

ЛИТИЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА



Литиевый анод: преимущества

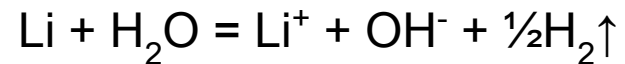
- литий обладает самым отрицательным электродным потенциалом среди всех металлов:
 - 3.055 В в воде
 - 2.887 В в пропиленкарбонате
- литий характеризуется высокой удельной энергией:
 - 11760 Вт·ч/кг



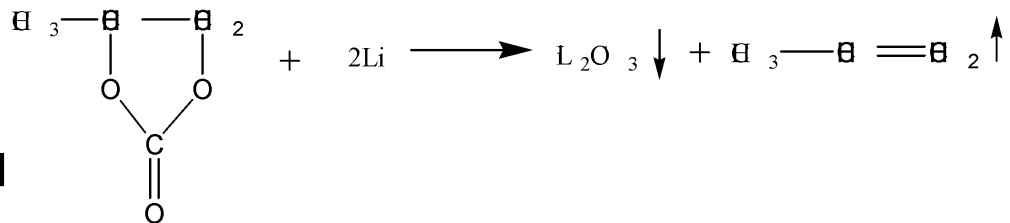
Литий – очень активный металл

- термодинамические расчеты показывают принципиальную возможность восстановления литием **ВСЕХ** мыслимых веществ, которые могли бы использоваться в качестве растворителя электролита

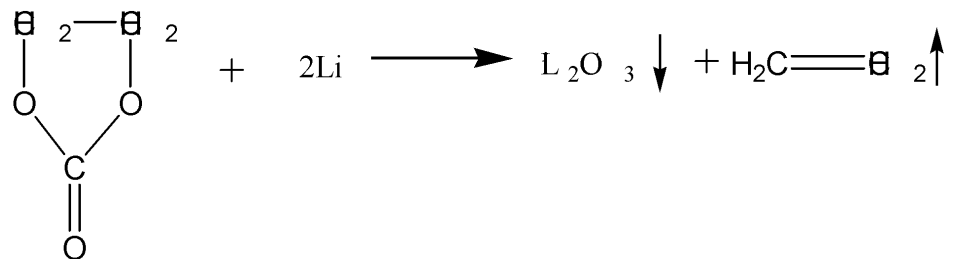
□ реакция с водой



□ реакция с пропиленкарбонатом



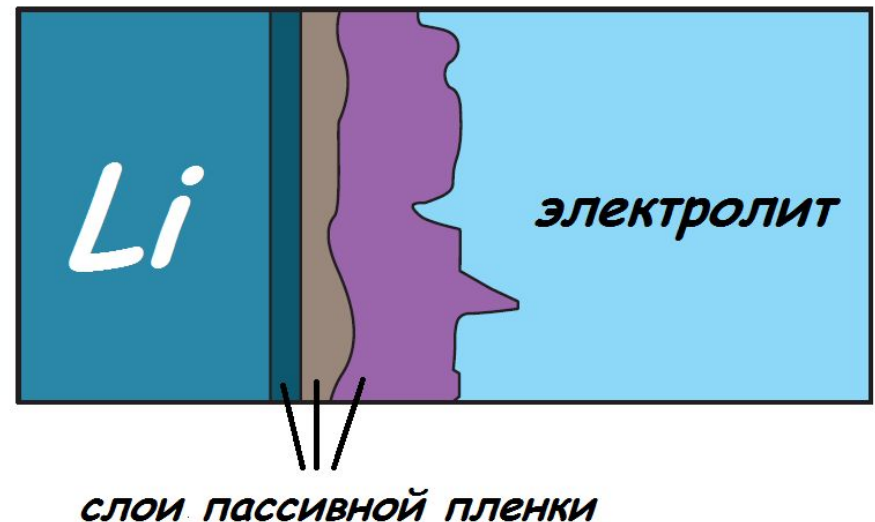
□ реакция с этиленкарбонатом



Пассивная пленка в неводных растворителях

- на поверхности лития образуется защитная пленка из нерастворимых продуктов взаимодействия
 - оксид лития Li_2O
 - карбонат лития Li_2CO_3
 - галогениды лития
 - другие соли лития

- пленка нанометровой толщины обладает заметной ионной



Требования к неводным растворителям

- 1. Устойчивость лития**
- 2. Способность образовывать**
 - А) концентрированные**
 - Б) высокоэлектропроводные**растворы литиевых солей

Неводные растворители: проблема растворимости

Простые литиевые соли и основание (LiOH, LiNO₃ и др.) не растворяются в неводных растворителях

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ: применение **КОМПЛЕКСНЫХ** солей (LiBH₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiClAl₄)

Неводные растворители: проблема низкой электропроводности

Пропиленкарбонат, этиленкарбонат:

- (+) Высокая диэлектрическая проницаемость соли хорошо диссоциируют
- (-) Большая вязкость электропроводность очень низкая

Диметоксиэтан:

- (-) Низкая диэлектрическая проницаемость соли диссоциируют плохо
- (+) Низкая вязкость

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ: применение смешанных растворителей

Литиевые элементы различных электрохимических систем

Характеристики	Li/MnO ₂	Li/SO ₂	Li/SOCl ₂	Li/CFx	Li/CuO	Li/I ₂
НРЦ	3,5	3,0	3,67	3,3	1,6	2,8
Рабочее напряжение, В	3,0	2,6-2,9	3,3-3,5	-	1,2-1,5	-
Конечное напряжение, В	2,0	2,2	2,2	2,0	0,9-1,0	2,2
Удельная энергия: Весовая, Втч/кг Объемная, Втч/л	до 250	300-340	до 600	250	300	-
	500	500-560	до 1100	600	600	до 1000
Диапазон рабочих температур, °С	-20 - +55	-60 - +70	-50 - +70 (до 130)	-20 - +60	-10 - +70	-10 - +60
Саморазряд, % в год	2-2,5	1-2	1,5-2	1-2	1-2	1

Производители литиевых первичных батарей

SAFT (Франция)

Durasel (США)

Energazer (США)

Varta (Германия)

Tadiran (Sonnenchein Lithium)
(Германия)

Greatbatch Ltd. (США)

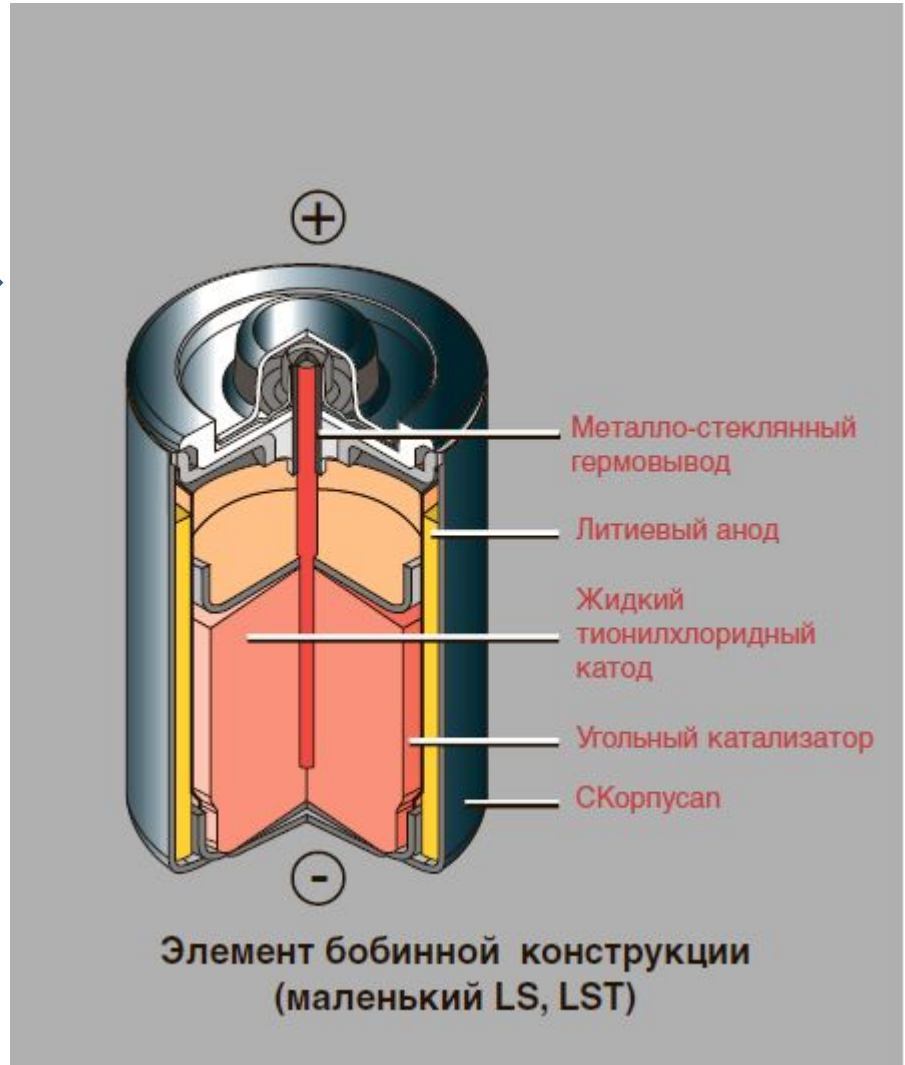
Minamoto (Япония)

Kodak (США)

Great Power (GP) (Китай)

Renata (Швейцария)

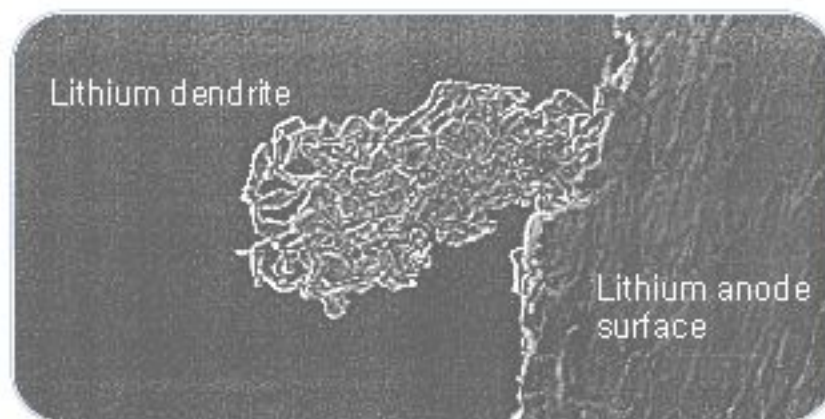
ЕЕМВ (Китай)



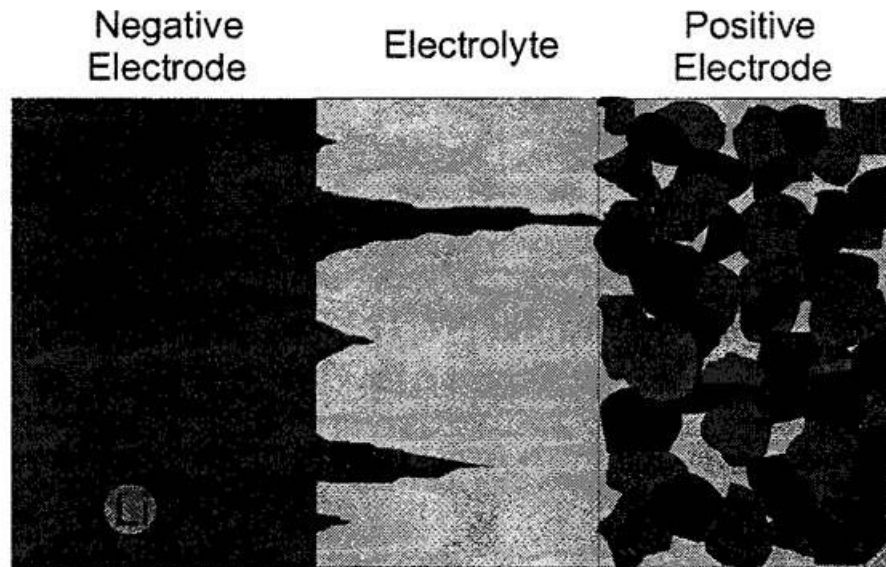
	Элементы поддержки памяти	Измерители времени, часы	Измерительные приборы	Средства безопасности и оповещения	Электронные платёжные средства	Автомобильная электроника	Радиосвязь
LM пуговичной конструкции	●	●		○			
LM с рулонным электродом			○	●		●	●
Маленькие LS, (1/2 AA, AA, 2/3 A, A)	●	●	●	●	●	●	
Большие LS (C, D)	●		●	●		○	
LSH			○	●		○	●
LSX (AA)			●	●	●	●	
G/LO			○	●		●	●

	Средства навигации, навигационные и аварийные буи	Освещение, приборы ночного видения	Медицинские дефибрилляторы	Промысловые геофизические исследования и разработка скважин	Метеорология и космос	Профессиональная электроника	Средства навигации
LM пуговичной конструкции						●	
LM с рулонным электродом	●	●	●		●	●	●
Маленькие LS, (1/2 AA, AA, 2/3 A, A)	●	●		●		●	●
Большие LS (C, D)	●				●	●	
LSH	●	●		●	●	●	●
LSX (AA)		●				●	
G/LO	●	●	●		●	●	●

Циклирование аккумулятора: проблема дендритообразования



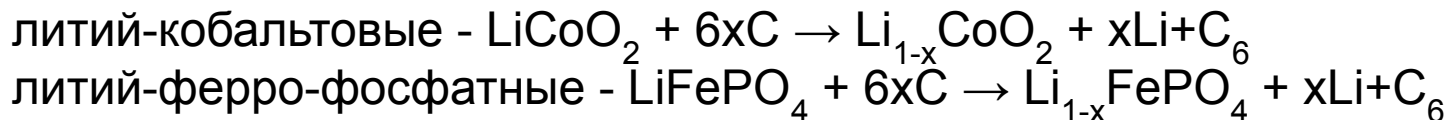
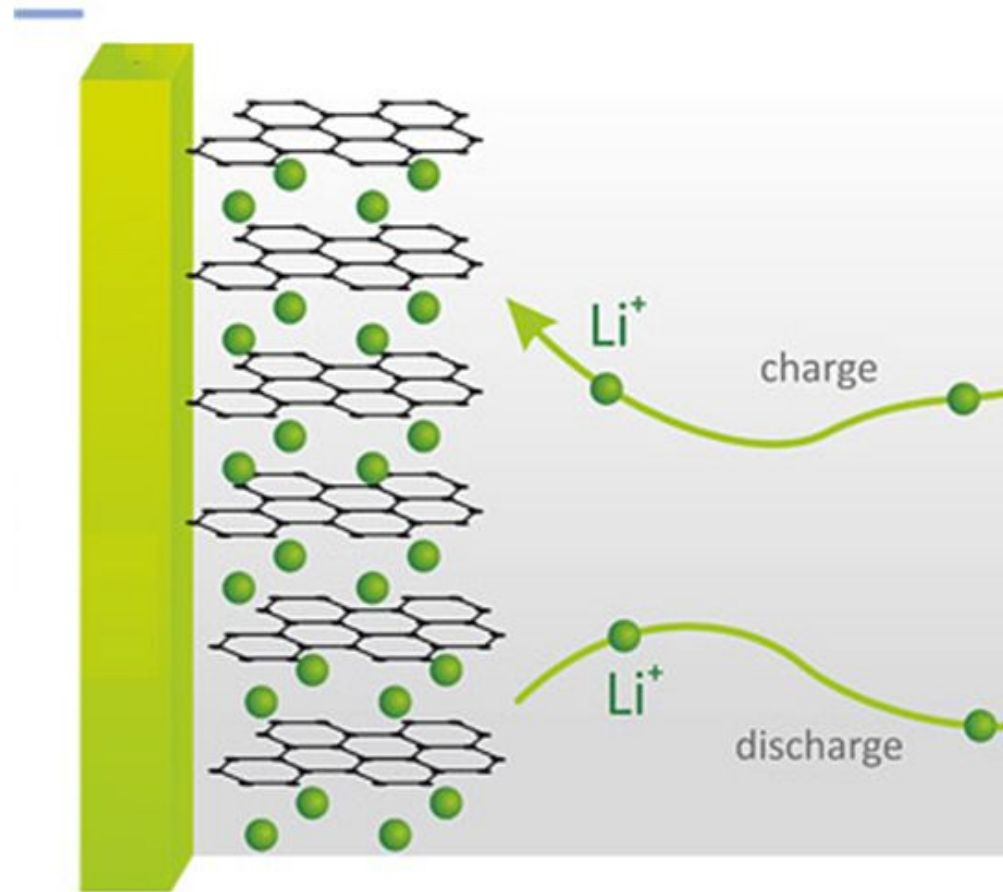
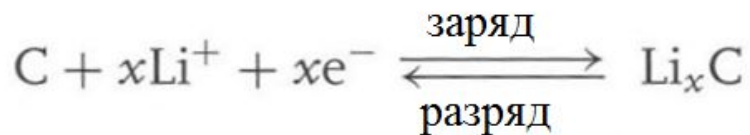
Внутреннее короткое замыкание



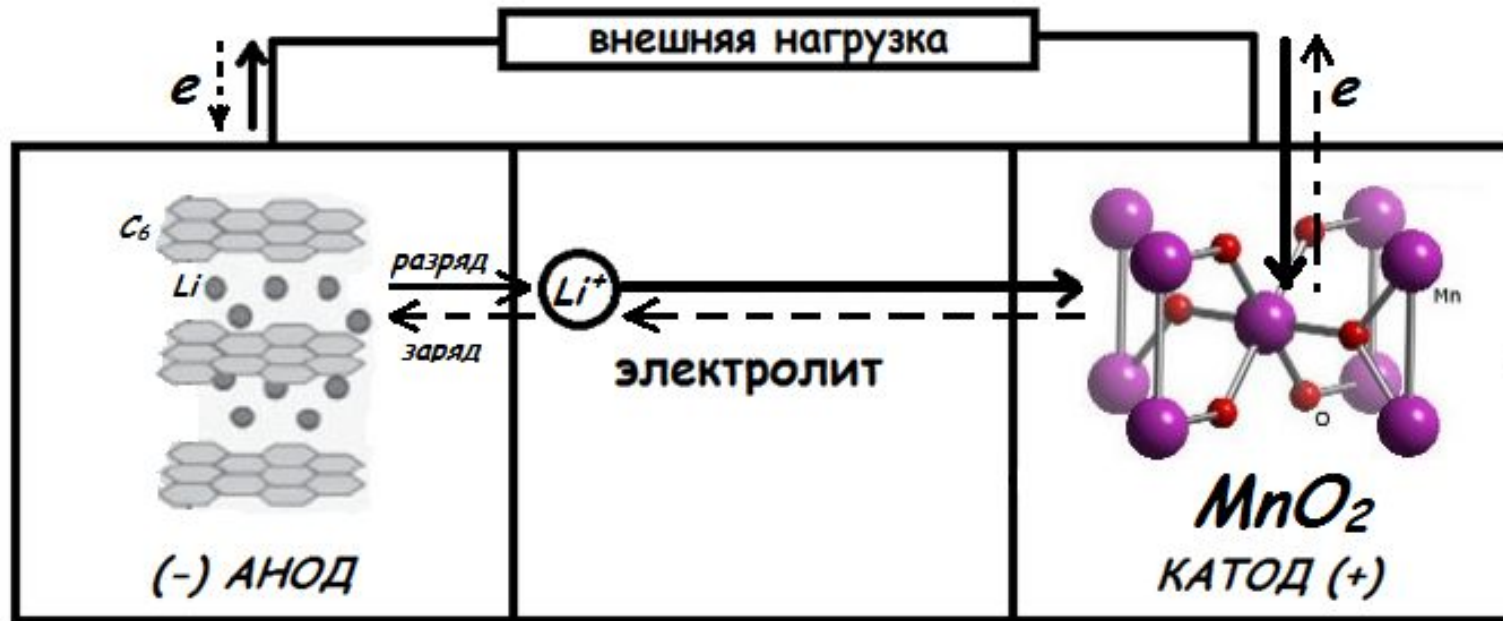
M. Winter, Symposium on Large Lithium Ion Battery Technology and Application (AABC-06), Tutorial B, Baltimore, May 15, 2006

Решение проблемы – интеркаляция на обоих электродах

- **Отрицательный электрод** – углеродная матрица, в которую ионы лития внедряются при заряде и извлекаются обратно при разряде.
полуреакция:



Литий-ионный аккумулятор



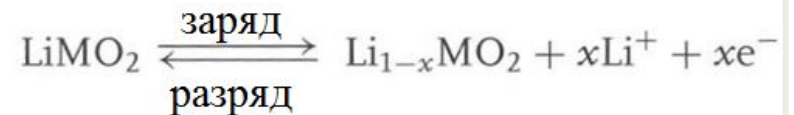
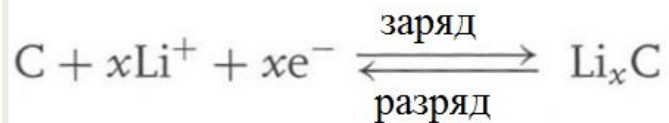
Выпуск ЛИА - 1990 г.

«SonyEnergytecInc.» и «MoliEnergyLtd»

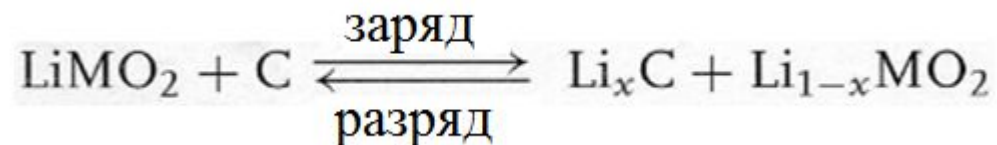
основаны на системе углерод / $LiCoO_2$ и углерод / $LiNiO_2$

Электрохимическая ячейка и реакции

(-) Li_xC | неводный электролит | $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ (+)



токообразующая реакция (перекачка ионов Li^+):



Электродные материалы

- Анод
 - графит, кокс



Электродные материалы

Катод

литированные оксиды металлов

литий-кобальт-оксид (кобальтат лития) LiCoO_2

литий-никель-оксид (никелат лития) LiNiO_2

литий-марганец-оксид (манганит лития) LiMnO_2
 LiMn_2O_4

литий-фосфат железа LiFePO_4

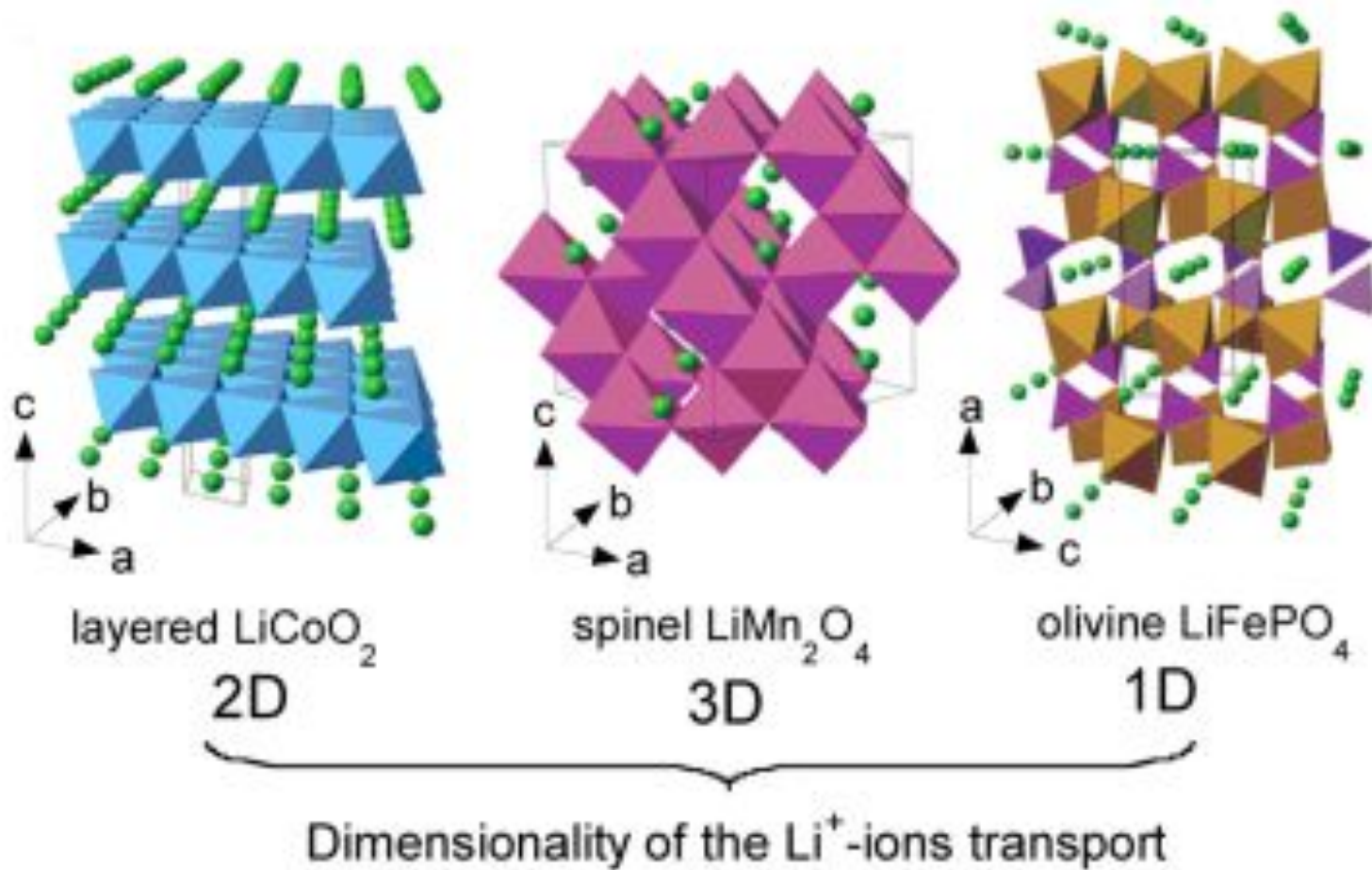
LiCoO_2 : 80-90% рынка

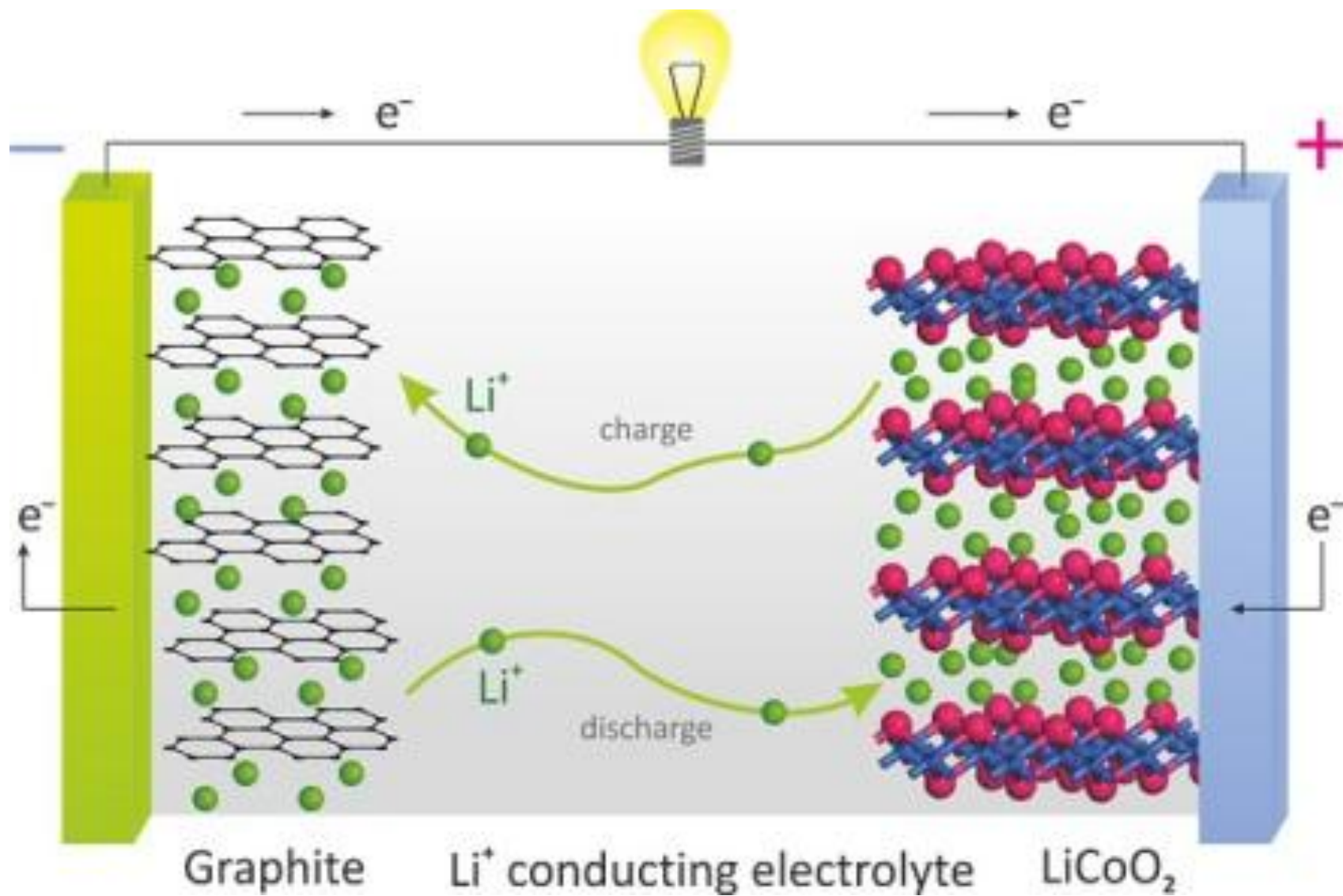
$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$: 5-7% рынка.
 $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \dots$

LiMn_2O_4 : 5-7% рынка.

LiFePO_4 : рынок
зарождается.

Структуры катодных материалов

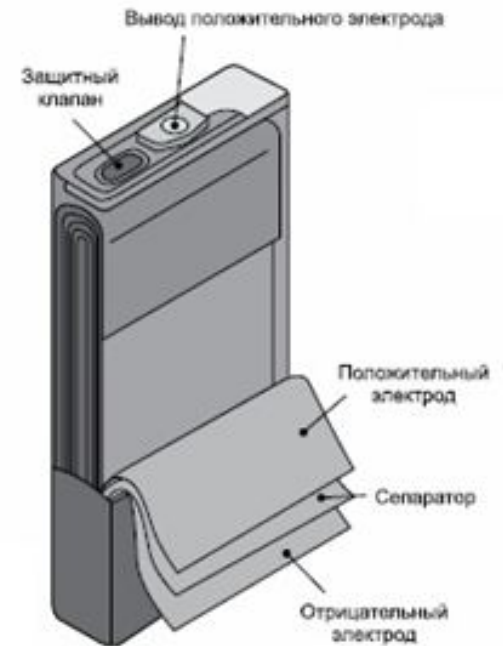
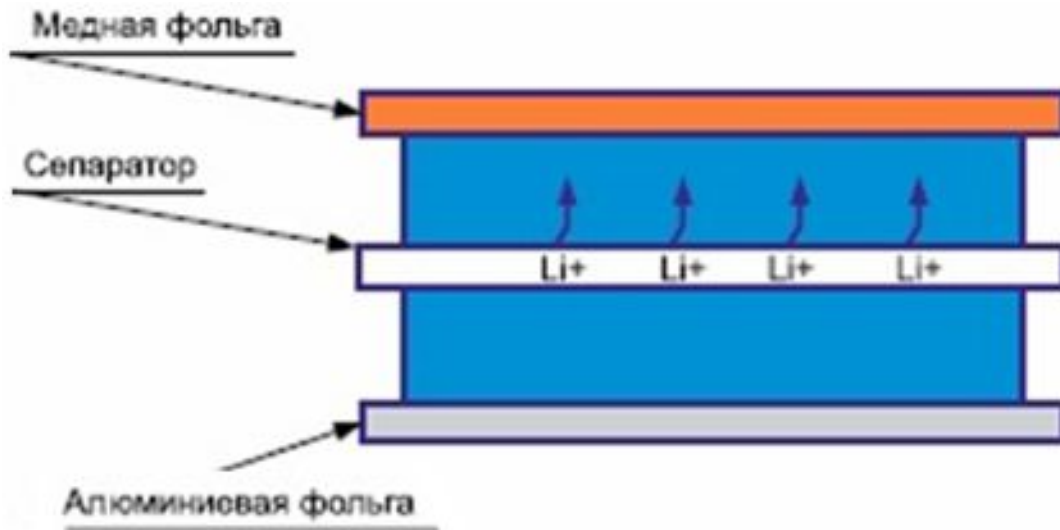




Электролит

- Жидкий раствор комплексной соли лития в неводном растворителе
 - Этиленкарбонат
 - Пропиленкарбонат
 - Диметилкарбонат
 - Диэтилкарбонат
 - Этилметилкарбонат
 - Диметоксиэтан
- Полимерный
 - Сухой
 - Гель-полимерный
 - Микропористый

Устройство аккумулятора



Преимущества Li-ионных аккумуляторов

- высокое напряжение в диапазоне 2.5-4.2 В
- ресурс 500-1000 циклов и более
- высокая удельная энергия и мощность
- низкий уровень саморазряда
- отсутствие эффекта памяти (*)
- возможность эксплуатации в широком диапазоне температур
 - заряд при t от 20 до 60 °С
 - разряд при t от -40 до +65 °С

Перезаряд

- отрицательный электрод
 - ионы Li^+ восстанавливаются с образованием металлического лития, формируются дендриты, рост которых может привести к короткому замыканию
- положительный электрод
 - выделяется газообразный кислород
 - повышается внутреннее давление
 - электролит окисляется кислородом

Переразряд

- на положительных электродах могут быть сформированы неактивные фазы катодного материала, тем самым уменьшится содержание активных веществ и снизится мощность устройства
 - эффект памяти

Электронный контроллер

- защищает аккумулятор от превышения напряжения заряда
- контролирует температуру аккумулятора, отключая его при перегреве
- ограничивает глубину разряда



Применение и перспективы

- **Электропитание портативной электроники**

- Сотовых телефонов
- видео- аудио- фототехники
- ноутбуков
- беспроводного электроинструмента



- **Автомобильный транспорт**



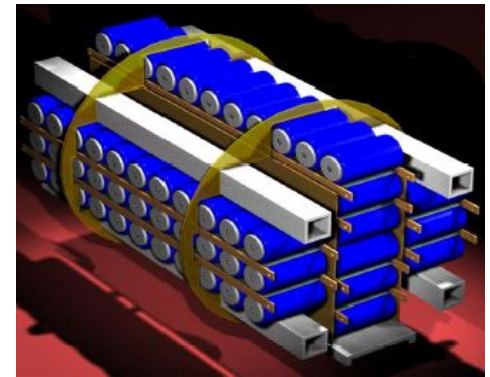
Рынок военной, космической и спец. техники.

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

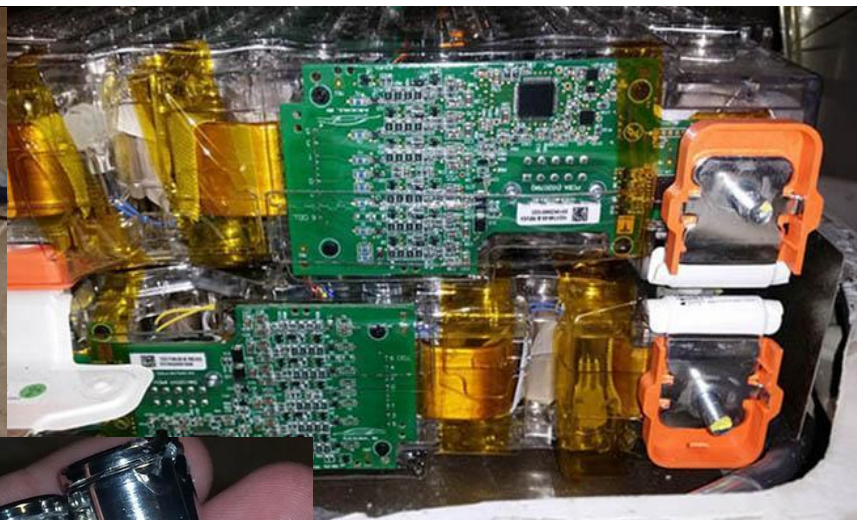


Аккумулятор Tesla Model S - обзор изнутри



12000 USD





Самый мощный из имеющихся аккумуляторов (85 кВт*ч) состоит из 7104 подобных батарей.

Вес - порядка 540 кг,

Габариты - 210 см в длину, 150 см в ширину и 15 см в толщину.