

Литий-ионные аккумуляторы

Литий-ионные аккумуляторы

Литий-ионный аккумулятор (Li-ion) — тип электрического аккумулятора, который широко распространён в электронной технике и находит своё применение в качестве источника энергии в электромобилях и накопителях энергии в энергетических системах. Это самый популярный тип аккумуляторов в таких устройствах как сотовые телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты, видеокамеры и электромобили. В 2019 году Уиттингем, Гуденаф и Ёсино получили Нобелевскую премию по химии с формулировкой «За развитие литий-ионных аккумуляторов».

Стэнли Уиттингем

англ. *M. Stanley Whittingham*



Джон Баннистер Гуденаф

англ. *John Bannister Goodenough*

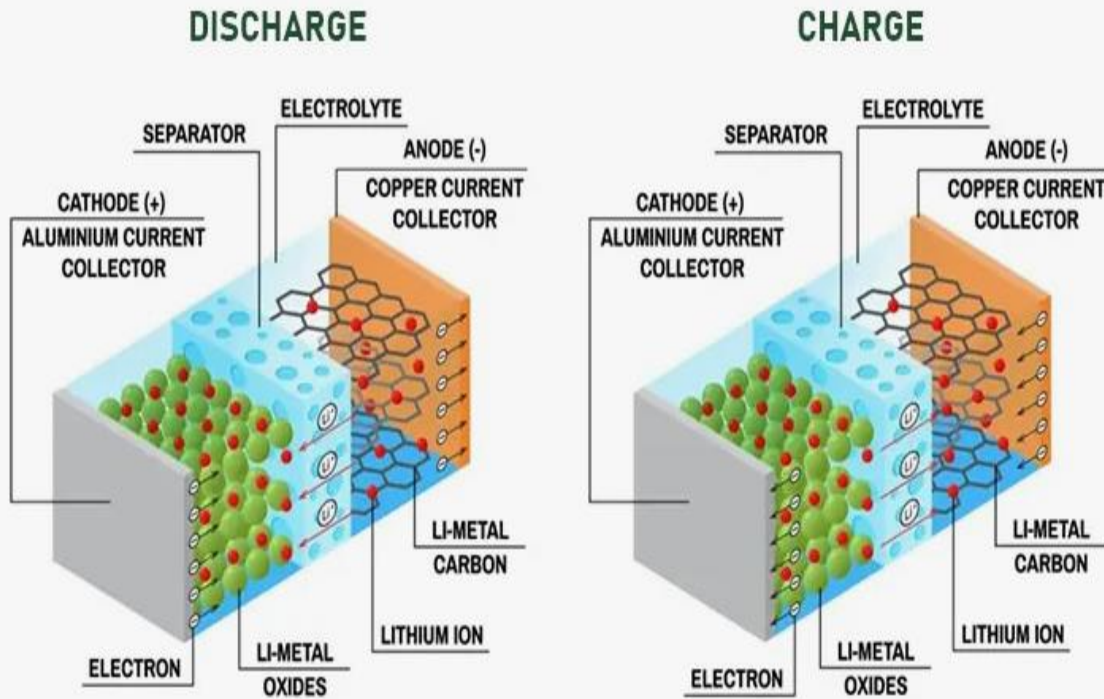


Акира Ёсино

яп. 吉野彰



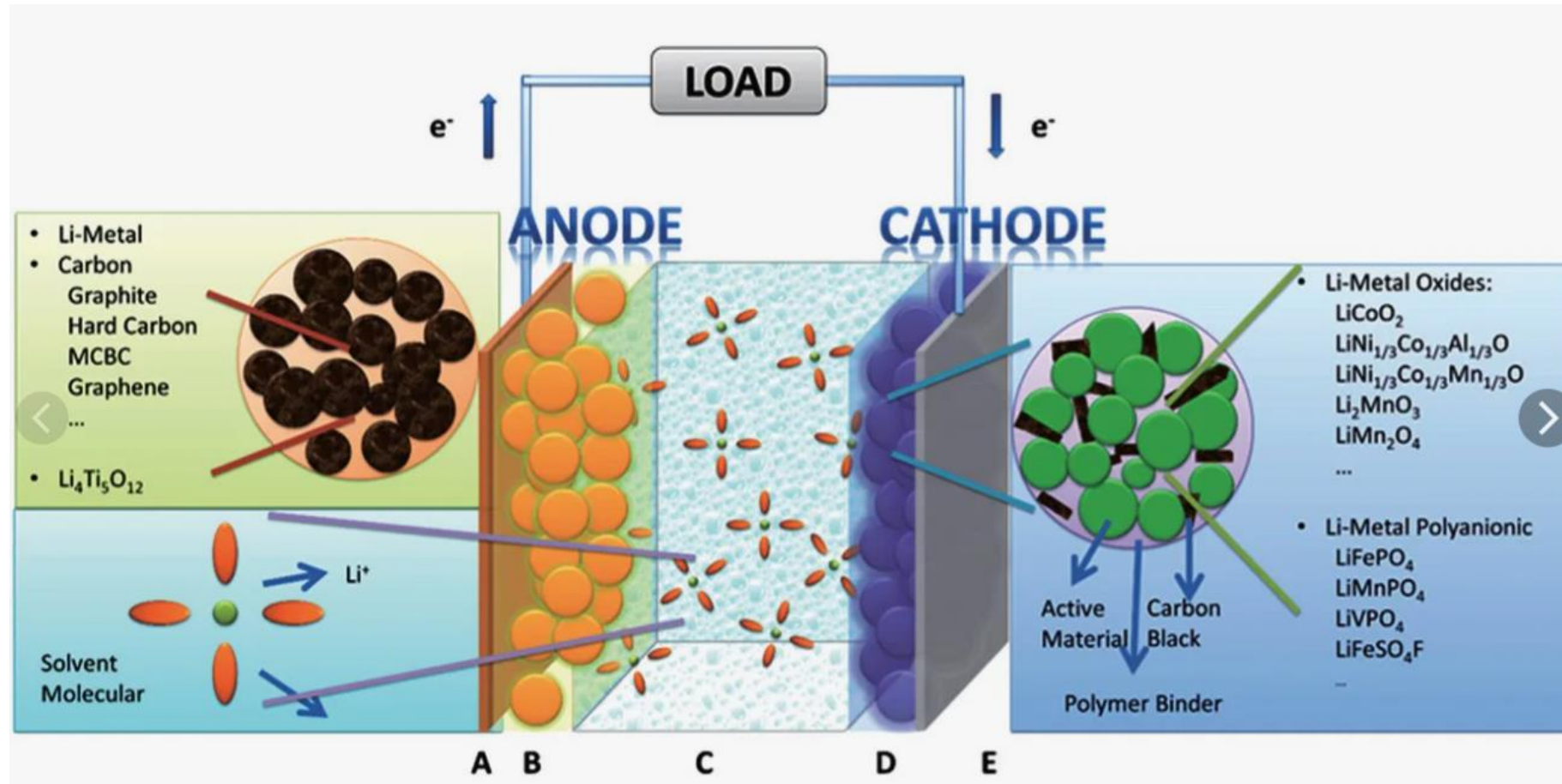
Процесс зарядки и разрядки



Во время разрядки ионы лития (Li^+) переносят ток внутри элемента батареи от отрицательного к положительному электроду через не-водный электролит и сепараторную диафрагму.[61]

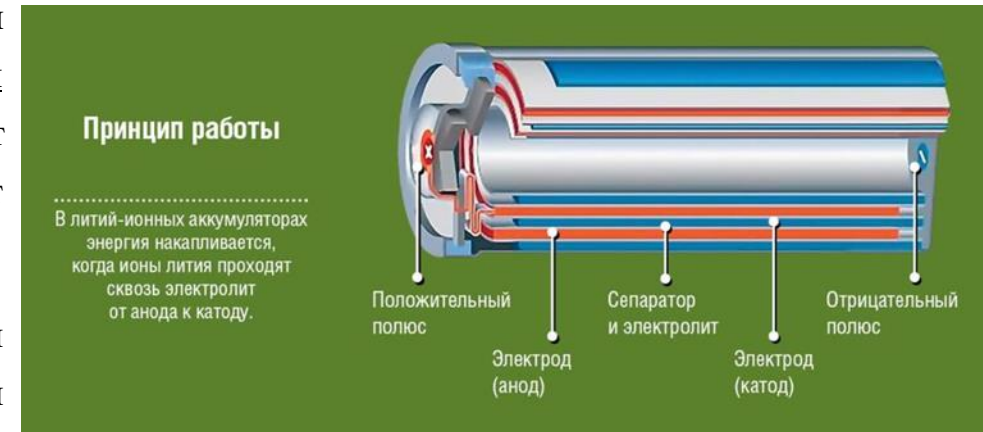
Во время зарядки внешний источник питания подаёт на аккумулятор повышенное напряжение (напряжение, превышающее собственное напряжение элемента), заставляя электроны перемещаться от положительного электрода к отрицательному. Ионы лития также перемещаются (через электролит) от положительного электрода к отрицательному, где они встраиваются в пористый материал электрода в процессе, известном как интеркаляция.

Процесс зарядки и разрядки



Устройство

- Катод обычно состоит из: алюминиевой подложки, на которую нанесен основной материал (LiCoO_2 или др), связующее вещество и высокопроводящая сажа. Высокопроводящая сажа – это углеродный материал, который улучшает распределение ионов лития во время процесса разрядки, а также увеличивает проводимость катодного материала [1].
- Анод обычно состоит из: медной подложки, на которую нанесен чистый графит, графен или другие вещества обладающие хорошей электропроводимостью, например кремний. Функция графита, нанесенного на анодную подложку, состоит в том, чтобы во время зарядки аккумулятора распределять на своей поверхности ионы лития.
- Электролит является важным компонентом литий-ионных аккумуляторов, так как он обеспечивает проводимость ионов лития между катодом и анодом. В качестве электролита могут использоваться различные вещества, такие как соли лития в органических растворителях или полимерные материалы [2].
- Сепаратор представляет собой тонкую мембрану, которая разделяет катод и анод, предотвращая короткое замыкание и обеспечивая безопасность и надежность работы аккумулятора.



Типы литий-ионных аккумуляторов

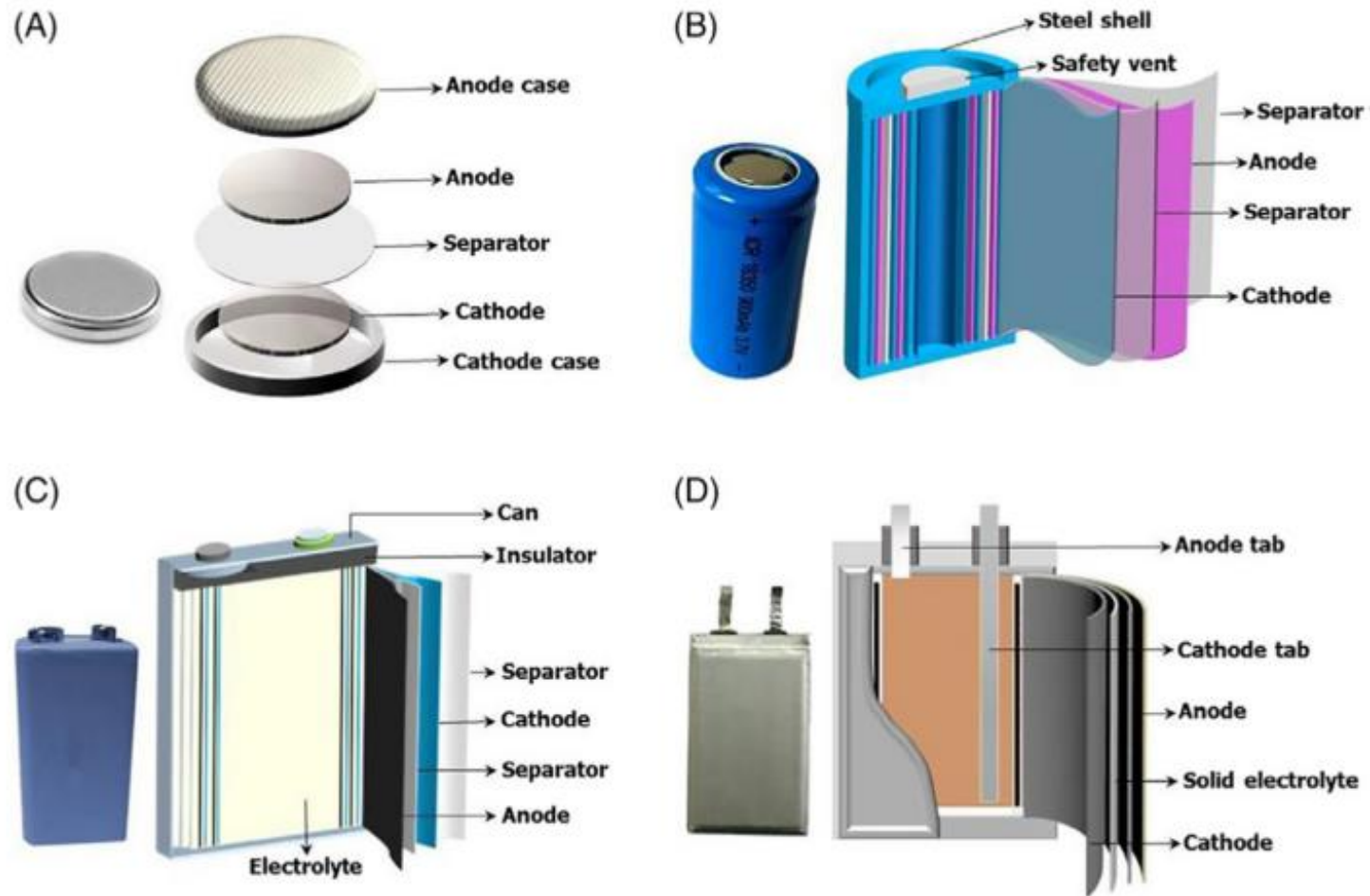


Figure 1.6. Schematic illustration of (a) coin, (b) cylindrical, (c) prismatic, and (d) pouch cell. Adopted from [27], copyright 2019 The Authors. InfoMat published by John Wiley & Sons Australia, Ltd on behalf of UESTC.

Cathode

- LiCoO_2 , Lithium cobalt oxide (LCO);
- LiMn_2O_4 , Spinel manganese oxide;
- LiFePO_4 , Lithium iron phosphate (LFP);
- LiMn_2O_4 , Lithium manganese oxide (LMO);
- LiNiMnCoO_2 , Lithium nickel/manganese/cobalt oxide (NMC);
- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, Nickel cobalt aluminum oxide (NCA);
- Layered dichalcogenides.

Anode

- Carbon, graphitic and non-graphitic carbon;
- Silicon-based alloys;
- Tin based alloys: Cu–Sn (Cu_6Sn_5), Ni–Sn (Ni_3Sn_2), Co–Sn (Co_3Sn_2), and Sn–Ag alloy;
- Transition metal oxides: Titanium-based anodes ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and TiO_2).

Electrolyte

- Conventional LIB models: an organic electrolyte;
- Polymer LIBs: a gel polymer electrolyte;
- Solid LIBs: a solid electrolyte.

Electrolyte

- Salt of lithium hexafluorophosphate (LiPF_6), or LiBF_4 , lithium perchlorate (LiClO_4), lithium hexafluoroarsenate (LiAsF_6) in a mixture of organic solvents (propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC), Dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), and ethyl methyl carbonate (EMC));
- In the case of a lithium polymer battery, gel electrolyte is used, which involves a polymer such as: polyethylene oxide (PEO), polyacrylonitrile (PAN), polyvinylidene fluoride (PVDF), poly methyl methacrylate (PMMA).

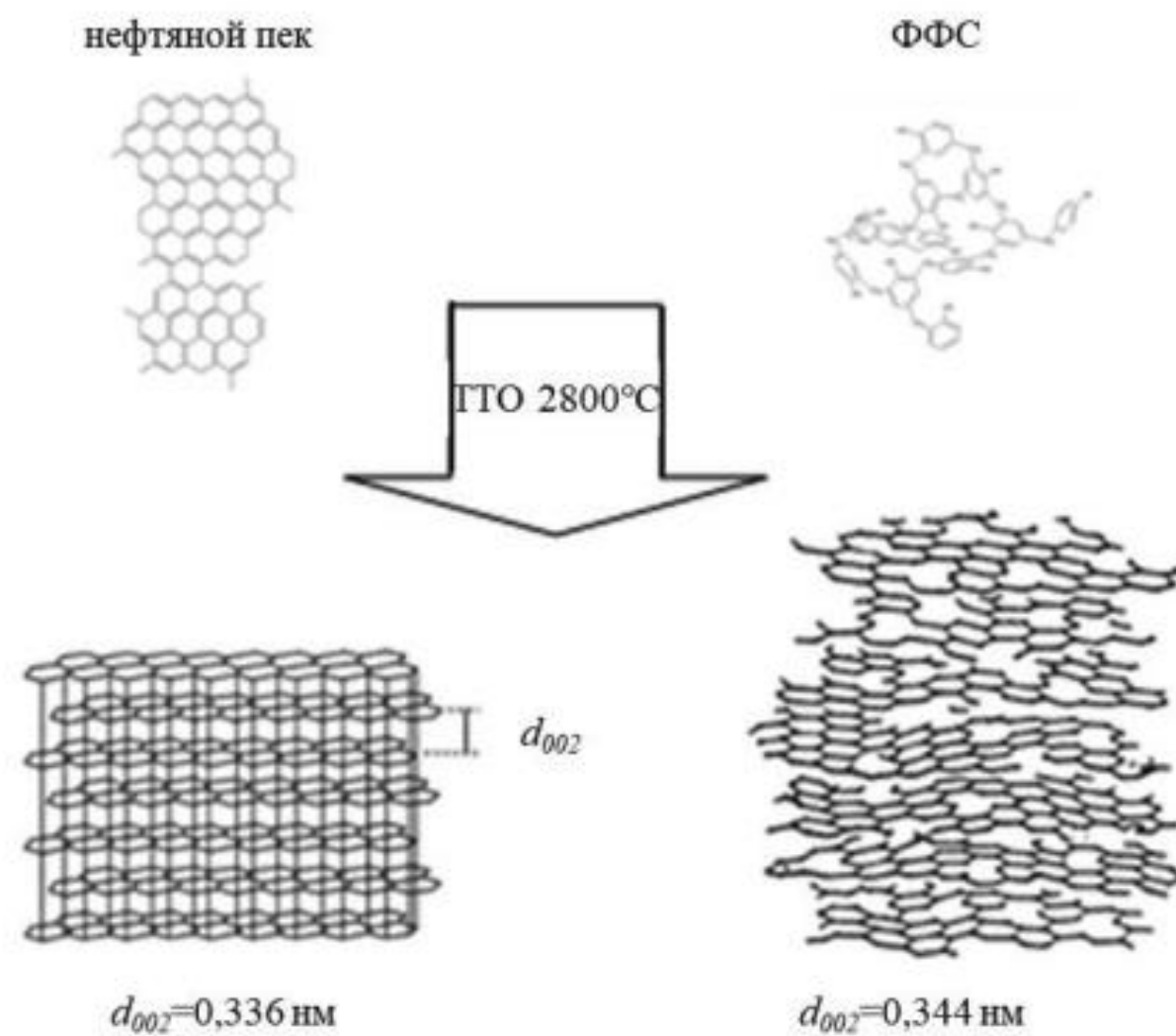


Рис. 2-11. Графитирующиеся (слева) и неграфитирующиеся (справа) вещества после высокотемпературной термообработки

Графитируемость

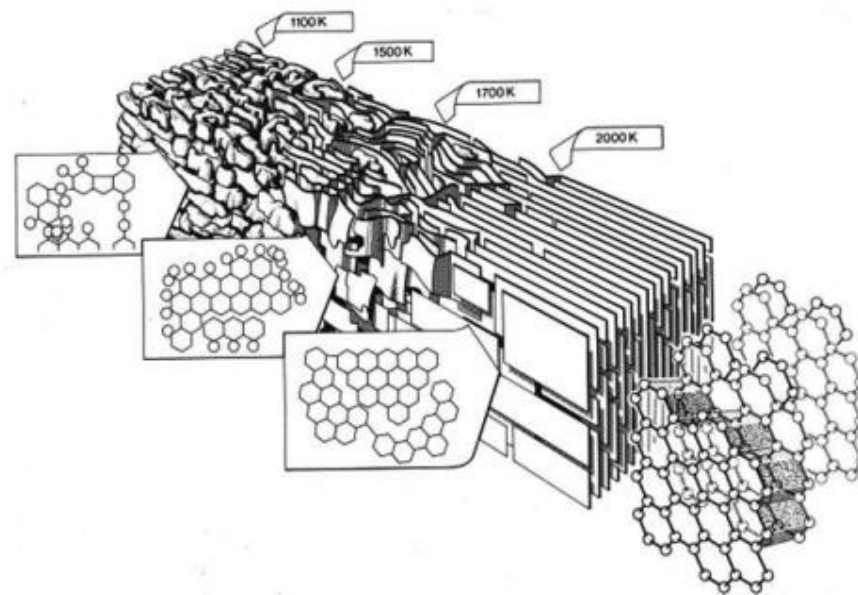
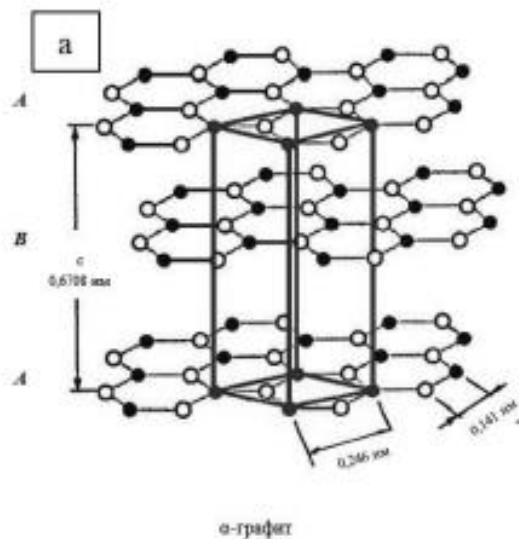


Рис.2-17. Принципиальная схема трансформации кристаллической структуры ароматических веществ в графит в процессе термообработки на примере пека

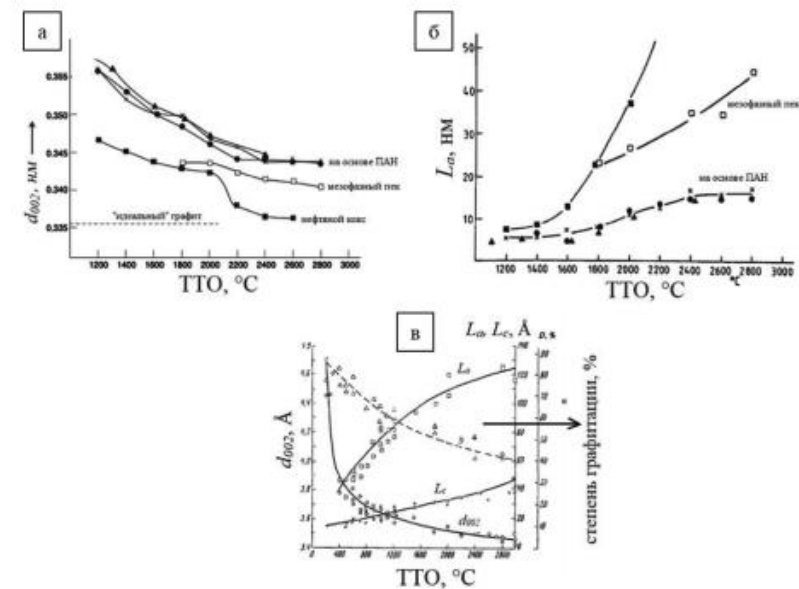
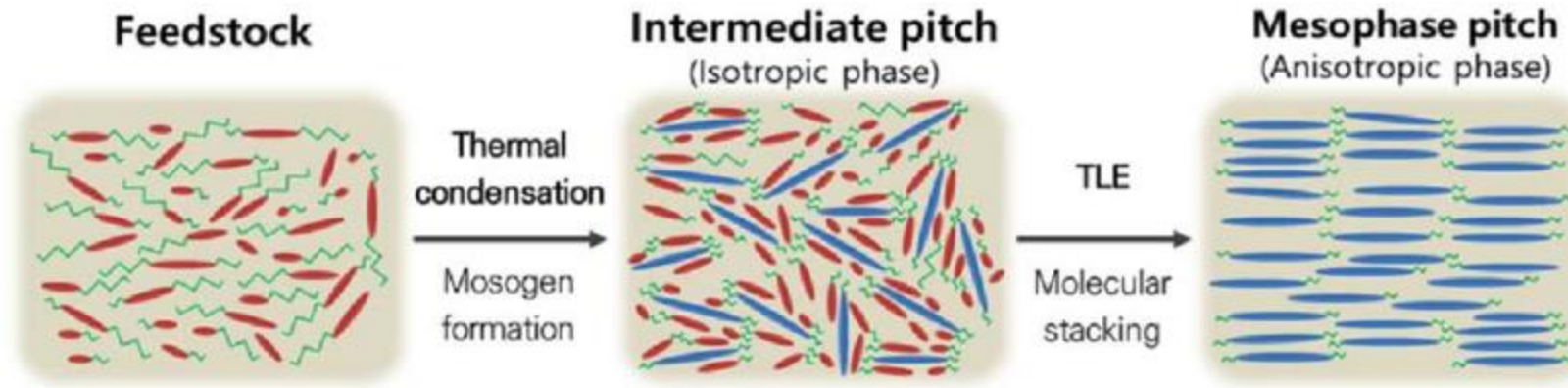


Рис. 2-10. Зависимость межслоевого расстояния d_{002} , диаметра (латерального размера) L_a и высоты кристаллитов L_c от ТТО для УМ с различной графитируемостью: (а) изменение d_{002} для различных УВ в сравнении с нефтяным коксом; (б) изменение L_a для различных УВ в сравнении с нефтяным коксом; (в) изменение межслоевого расстояния d_{002} , L_a и L_c для карбонизованной ФФС

Mesocarbon microbeads



Мезофазные превращения при карбонизации

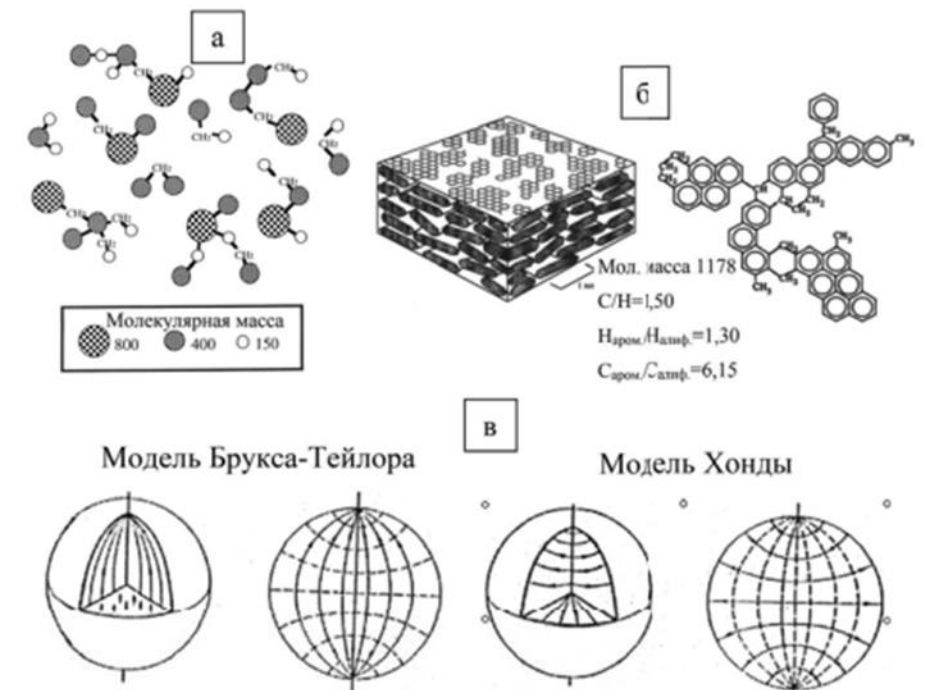
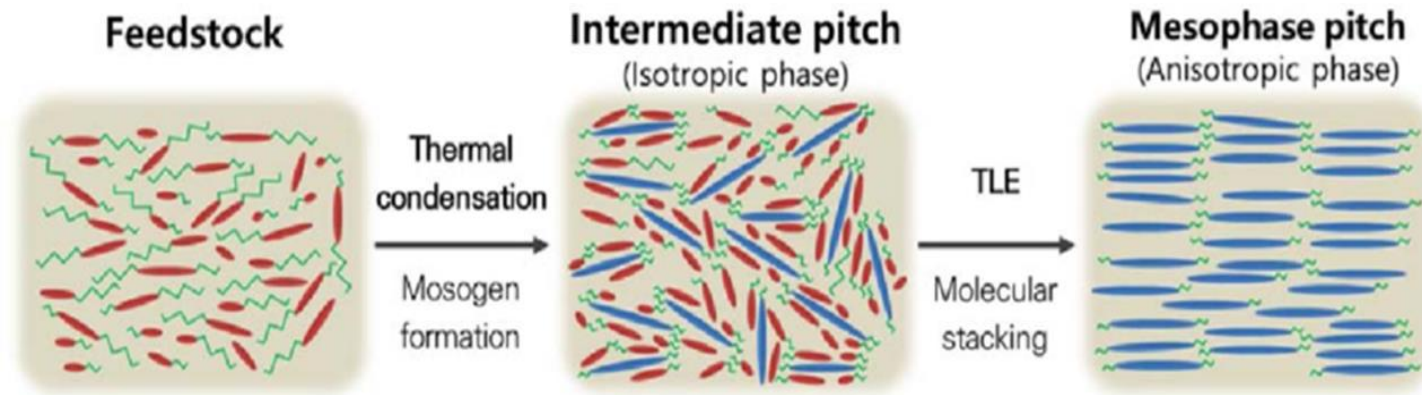
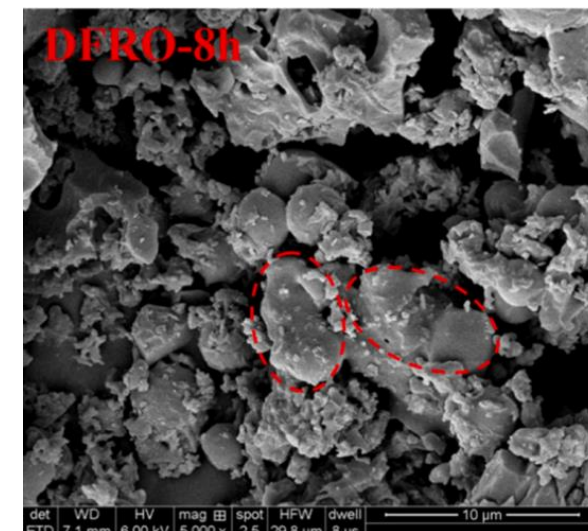
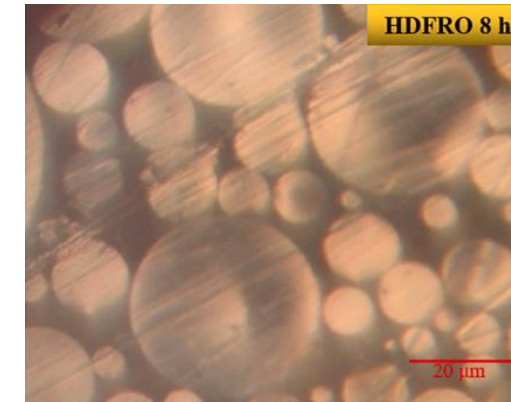
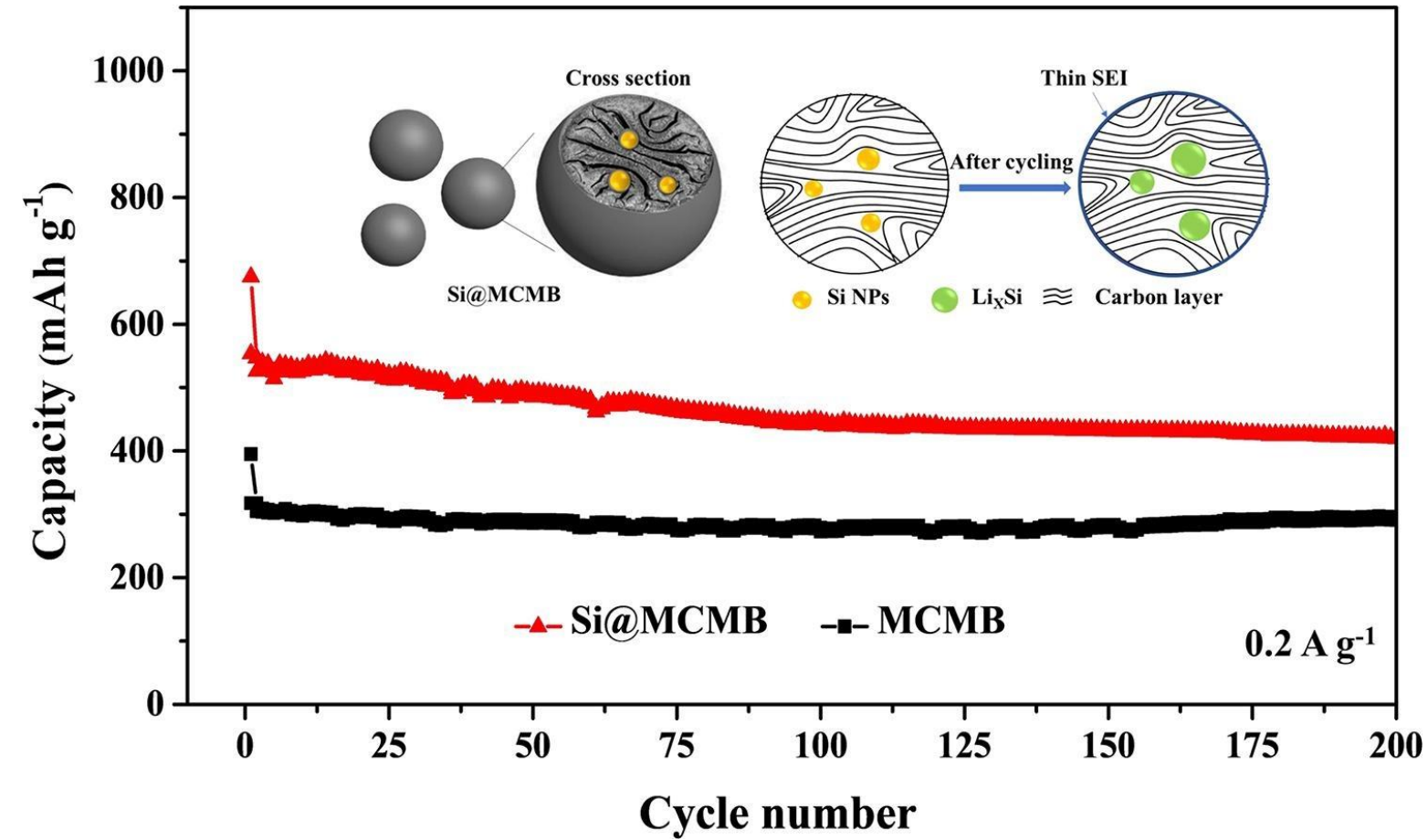


Рис. 2-14. Строение жидкокристаллических частиц мезофазы: (а) общее строение ароматической молекулы мезофазного пека; (б) микроструктура частицы мезофазы и химическая структура типичного фрагмента (приведены молекулярная масса, соотношение атомов углерода и водорода, а также атомов углерода и водорода в ароматических и алифатических фрагментах); (в) модели укладки слоёв ароматических молекул в сферолитах мезофазы

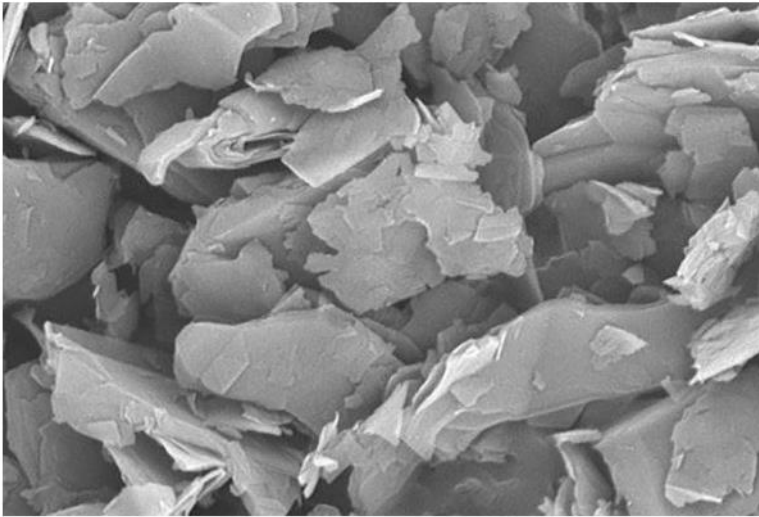
Mesocarbon microbeads



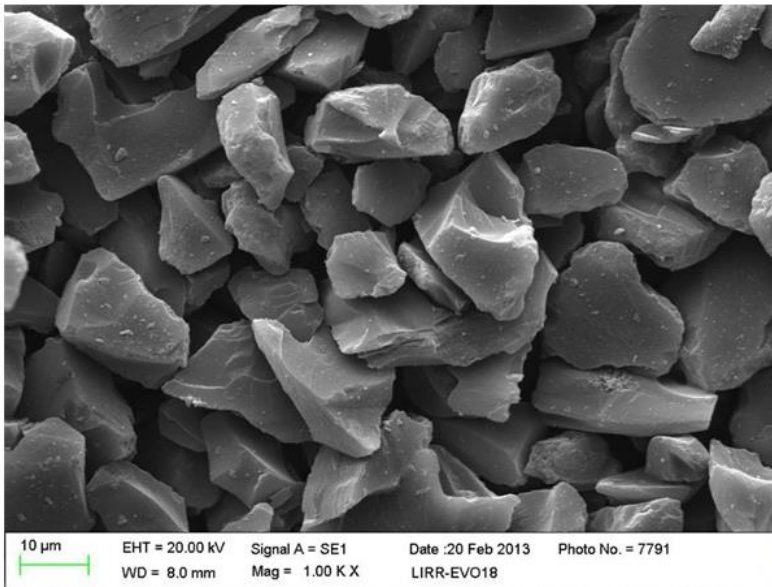
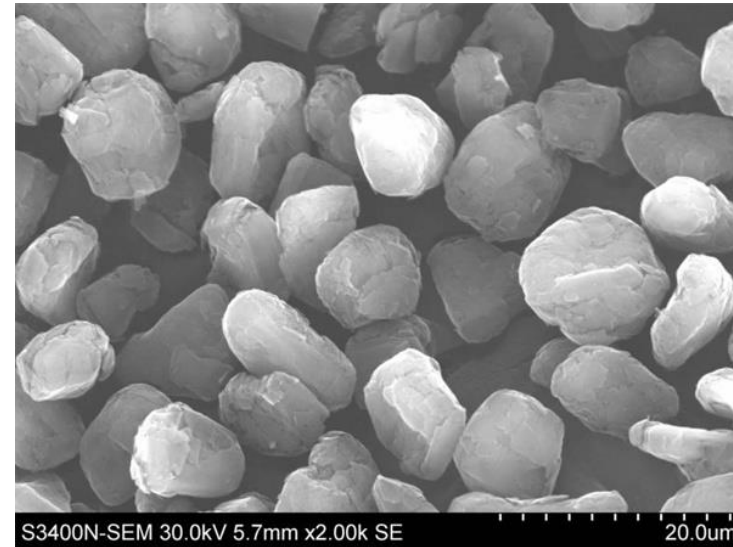
Сферолизированный графит

- Сферолизированный графит, или сферический графит, — это вид графита, измельченного до мелких сферических частиц (обычно 5–15 микрон в диаметре) для улучшения его свойств, таких как проводимость и уплотнение в аккумуляторных батареях, а также для применения в качестве смазочного материала в литейном производстве. Его получают из натурального чешуйчатого графита путем обработки, что придает ему лучшую электропроводность и делает его предпочтительным материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов.

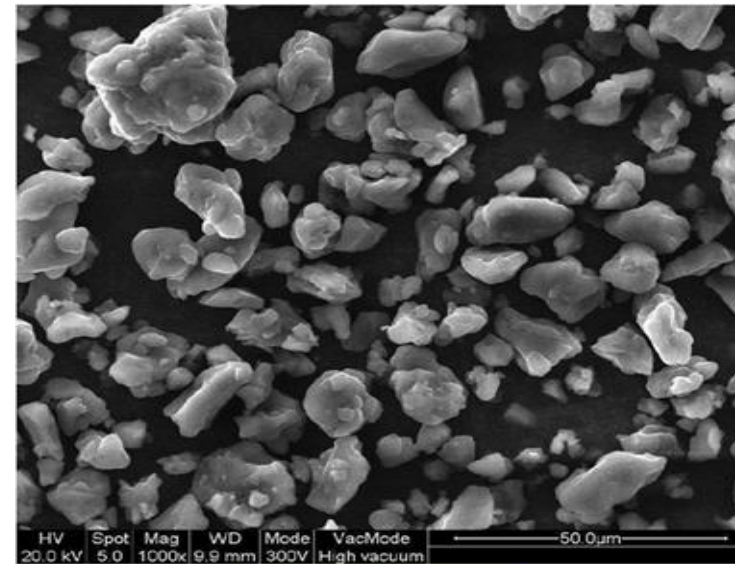
Анодные материалы на основе ЕГ и ИГ



Flake graphite



Artificial graphite



Graphite Anode Microstructure

Сажа - перспективный катодный материал

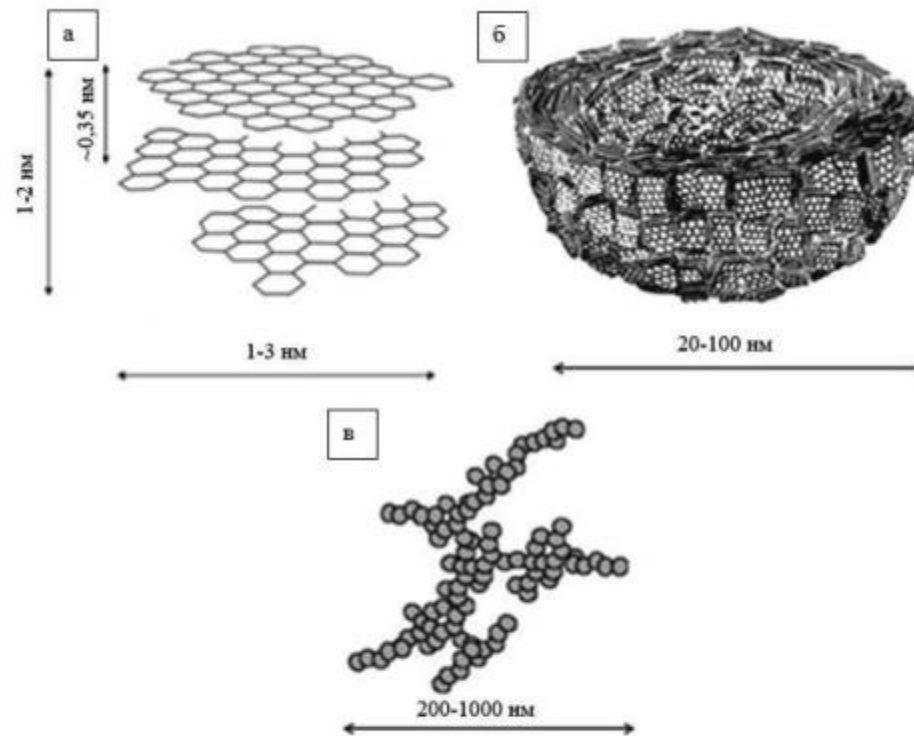


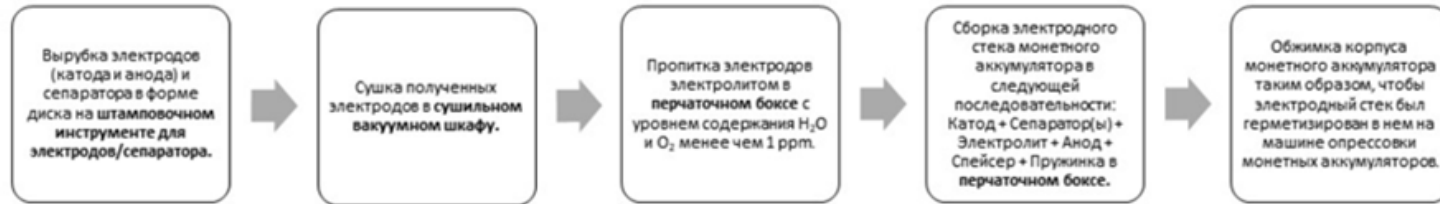
Рис. 8-2. Иерархическая структура технического углерода: (а) типичный кристаллит первичной сажевой частицы; (б) расположение кристаллитов внутри сажевой частицы; (в) агрегаты частиц сажи

Технология

Этап 1. Изготовление электродов.



Этап 2. Сборка аккумуляторной ячейки.



Этап 3. Тестирование монетных аккумуляторов.

Проверка производительности полученного монетного аккумулятора на анализаторе батарей.

В зависимости от формы изготавливаемого аккумулятора этап 2 вариативен, но последовательность действий сохраняется

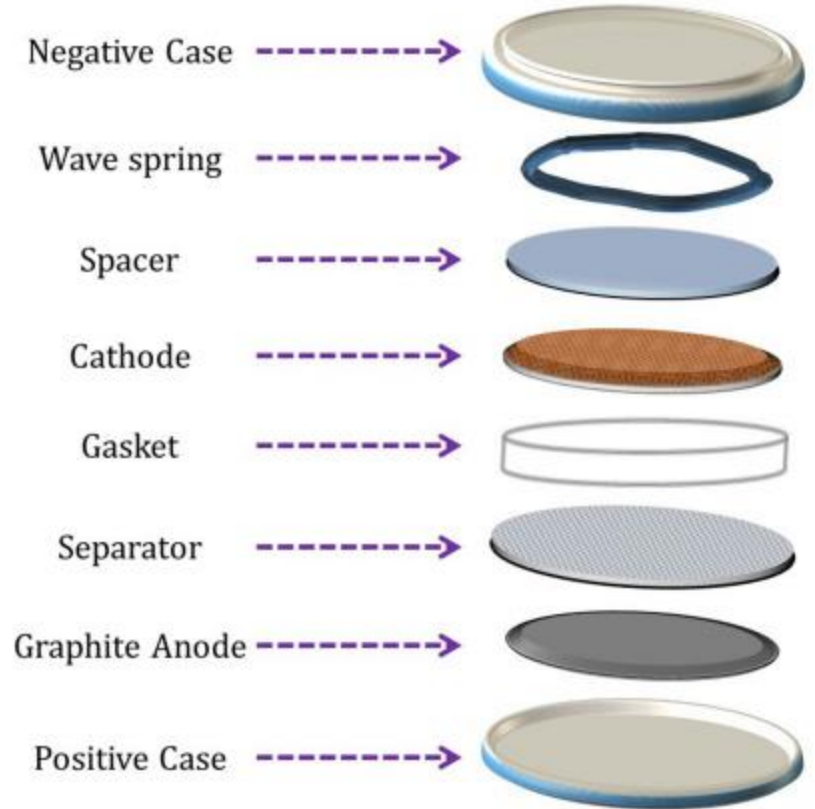


Figure 1.7. Schematic of a coin cell assembly with all of the components.

Na-ion Battery



A sodium-ion accumulator stack
(Germany, 2019)

Сравнение аккумуляторов

	Натриево-ионный аккумулятор	Литий-ионный аккумулятор	Свинцово-кислотный аккумулятор
Стоимость киловатт-часа мощности	40–77 долларов (теоретически в 2019 году) ^[62]	137 долларов (в среднем в 2020 году) ^[63]	100–300 долларов ^[64]
Объемная плотность энергии	250–375 Вт·ч/л, на основе прототипов ^[2]	200–683 Вт·ч/л ^[65]	80–90 Вт·ч/л ^[66]
Гравиметрическая плотность энергии (удельная энергия)	75–200 Вт·ч/кг, согласно прототипам и анонсам продуктов ^{[2][67][68]} Нижний предел для водных растворов, верхний — для углеродных батарей ^[60]	120–260 Вт·ч/кг (без защитного корпуса, необходимого для аккумуляторной батареи в транспортном средстве) ^[65]	35–40 Вт·ч/кг ^[66]
Соотношение мощности и веса	~1000 Вт/кг ^[69]	~340–420 Вт/кг (NMC), ^[69] ~175–425 Вт/кг (LFP) ^[69]	180 Вт/кг ^[70]
Циклы с глубиной разряда 80 % ^[a]	От сотен до тысяч ^[1]	3,500 ^[64]	900 ^[64]
Безопасность	Низкий риск для водных аккумуляторов, высокий риск для натрий-углеродных аккумуляторов, ^[60] включая тепловой разгон при уровне заряда выше 50% ^[71]	Высокий риск ^[b]	Умеренный риск
Материалы	Изобильный	Дефицитный и токсичный	Обильный и токсичный
Циклическая стабильность	Высокий (с пренебрежимо малым саморазрядом) ^[требуется ссылка]	Высокий (с пренебрежимо малым саморазрядом) ^[требуется ссылка]	Умеренный (высокий саморазряд) ^[72]
КПД при постоянном токе в обоих направлениях	до 92% ^[1]	85–95 % ^[73]	70–90% ^[74]
Диапазон температур ^[c]	От –20 °C до 60 °C ^[1]	Допустимый диапазон: от –20 °C до 60 °C. Оптимальная температура: от 15 °C до 35 °C ^[75]	От –20 °C до 60 °C ^[76]

