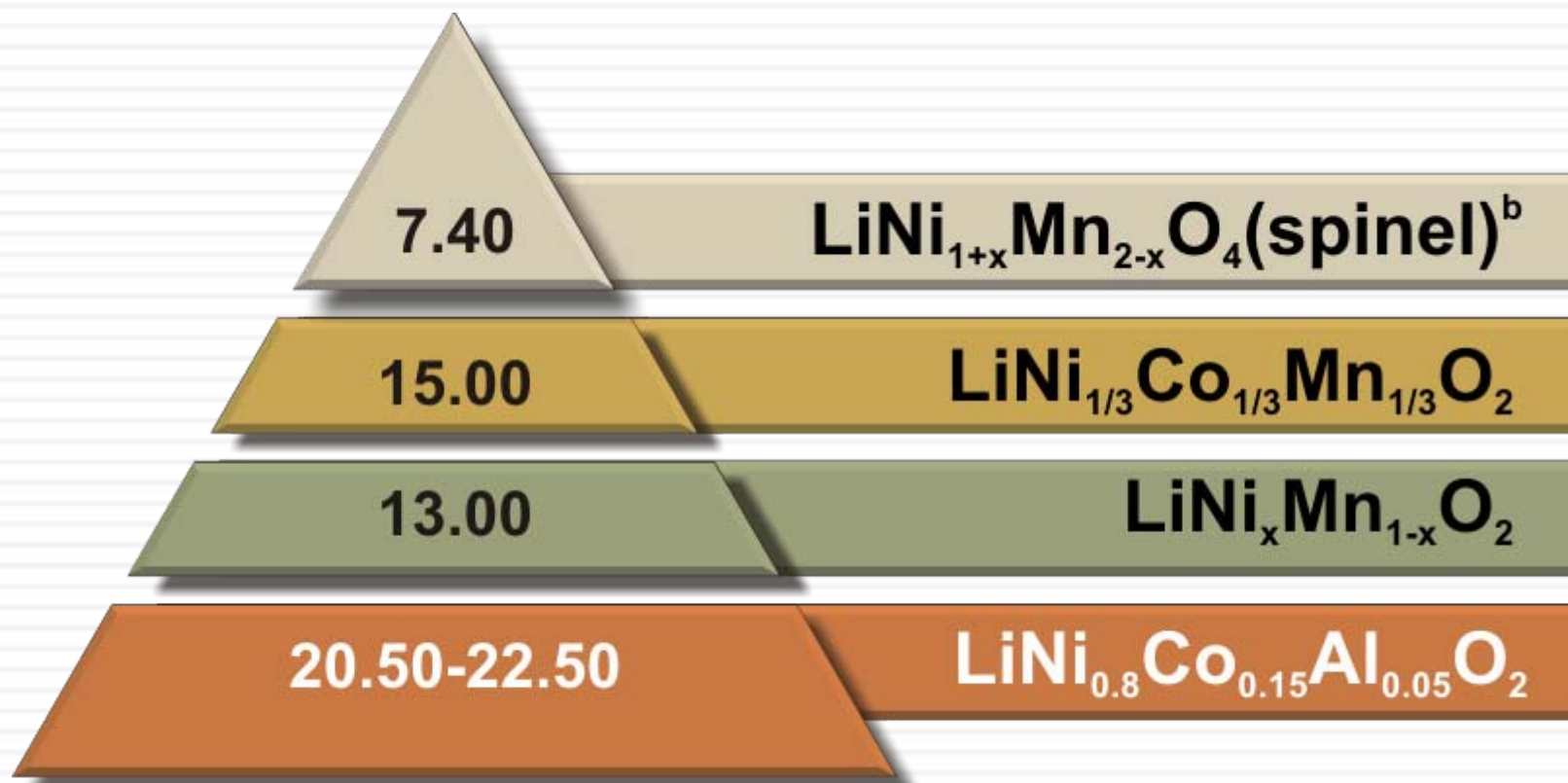


Table 1. Cost of Transition Metals

	Fe	Mn	Ni	Co
Market price of metal [\$/kg]	0.23	0.5	13	25

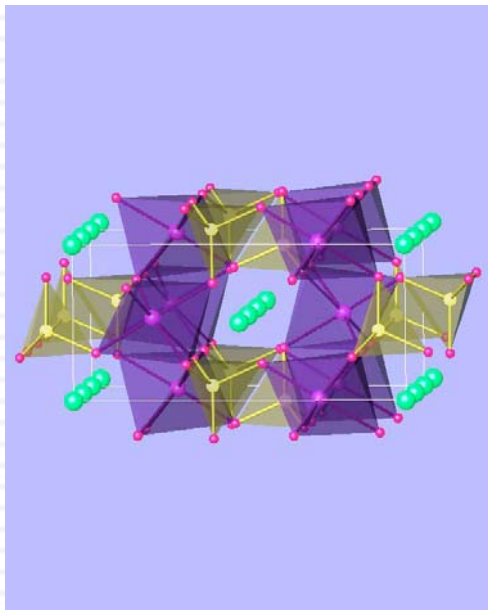
СТОИМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, \$/кг

31



LiFePO₄ со структурой оливина

32



Выход

- введение электропроводящих добавок (углерод)
- введение допантов (Nb, Mn)
- наноразмерные частицы
- наноразмерные электропроводящие покрытия

$C_T = 170 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$; $E \sim 3.5 \text{ В}$



Достоинства

- термическая и циклическая устойчивость
- экологическая безопасность
- низкая стоимость

Недостатки

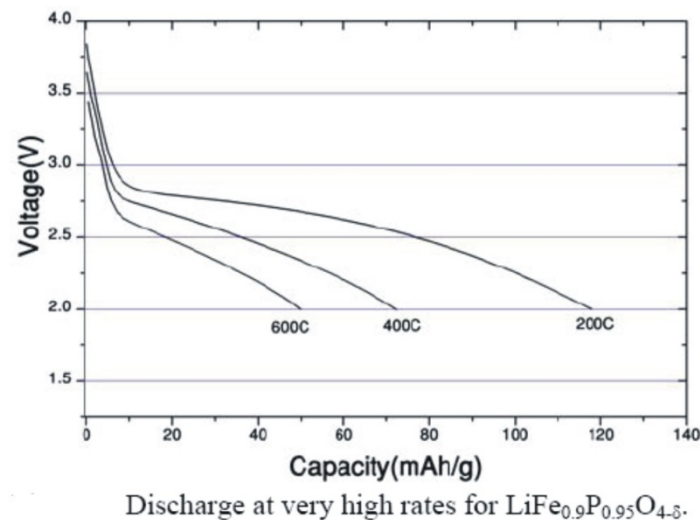
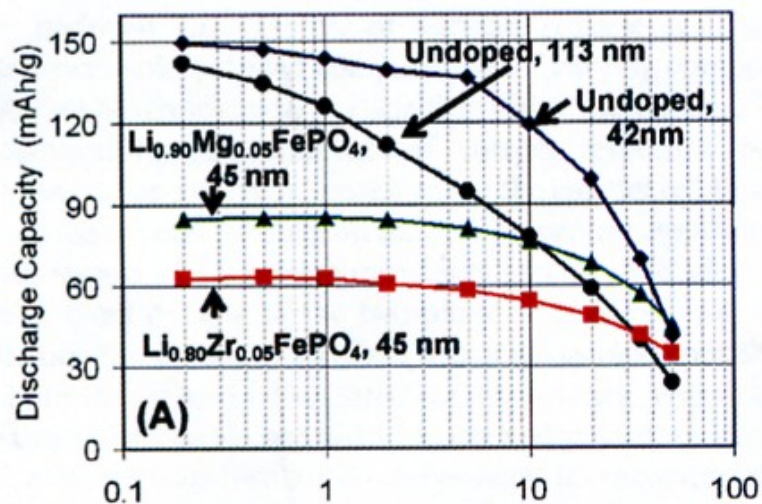
- электронная проводимость $\sim 10^{-9} \text{ С/см}$
- $D \sim 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$
- низкое значение рабочего напряжения

A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada and J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1609

Влияние размера наночастиц и допантов на скоростные характеристики оливинов

33

Article



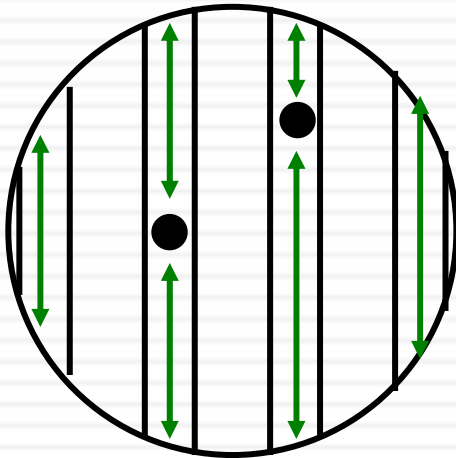
N. Meethong Yu-H. Kao Chem Mater. 2009

B. Kang and G. Ceder. 216th ECS Meeting, 2009

Relevance for LiFePO_4 : Two particle size regimes

Number of defects in a channel scales linearly with channel length

Small particles

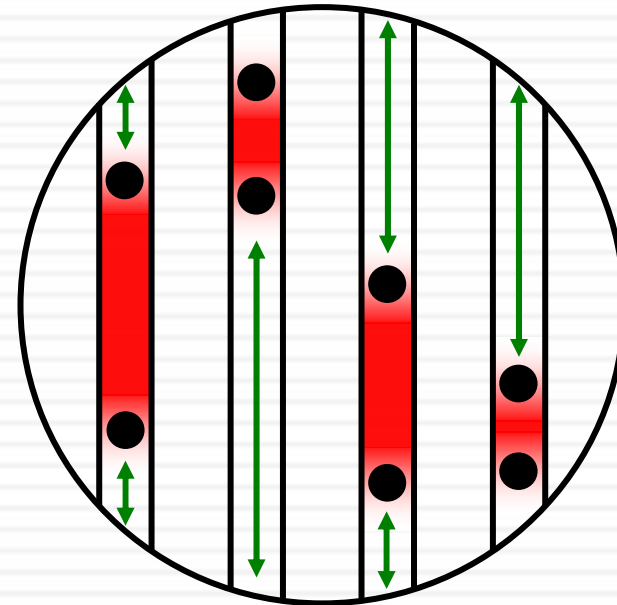


One or less defect per tunnel



All capacity is accessible at high rate

Large particles



Multiple defects per tunnel

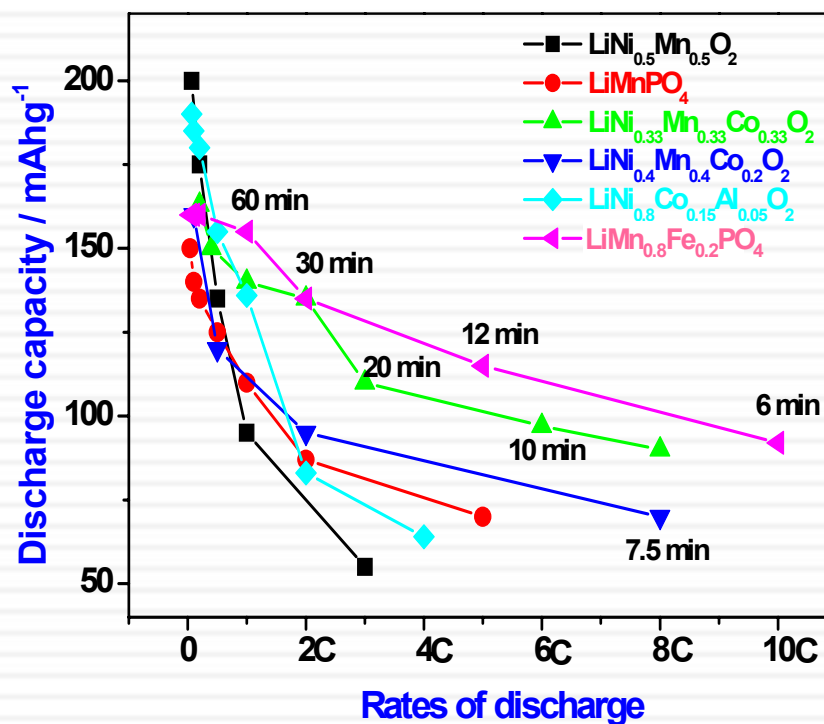


Some capacity can not be accessed at high rate

LiMnPO₄

35

- LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄
- C=150 мАч/г
- Хорошие скоростные характеристики
- Циклируемость
- Термическая и электрохимическая стабильность



Требования к электролиту

- Соответствие «окна» электрохимической стабильности электролита рабочей области потенциалов электродов
- Ионная проводимость $>10^{-4}$ См/см в интервале температур от -40 до $+60^{\circ}$ С
- Сохранение поверхности раздела электрод/электролит при циклировании (при изменении объема частиц)
- Химическая стабильность, в том числе при повышенных температурах.
- Химическая стабильность по отношению к электродам. Способность формировать SEI.
- Безопасность.
- Низкая токсичность
- Низкая цена

ВАРИАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЛИА



ЭК:ДМК=1:1

ЭК:ДМК=2:1

ЭК:ДМК=1:2

ЭК:ДЭК=1:1

ЭК:ЭМК=1:1

ЭК:ДЭК:ДМК = 2:1:2

ЭК:ДЭК:ДМК = 1:1:1

ПК: ДЭК:ДМК = 1:1:3

ВАРИАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР



ЭК:ДЭК:ДМК:ЭМК = (1:1:1:2)

ЭК:ДЭК:ДМК:ЭМК = (1:1:1:3)

ЭК:ДЭК:ДМК:ЭМК = (1:1:1:1)

ЭК:ДЭК:ДМК:МА

ЭК:ДЭК:ДМК:ЭП

ЭК:ДЭК:ДМК:ЭВ

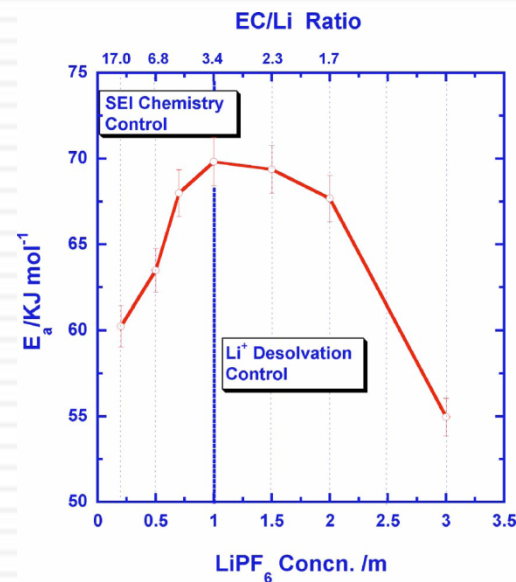
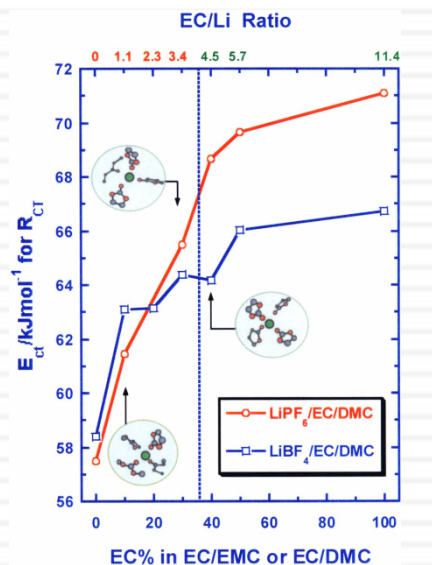
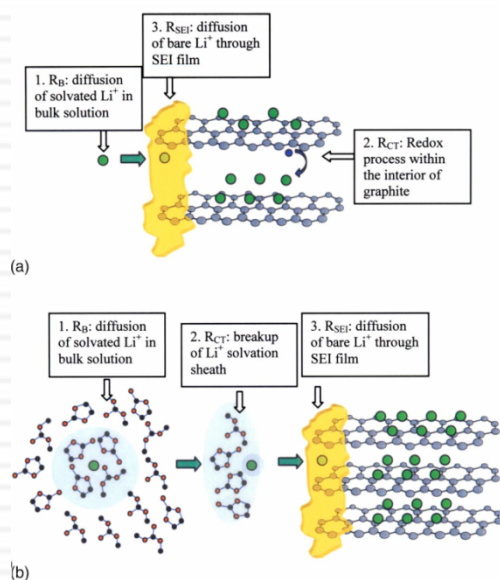
γ -БЛ:ЭК:ВК

ЭК:ПК:МЭК

Фторированные аналоги одного из растворителей

Влияние сольватной оболочки на процесс переноса заряда

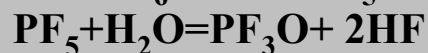
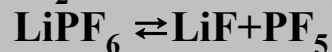
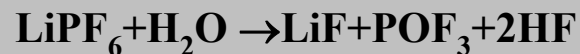
38



Kang Xu*

Electrochemistry Branch, Sensor and Electron Devices Directorate, U. S. Army Research Laboratory, Adelphi, Maryland 20783-1197, USA

Влияние LiPF_6 на деградацию ЛИА



Константа скорости реакции
 $\text{ЭК/ДМК} < \text{ЭК/ДЭК} < \text{ПК/ДМК} < \text{ПК/ДЭК}$

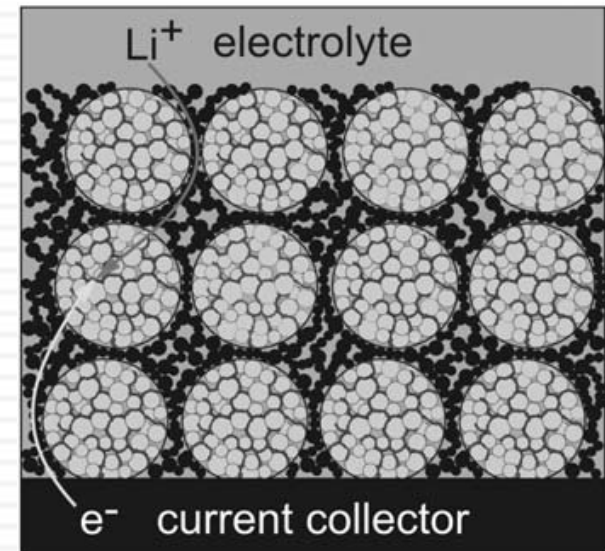
На катоде

- Увеличение межфазного сопротивления вследствие высаживания продуктов деструкции;
- Растворение катода в присутствии HF
- Восстановление катодного материала ($2\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$)

На аноде

- Разрушение твердоэлектролитного слоя кислыми примесями, приводящее к усиленной коррозии лития из LiC_6 .
- Полимеризация ЭК в присутствии $\text{PF}_5 \rightarrow [(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_m \text{COO}]_n$; $\uparrow \text{CO}_2$;
- реструктурирование поверхности твердоэлектролитного слоя, повышение давления.
- Высаживание на поверхности металла (Mn или Co), растворенного на катоде.

- ❑ Исключение нежелательных химических реакций между электродами и электролитом;
- ❑ Сохранение хорошего электронного контакта между активными частицами электрода и токовыми коллекторами

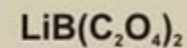


ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СОЛИ

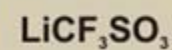
41

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СОЛИ

Бис (оксалато) борат лития



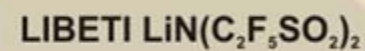
Трифторметилсульфонат лития



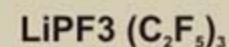
Бис (трифторметилсульфонил) имид лития



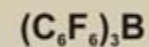
Бис (перфторэтилсульфонил)имид лития



Фторалкилфосфат лития



Композитный электролит на основе LiF
и комплексообразующего компонента трис
(гексафторфенил) борат лития



ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ

Цель: Повышение характеристик при циклировании ЛИА за счет формирования на отрицательном электроде более стабильной пленки

Тиолы, тиофены, тиацетаты

Дисалицилборат лития

Диметилпиррокарбонат

Винилкарбонат и его аналоги

Органоборатный комплекс лития

Дивинилэтиленкарбонат и его производные

Кремнеорганоборат
 $B-(J-Si(CH_3)_3)_3$

Цель: Повышение характеристик при хранении и циклировании ЛИА за счет подавления процесса окисления растворителя на положительном электроде

Производные дифенилсульфита

Трифенилметан

Диметифосфорфторид

Эфиры фосфорной кислоты

$O=P X_2-OR$

1.3.5-триазин-2,4-дитиол

Ионные жидкости

Достоинства

- Высокий потенциал окисления ($>5,3$ В против Li^+/Li)
- Невоспламеняемость
- Высокая точка кипения
- Термическая стабильность
- Высокая растворимость литиевых солей

Недостатки

- Высокая вязкость
- Низкая стабильность при напряжении ниже 1,1 В

Компромисс: смесь ионной жидкости и жидких карбонатов

Условия разработки нового материала

44

- Процесс создания нового материала включает выбор метода синтеза, синтез и структурные исследования экспериментальных образцов, электрохимические исследования различными методами, включая тестирование полученных образцов в полуэлементах и макетах аккумуляторов.
- Этот процесс требует высококвалифицированных специалистов в области неорганического и органического синтеза, твердого тела, современных структурных методов исследования, физико-химических свойств неводных электролитных растворов, электрохимии.

45

СПАСИБО