

Особенности строения Li-ion-аккумуляторов и испытания перед коммерциализацией

В сравнении с другими химическими источниками тока Li-ion-аккумуляторы (рис. 1) обладают значительным преимуществом. У них отсутствует эффект памяти, и они имеют более низкий уровень саморазряда в отличие от Ni-MH и Ni-Cad аккумуляторных батарей. Li-ion-аккумуляторы широко используются в качестве перезаряжаемых источников тока в современных электронных устройствах, таких как смартфоны и ноутбуки. В связи с повышенными требованиями к чистой энергии Li-ion-аккумуляторы становятся востребованы и популярны в электроавтомобилях.

Сергей Ерин

S. Erin@Gruppa-EST.ru

Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых аккумуляторов произвело сообщение о том, что в Японии разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом из углеродных материалов. Углерод оказался весьма удобной матрицей для интеркаляции лития.

Для того чтобы напряжение аккумулятора было достаточно большим, японские исследователи использовали в качестве активного материала положительного электрода оксиды кобальта. Потенциал литированного оксида кобальта составляет около 4 В относительно литиевого электрода, поэтому рабочее напряжение Li-ion-аккумулятора имеет характерное значение 3 В и выше.

С быстрым ростом производства литий-ионного аккумулятора увеличились и требования к испытательному оборудованию, используемому в процессе его изготовления.

Основные функции испытательного оборудования Li-ion-аккумулятора

Формирование и сортировка

Как только аккумулятор собран, он должен пройти по крайней мере один контролируемый цикл заряда/разряда, чтобы активировать рабочие материалы. Производитель также использует этот процесс для

сортировки ХИТ в разные группы — по производительности и в соответствии с их классификацией.

Циклические испытания и определение параметров

Тестирование на многократные циклы заряда и разряда отдельных аккумуляторов и их блоков обеспечивает надежность их эксплуатации. Очень важную роль играет определение параметров измерений аккумулятора и их регистрация. Как правило, на проведение обоих тестов уходит больше одного дня, и для этого выбирают только некоторые образцы.

Испытание на соответствие техническим условиям и на работоспособность

Перед поставкой на потребительский рынок каждый элемент проходит тест на функционал, чтобы проверить исправность и бесперебойность работы всех аккумуляторов.

Конструктивные решения и проблемы

Время проведения испытаний играет важную роль в обеспечении более высокой пропускной способности Li-ion-аккумуляторов в процессе их производства. Как правило, время, затрачиваемое на их формирование, составляет от двух до пяти часов, и оно не может быть сокращено из-за природы используемых материалов. Соответственно, испытательные системы имеют много каналов, способных параллельно работать с большим количеством аккумуляторов, увеличивая пропускную способность.

Благодаря высокой емкости Li-ion-аккумуляторов необходимы высокие токи заряда, и потребление энергии системы испытания может быть высоким, а это значит, что первичная задача системы заключается в повышении эффективности применения энергии. Вот почему в последнее время наблюдается тенденция к замене традиционных линейных тестеров. Кроме того, продвинутые системы тестирования и анализа оснащены функцией повторного использования энергии.



Рис. 1. Цилиндрические Li-ion-аккумуляторы

Вторая задача тестеров — производить более точный цикл и тонкое управление заряда/разряда.

И заключительный этап — снижение стоимости систем тестирования без ущерба для их точности. В качестве примера назовем анализаторы аккумуляторов разных типов, удовлетворяющие всем выше указанным требованиям, которые выпускает американская компания МТИ (рис. 2), которая так же специализируется на выпуске такого испытательного оборудования, как камеры на короткое замыкание, системы испытания на разрушение и игольчатое проникновение, вакуумные и климатические испытательные камеры, гравитационные и вибрационные системы и т. д.

На рис. 3 представлена система на принудительное внутреннее короткое замыкание MSK-ISC. При тестировании происходит предельно быстрый разряд аккумулятора, процесс сопровождается большим количеством выделения тепловой энергии, со стремительным перегревом источника питания в результате интенсивных химических реакций газов. Температура и давление внутри батареи быстро повышаются, что может привести к нарушению ее герметичности. Для литиевых аккумуляторов перегрев и предельный разряд губителен.



Рис. 2. 16-канальный анализатор с функцией измерения внутреннего сопротивления аккумулятора — МТИ BST8-16-10V2A-IR

Помимо оборудования для производства, также существуют системы тестирования Li-ion-аккумуляторов разных типов, топливных элементов, суперконденсаторов и аккумуляторных модулей (рис. 4). Данные системы выполняют испытания на продолжительность



Рис. 3. Система испытания на КЗ

эксплуатации, установление классификации, тесты на перегруз и разряд, импульс-тесты, гибридный импульсный тест на характеристику мощности, основная цель которого — установка функциональности в зависимости от глубины разряда.

Также значительную роль в широкой линии испытательного оборудования играют системы измерения импеданса от японской компании ESPEC (рис. 5), способные производить



Рис. 4. Система тестирования Li-ion-аккумуляторов: а) цилиндрических; б) плоских

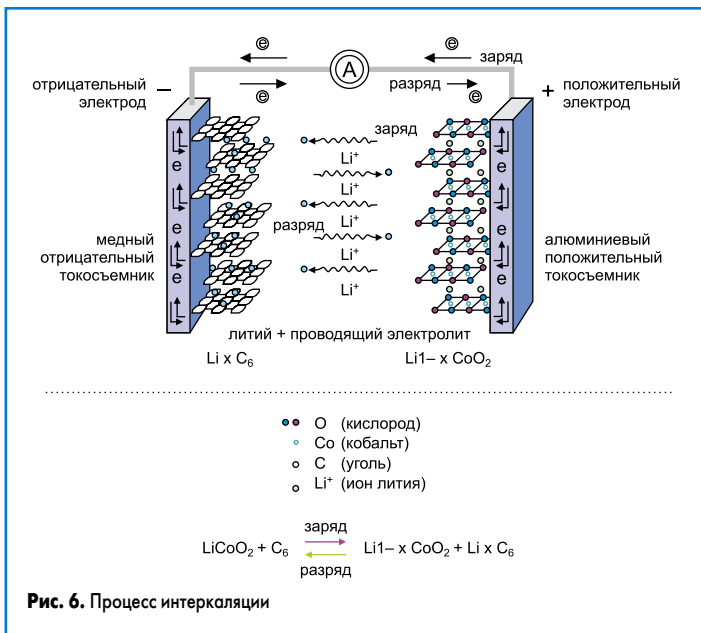


Рис. 5. Система измерения импеданса

Таблица. Цилиндрические Li-ion-аккумуляторы

Типо-размер	Емкость аккумуляторов, мА·ч				Масса, г
	SONY	SANYO	PANASONIC	GP	
14430	570	—	—	—	16
14500	680	650	—	—	19
14650	780	940	—	—	26
17500	—	—	830	—	25
17670	1450–1550	—	1250	1280	35
18500	1180	1100–1300	—	1230–1330	32
18650	1500–1950	1700–1800	1500–2150	1730–2200	43
26650*	2800	—	—	—	83

Примечание. * Анод угольный, в остальных аккумуляторах анод графитовый.



измерения и анализ нескольких аккумуляторов одновременно, в различных температурных средах.

В таблице представлены Li-ion-аккумуляторы ведущих производителей типичной продукции, используемой в портативных устройствах разного рода. В типоразмере цилиндрических аккумуляторов (таблица) две первые цифры дают информацию об их диаметре (в мм, только целая часть), последние три — о высоте (в десятых мм). Размеры призматических аккумуляторов у разных производителей различаются значительно.

Процессы на отрицательном электроде Li-ion-аккумулятора

Во всех Li-ion-аккумуляторах, доведенных до коммерциализации, отрицательный электрод изготавливается из углеродных материалов. Интеркаляция лития в углеродные материалы представляет собой сложный процесс, механизм и кинетика которого в существенной степени зависят от природы углеродного материала и природы электролита.

При внедрении ионы лития раздвигают слои углеродной матрицы и располагаются между ними, образуя интеркалаты разнообразных структур (рис. 6). Удельный объем углеродных материалов в процессе интеркаляции* ионов лития меняется незначительно.

Процессы на положительном электроде Li-ion-аккумулятора

Положительные электроды Li-ion-аккумуляторов создаются исключительно из литированных оксидов кобальта или никеля и из литий-марганцевых шпинелей.

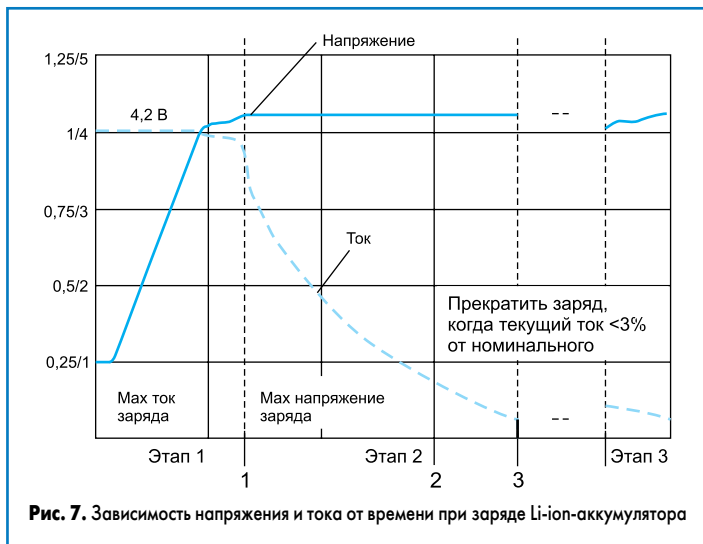
В настоящее время в качестве катодных материалов все чаще применяются материалы на основе смешанных оксидов или фосфатов. Показано, что с катодами из смешанных оксидов достигаются наилучшие характеристики аккумулятора. Осваиваются и технологии покрытий поверхности катодов тонкодисперсными оксидами.

При заряде Li-ion-аккумуляторов ориентируются на напряжение аккумулятора (рис. 7). В настоящее время Li-ion-элементы можно заряжать до напряжения 4,2 В. Допустимое отклонение напряжения составляет лишь около ±0,05 В на элемент.

Рассмотрим стандартный процесс заряда Li-ion-аккумулятора:

- Этап 1 — через аккумулятор протекает максимально допустимый ток заряда, пока напряжение на нем не достигнет порогового значения.
- Этап 2 — максимальное напряжение на аккумуляторе достигнуто, ток заряда постепенно снижается до тех пор, пока он полностью не зарядится. Момент завершения заряда наступает, когда величина тока заряда снизится до значения 3% от начального.

* Интеркаляция — обратимое внедрение молекул, ионов или атомов между молекулами или группами (слоями) атомов другого типа.



- Этап 3 — периодический компенсирующий заряд, проводящийся при хранении аккумулятора, ориентировочно через каждые 500 ч хранения.

Что касается герметизации литиевых аккумуляторов, к ней предъявляются повышенные требования, поскольку должна быть исключена вероятность не только вытекания электролита, но и попадания внутрь воздуха и паров воды, из-за чего возникает угроза пожара. Высокая реактивность лития, воздействие влажности воздуха на состояние электродов и электролита определяют и повышенные сложности при производстве элементов, необходимость проведения технологических действий в герметичных боксах с атмосферой аргона (рис. 8) и «сухих» помещениях.

Литиевые элементы, цилиндрические и дисковые, производятся в габаритах элементов традиционных электрохимических систем. Поэтому нужно быть внимательным, чтобы не допускать ошибок случайных замен элементов с рабочим напряжением 1,5 В на литиевые, напряжения которых значительно выше. Многие компании часто стараются уменьшить эту опасность и поставляют элементы с приваренными нестандартными выводами в виде плоских лепестков, аксиальных иглообразных штырьков для впаивания элементов в схему и т. п.

Li-ion-аккумуляторы применяются вместе с Battery Management and Monitoring Systems (BMS) — системой контроля и управления батареей (СКУ) — это электронное устройство, которым обязательно оснащена аккумуляторная батарея.

- Функции контроля:
- Напряжение: пиковое, отдельных элементов.
 - Температура элементов: средняя, минимальная, максимальная.
 - Уровень заряда батареи.

- Состояние батарей: износ, вероятность выхода из строя аккумулятора.
 - Количество циклов заряд/разряд.
- Защита от:
- Перегрева.
 - Переохлаждения.
 - Перезаряда (отключит подачу напряжения при полном заряде).
 - Переразряда (при глубоком разряде BMS не позволит батарее зарядиться).
 - Увеличения внутреннего давления.

Схема защиты батареи (контроллер) необходима главным образом для того, чтобы предотвратить ее от перезаряда и перегрева.

Данная система применяется, чтобы обеспечить максимальный срок жизни таким батареям, ограничивая ток заряда сверху на уровне 95% и разряда на 15–20%, иначе, если Li-ion-аккумулятор будет полностью разряжен, он потеряет возможность опять зарядиться при

подключении номинального зарядного напряжения. Эту проблему можно решить путем приложения импульса напряжения, которое является более высоким по сравнению с номинальным зарядным. Но подобный метод очень сильно сказывается на дальнейших характеристиках Li-ion-батарей — то есть эта система предотвращает перезарядку и перегрев вследствие интенсивного заряда.

Литиевые аккумуляторы, по крайней мере часть из них, не боятся низких температур при разряде, но при этом у них снижается выходное напряжение, что приводит к более раннему отключению потребителей. По этой причине перед работой желательно каким-либо образом согреть аккумуляторы.

При долговременном хранении рекомендуется:

- хранить в сухом месте при температуре, не превышающей +30 °С;

- при долговременном хранении заряд в аккумуляторе должен быть около $(30 \pm 15)\%$ от максимального.

Литература

1. Jung H., Park M., Yoon Y.-G., Kim G.-B., Joo S.-K. J. Power Sources. 2003.
2. Advances in Lithium-Ion Batteries. Ed. by W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati. Kluwer Academic/Plenum Publishers. N. Y. 2002.
3. Абакумова Ю. П. Химические источники тока // СПб: СПбГУПС, 2004.
4. Андреев И. Н. Электрохимические устройства // ХИТ. Казань: Изд-во КГТУ, 1999.
5. Таганова А. А., Бубнов Ю. И., Орлов С. Б. Герметичные химические источники тока: элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации. СПб.: Химиздат. 2005.