

Перспективы промышленного производства наноразмерного оливина для литий-ионных аккумуляторов нового поколения

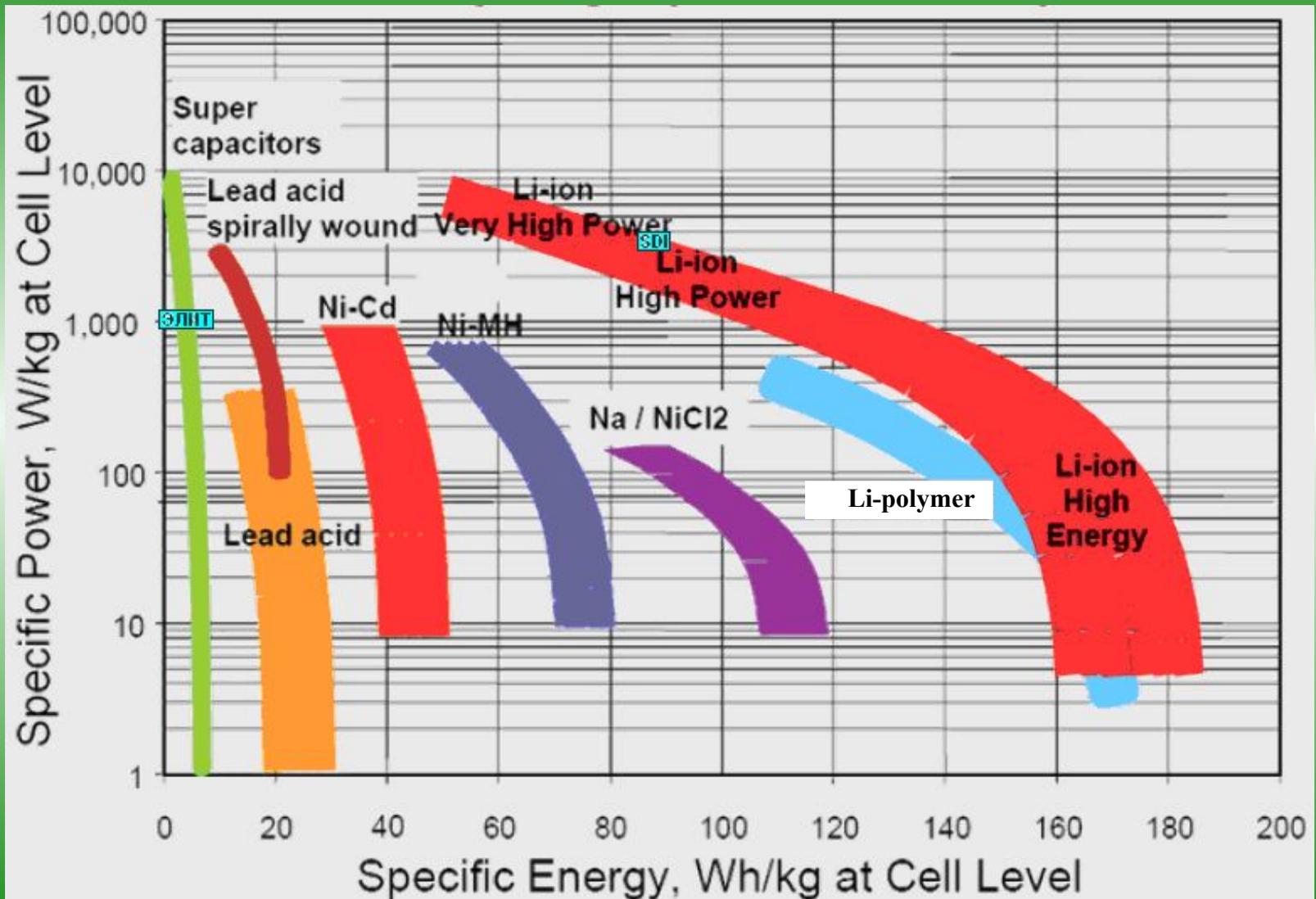
ГК «Русские аккумуляторы»

*Тарнопольский В.А.
Профатилова И.А.*

Структура доклада

1. Основные характеристики и принцип работы литий-ионного аккумулятора;
2. Требования к электродным активным материалам;
3. Наноккомпозит LiFePO_4 *C как катодный активный материал;
4. Производители и потребители наносодержащих аккумуляторов (nano-enabled batteries);
5. Разработка наносодержащих литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в ГК «Русские аккумуляторы»

Баланс мощности и энергоёмкости современных аккумуляторов

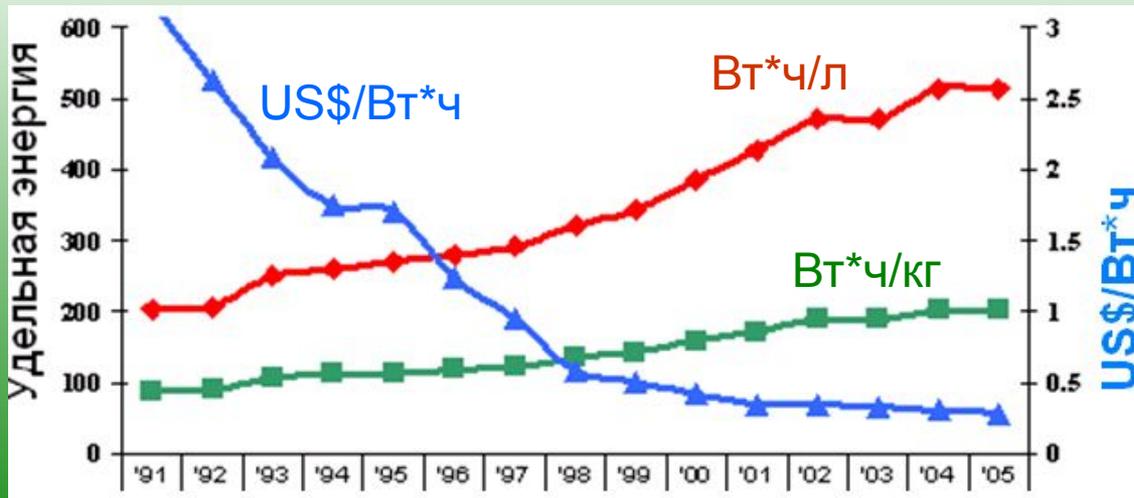


Основные характеристики и развитие ЛИА

Сравнение характеристик ЛИА и конкурирующих систем

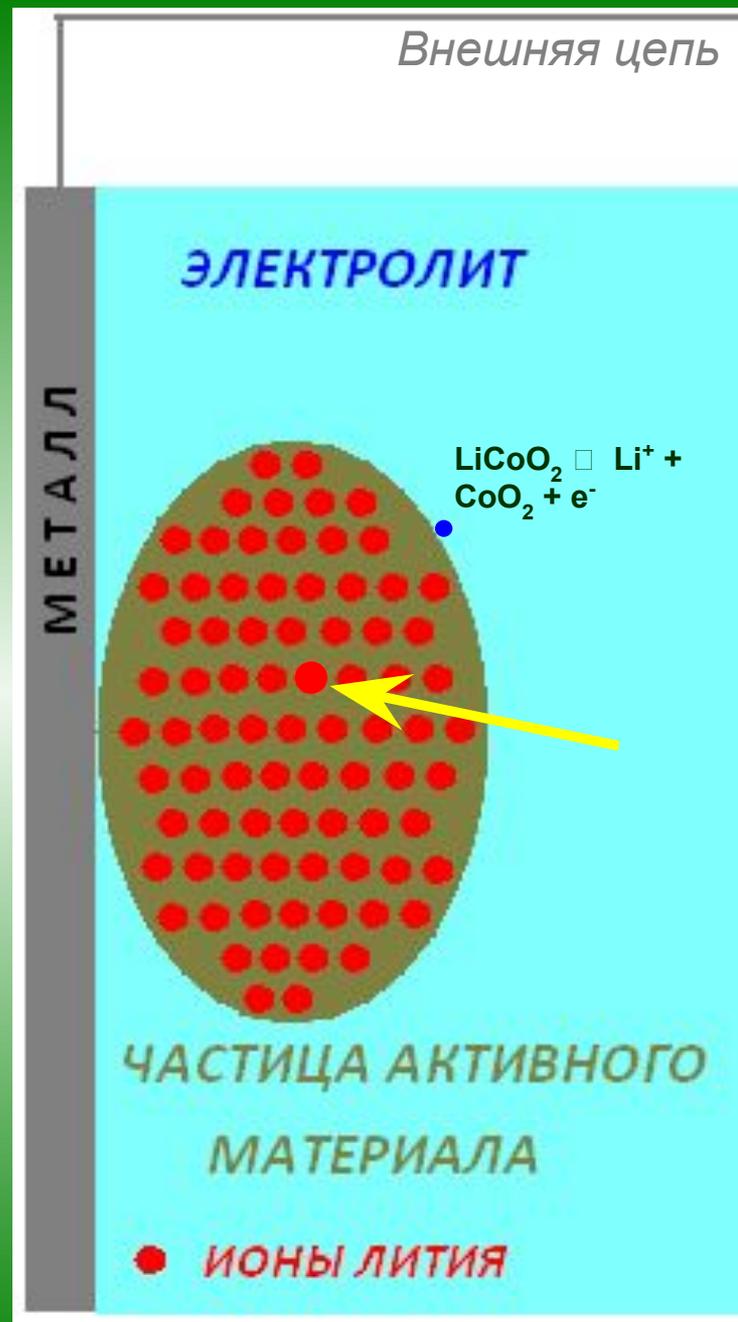
	ЛИА	Ni-Cd	NiMH	Ag-Zn	Pb-acid
Напряжение, В	3.2 - 3.6	1.2	1.2	1.5	2
Удельная энергия, Вт*ч/кг	200	40	70	100	40
Максимальные токи	30 С	5 С	4С	1С	5 С

Совершенствование литий-ионной технологии – следствие жёсткой коммерческой и научной конкуренции

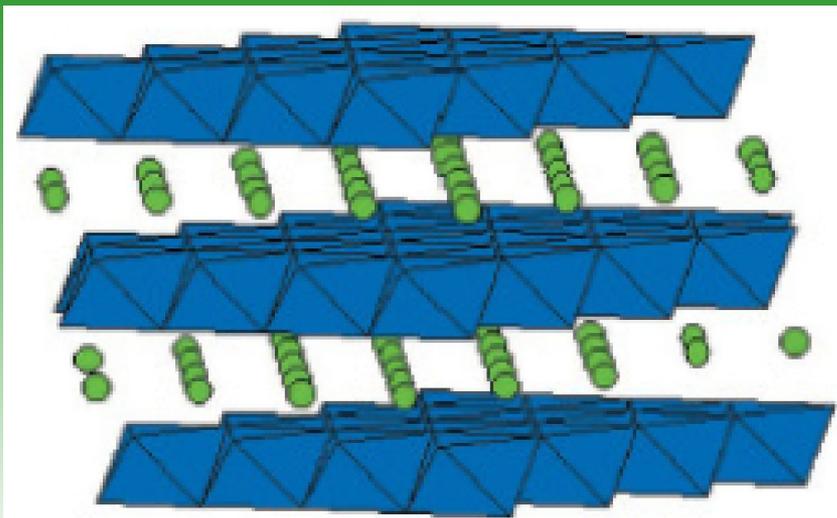


Функция электродного активного материала и требования к нему.

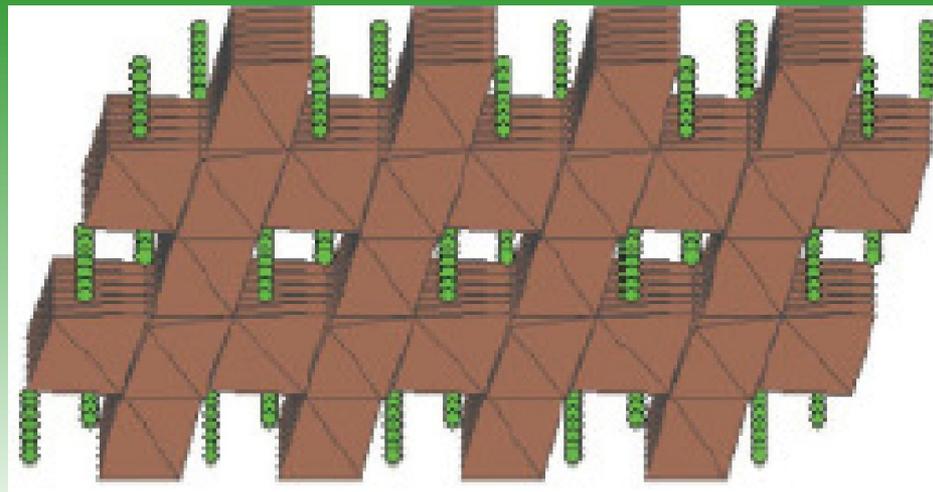
1. **Высокая энергоёмкость** (много активных ионов Li^+ в структуре, элементная и структурная чистота);
2. **Возможность быстрого переноса ионов Li^+** в объёме материала (наличие в структуре каналов или полостей для переноса ионов Li^+ из объёма на поверхность и обратно, сокращение дистанции переноса).
3. **Высокая электронная проводимость** поверхности частиц (необходимо переносить электрон со всех точек поверхности частиц до токоотвода).
4. **Безопасность, дешевизна, экологичность, доступность сырья.**



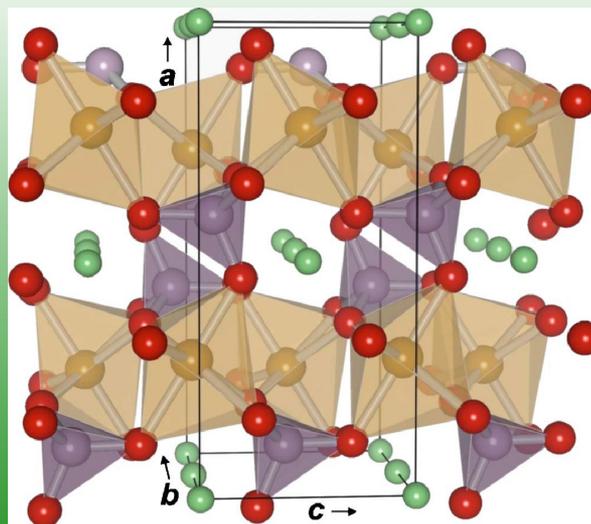
Каналы и полости для переноса ионов Li^+ в структурах катодных материалов.



LiCoO_2



LiMn_2O_4



LiFePO_4

Современные катодные материалы для ЛИА

LiCoO₂: 80-90% рынка.
К 2015 г. доля LiCoO₂ составит
от 10 до 60% по разным
прогнозам

+ Высокая ёмкость, малый саморазряд,
сформированность рынка, простота производства

- Дорогое сырьё, токсичность,
проблема безопасности, малая удельная мощность

LiCo_{1-x}M_xM'_yO₂,
M, M' = Ni, Mn, Al,...

LiMn₂O₄: 5-7% рынка.

+ Очень дёшево, хорошая ёмкость.

- Быстрая необратимая деградация при работе
(особенно при высоких температурах).

LiFePO₄: рынок зарождается.

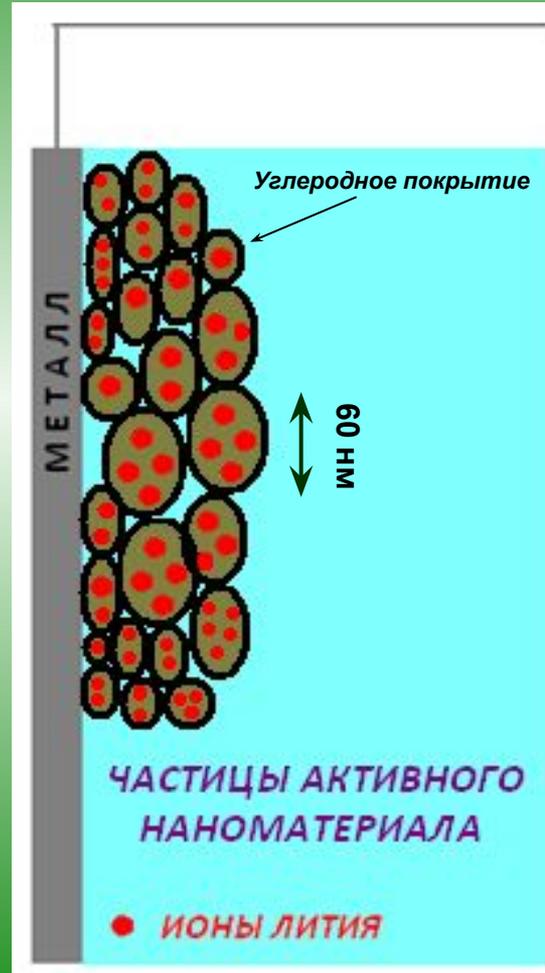
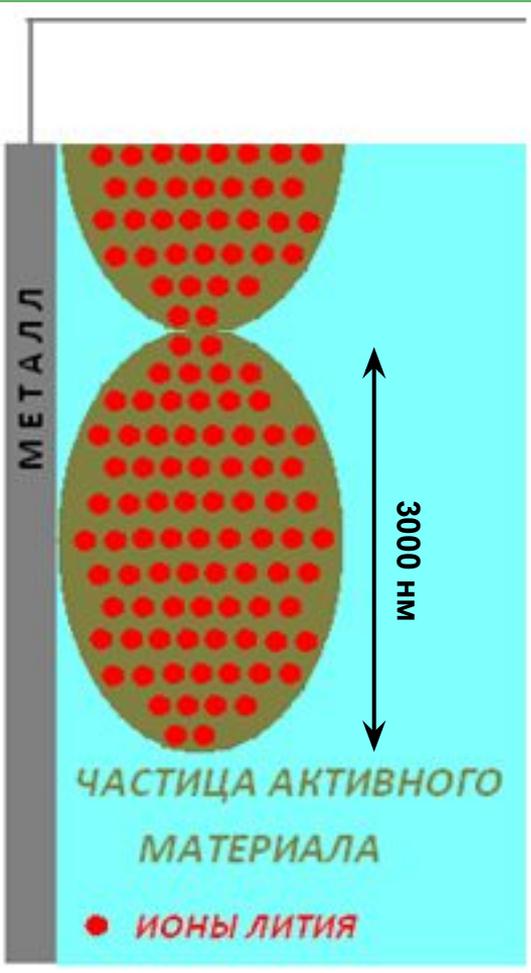
+ Безопасно, экологично, высокая мощность,
потенциально дешёвое сырьё.

- Сложная технология, инерционность рынка.

Материал нового поколения – $\text{LiFePO}_4^* \text{C}$ (оливин)

Традиционный
катодный материал

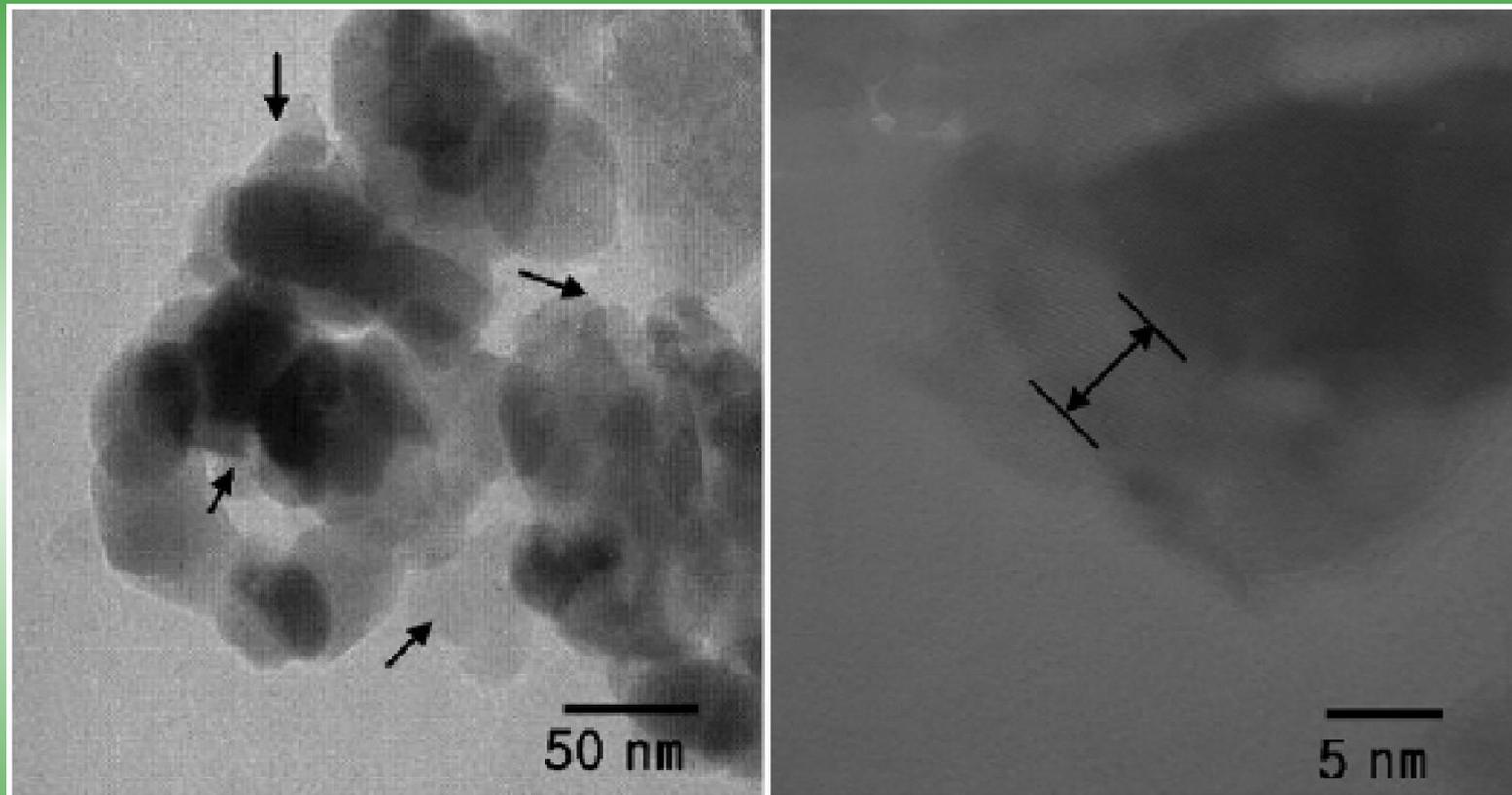
Наноккомпозит:
Нанокристаллы LiFePO_4 (50нм)
с углеродным покрытием (5нм)



Преимущества
наноразмерного оливина по
сравнению с традиционными
катодными материалами:

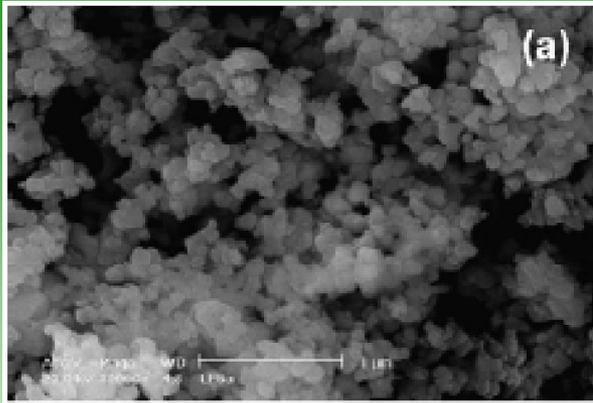
1. Очень быстрый транспорт лития в твёрдой фазе + бОльшая (в ~ 50-100 раз) площадь поверхности = **предельные токи увеличиваются в десятки раз;**
2. **Безопасен;**
3. **Дешёвое сырьё;**
4. **Экологичен;**

Оптимальные размеры кристаллов LiFePO_4 и толщина углеродного покрытия

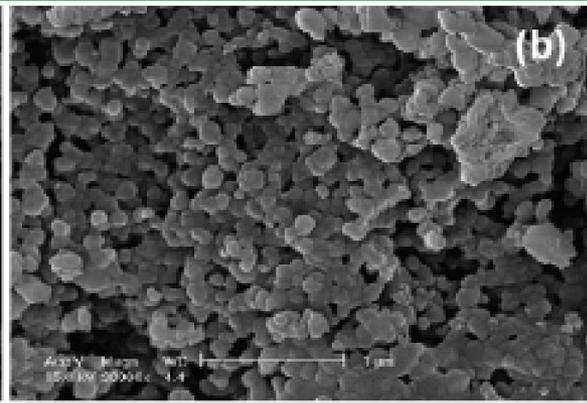


Микрофотографии наночастиц оливина.

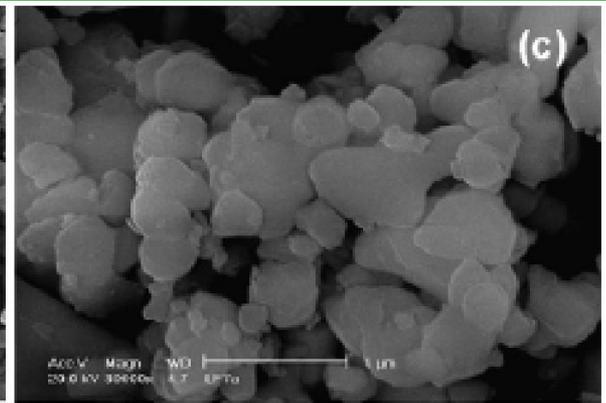
Контроль размеров частиц – LiFePO_4 при его синтезе



500°C: нанокристаллы не успели сформироваться



600°C: нанокристаллы хорошо сформированы

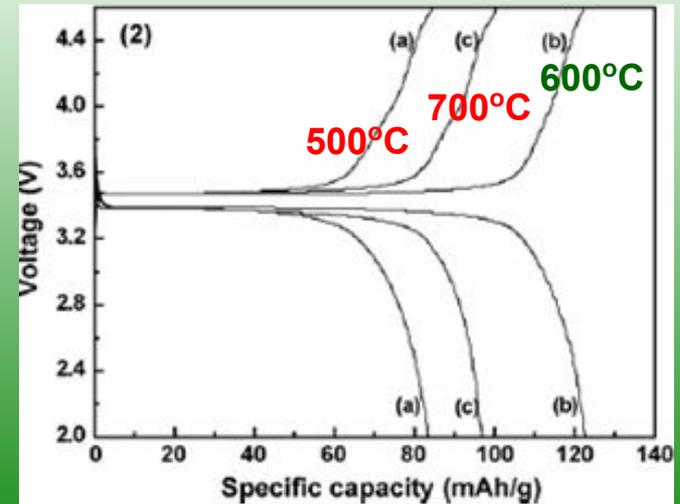


700°C: нанокристаллы успели агломерироваться

Микрофотографии образцов LiFePO_4 , синтезируемых при различных температурах

Работоспособность LiFePO_4 определяется размерами частиц:

Удельная ёмкость образцов, синтезированных при температурах 500 (a), 600 (b) и 700°C (c)



Недостатки LiFePO_4 и их преодоление

Проблема

- Низкая электронная проводимость поверхности нанокристаллов;
- Низкая ионная проводимость в объёме кристаллов LiFePO_4 ;
- Невысокая энергоёмкость;
- Сложная методика серийного производства;

Пути решения

Нанесение углеродного покрытия

1. Уменьшение размеров кристаллов \Rightarrow сокращение диффузионного пути;
2. Модификация структуры LiFePO_4 ;

Пытаются допировать LiFePO_4 ;

Отработка технологии, наращивание объёмов производства;

Таким образом, оливин работоспособен только в виде нанокompозита, где частицы LiFePO_4 покрыты электропроводящим углеродным нанослоем.

Финансирование зарубежных разработок

Гранты Департамента Энергетики США на разработки в области разработки LiFePO_4 и ОЛИА, (2009г.)

A123 Systems, Inc. \$249.1 млн. долл. США.

Manufacturing of nano-iron phosphate cathode powder and electrode coatings; fabrication of battery cells and modules; and assembly of complete battery pack systems for hybrid and electric vehicles.

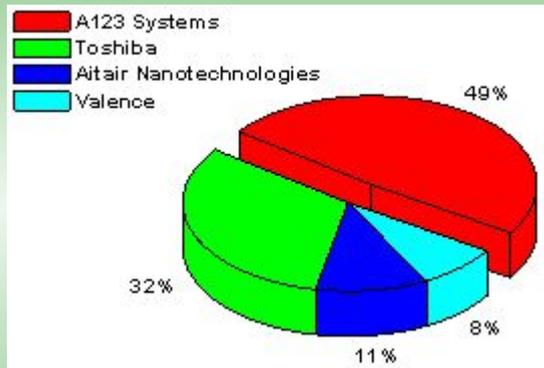
Saft America, Inc. 95.5 млн. долл. США.

Jacksonville, FL Production of lithium-ion cells, modules, and battery packs for industrial and agricultural vehicles and defense application markets. Primary lithium chemistries include nickel-cobalt-metal and iron phosphate.

Производители и потребители LiFePO_4

Основные производители LiFePO_4 и ОЛИА:

A123 Systems U.S., Toshiba, Valence Technology, BAK Battery, Actacell USA, BYD China, GAIA Germany, Phostech Lithium и другие.



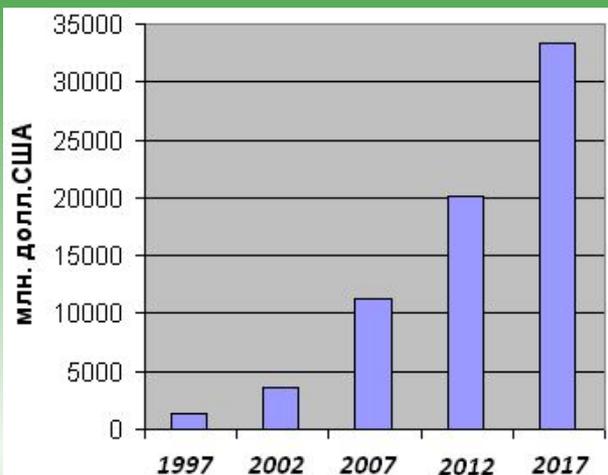
Потребители ОЛИА и марки выпускаемой продукции:

Toyota(Prius), Phoenix, Tesla Energy (Tesla Roadster), Think Nordic, Grand Tourer, Continental AG Germany (Chevy Volt). Motorcycle-Killer, Zero motorcycle, Electric cycles, Vectrix Corp., Segway. Panasonic, Sanyo.

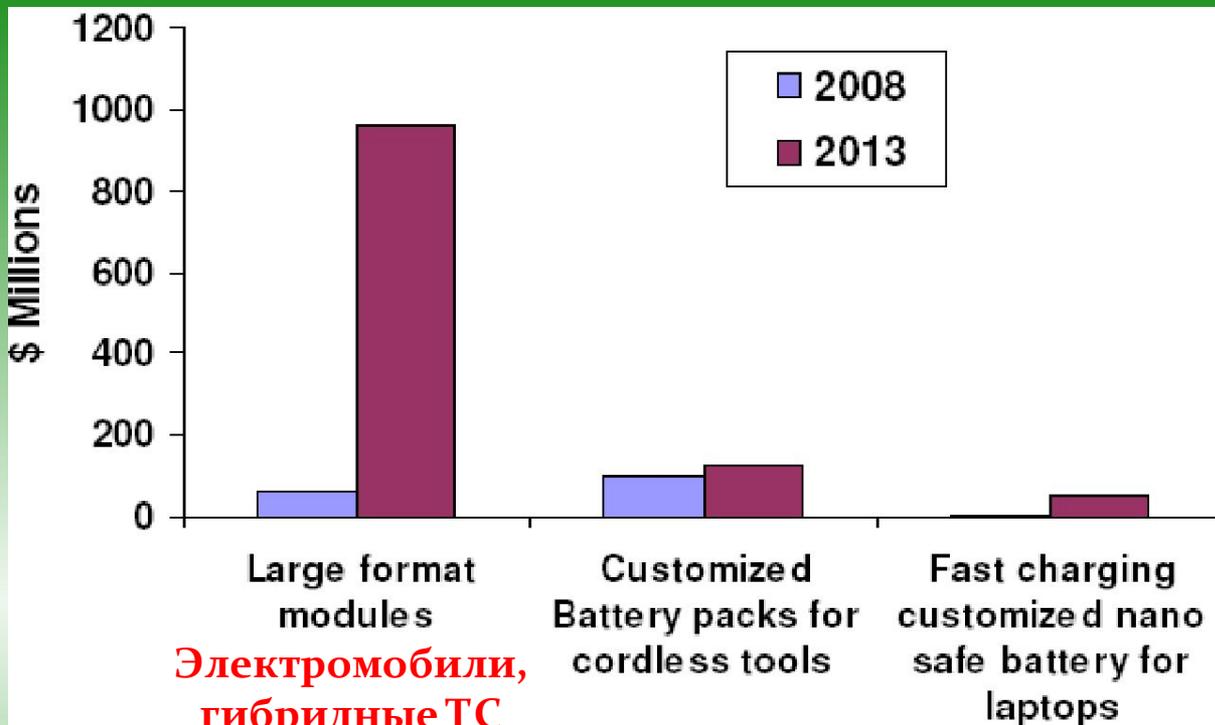
Источники: *Nano-Enabled Batteries for Portable and Rechargeable Applications // Innovative Research and Products, Inc., USA, 2009;*

www.phostechlithium.com

Прогноз развития мирового рынка нано-ЛИА*



Развитие мирового рынка стандартных ЛИА**



Батарея для электромобиля



Батарея для беспроводного электроинструмента



Съёмная батарея для ноутбука – до 10 ч. работы

* Nano-Enabled Batteries for Portable and Rechargeable Applications // IRAP, 2009

** The Freedonia Group, Inc.

Новые рынки для нано-ЛИА

С заменой LiCoO_2 на LiFePO_4 стоимость ЛИА уменьшается на 50-70%, что приводит к появлению новых рынков для ЛИА: автономные инструменты, аварийное освещение, UPS, медицинское оборудование, гибридные автомобили, электромобили, электрические велосипеды, скутеры, игрушки, инвалидные коляски, альтернативная энергетика, военные цели, итд.



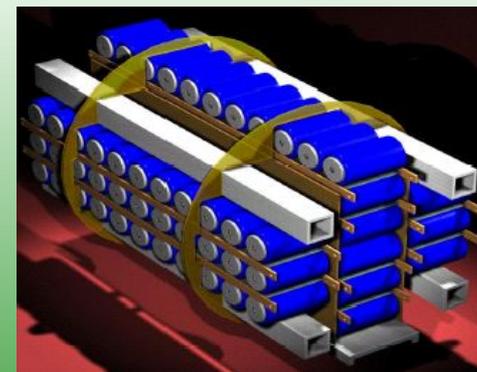
Батарея для электроскутера



ЛИА типоразмера стандартного стартерного СКА



Стандартный военный типоразмер



Батарея из 100 DD ячеек (по 7.5Ач, 320г.):
360В, 500А импульсы.

Новые рынки для nano-LiA



ЛИА для портативной электроники:
3В, 0.75Ач (\$17 вместе с ЗУ).



A123 systems.
6.6В, 2.2 Ач, 180г. (1500 руб.)
Разрядные токи: 30 - 60С



ОЛИА в мягком корпусе
фирмы Valence.



Модуль оливеновой
батареи электромотоцикла.



Триас (80 миль в час, дальность
хода - 100 миль).



Электровелосипед и его
батарея для : 36В, 10Ач

Основные предприятия ГК «Русские аккумуляторы»



1. Аккумуляторные заводы:

- **Подольский аккумуляторный завод.**
Производит стартерные свинцово-кислотные аккумуляторы с 1929г.
- **Курский завод «Аккумулятор».**
Построен в 1944 г. Производит более 400 наименований аккумуляторов (свинцово-кислотные, Ni-Cd, Ni-Fe). Ежегодное производство - более 360,000,000 Ah.
- **«Исток», г. Курск.**
Производство запущено в 2002г. Выпускаются стартерные свинцово-кислотные аккумуляторы .
- **Электроисточник (г. Саратов)**
С 1929г. производит свинцово-кислотные стартерные аккумуляторы и серебряно-цинковые ХИТ для аэрокосмических, военных и специальных применений.

ИТОГО: Совокупное производство – более половины производимых в России аккумуляторов.

2. Производство материалов:

РязЦветМет (г. Рязань).

Основан в 1953, полностью переоборудован и запущен в 2008г. Самый крупный производитель Pb/Sn и Pb/Sb сплавов. Одно из крупнейших перерабатывающих предприятий в России.

3. Компании, осуществляющие закупки и продажи батарей и материалов



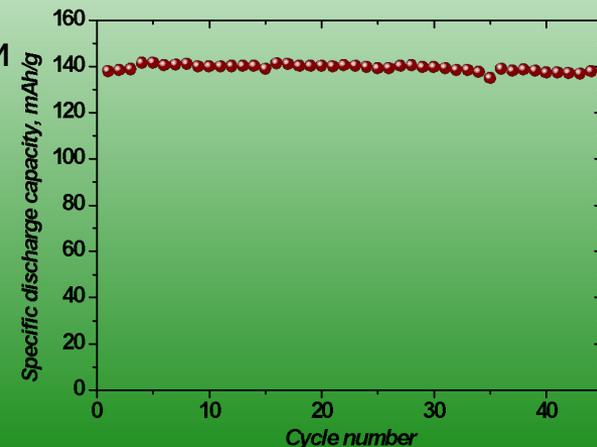
Деятельность Холдинга «Русские аккумуляторы» в направлении организации производства LiFePO_4 в России

1. Производство материалов для ЛИА:

ГК «Русские аккумуляторы» в сотрудничестве с ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова и ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина разрабатывает технологию производства нанокпозиционного оливина и ОЛИА. получены работоспособные образцы приемлемой ёмкости. Ведутся работы по усовершенствованию и масштабированию технологии.

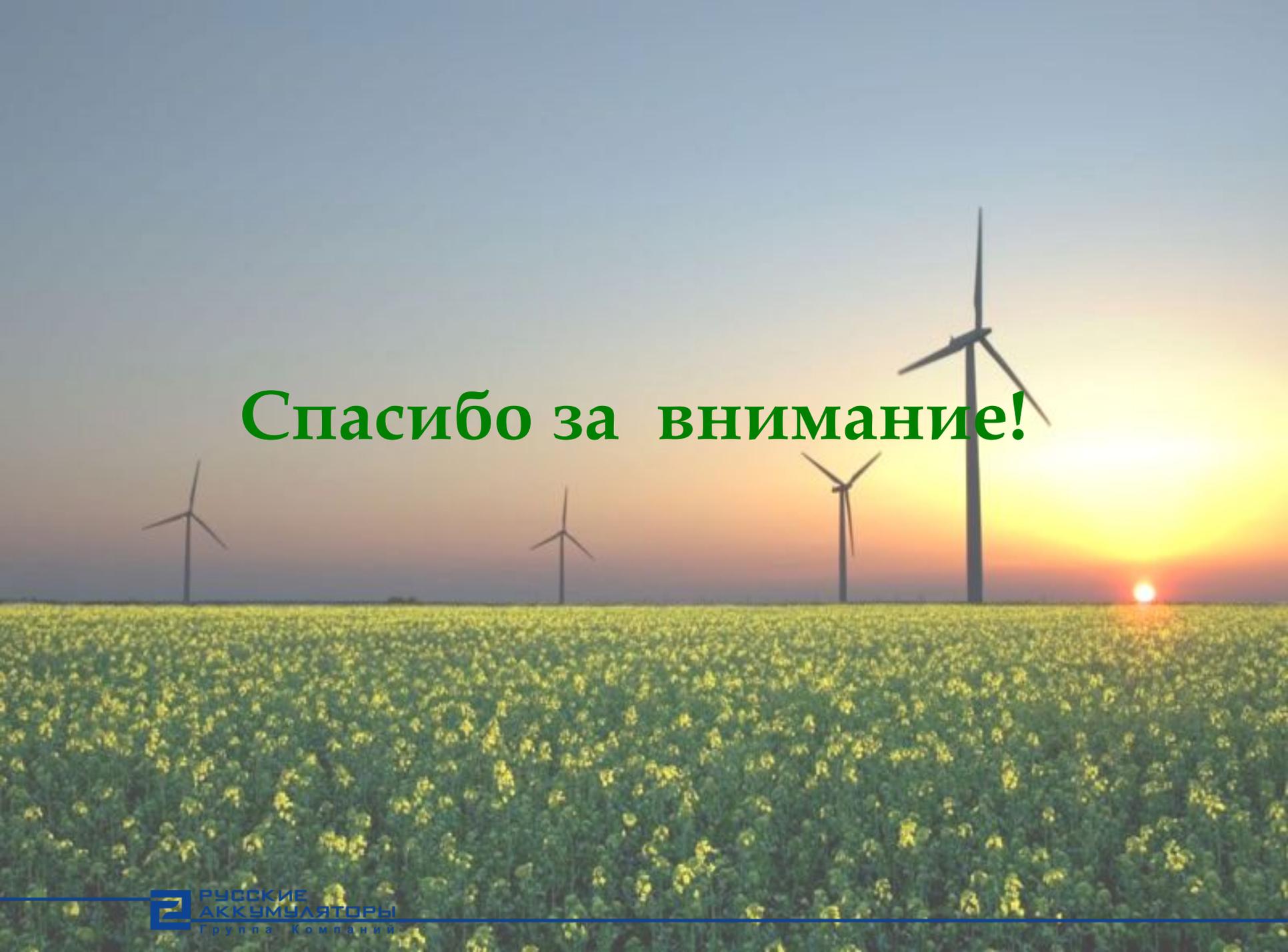
2. Производство опытных образцов ЛИА:

Нами оборудована лабораторная линия по сборке и тестированию призматических ЛИА в мягкой упаковке (аналоги промышленно выпускаемой зарубежной продукции). В настоящее время мощности используются для подготовки к серийному производству и тестирования отечественных и зарубежных материалов.



Сотрудничаем с:

ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова и ИФХЭ РАН им. А. Н. Фрумкина, НПП «УФИМ», ОАО «НИИСТА», НТЦ «АНК».



Спасибо за внимание!

A Graph Showing The Energy Density Of Various Batteries Types

