

# Наноматериалы аккумуляции энергии в литий-ионных источниках питания

Сергей Ерин

s.erin@gruppa-est.ru

Литий-ионные аккумуляторы, как и другие батареи, состоят из трех основных материалов: двух электродов (анода и катода) и проводящего электролита. Схема работы Li-ион-аккумулятора показана на рис. 1. Во время циклов заряда моновалентные литиевые катионы перемещаются к отрицательному электроду (аноду), а при разряде — к положительному электроду (катоде).

Стандартные катодные материалы обычно подразделяются на два структурных вида. Такие материалы, как  $\text{LiCoO}_2$ , принимают многослойную, ромбоэдрическую структуру с двумерными  $\text{Li}^+$  диффузионными параллельноплоскими листами металлических катионов. Другие материалы, например  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , принимают структуру шпинели:  $\text{Li}^+$  трехмерная диффузия.  $\text{LiCoO}_2$  и смешанные аналоги металлов (Ni и Al) — это в настоящее время наиболее широко используемые катодные материалы, поскольку они обладают превосходными свойствами и их поведение хорошо изучено. Шпинели на основе Mn значительно уступают  $\text{LiCoO}_2$ , но обходятся дешевле в производстве, поэтому применяются при крупносерийном выпуске. Аноды литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) обычно изготавливают из углеродистых материалов. Как правило, материалы электролита включают  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiPF}_6$ .

Одним из ведущих производителей и поставщиков наноматериалов и оборудования для изготовления аккумуляторов различных типов является американская компания MTP corp.

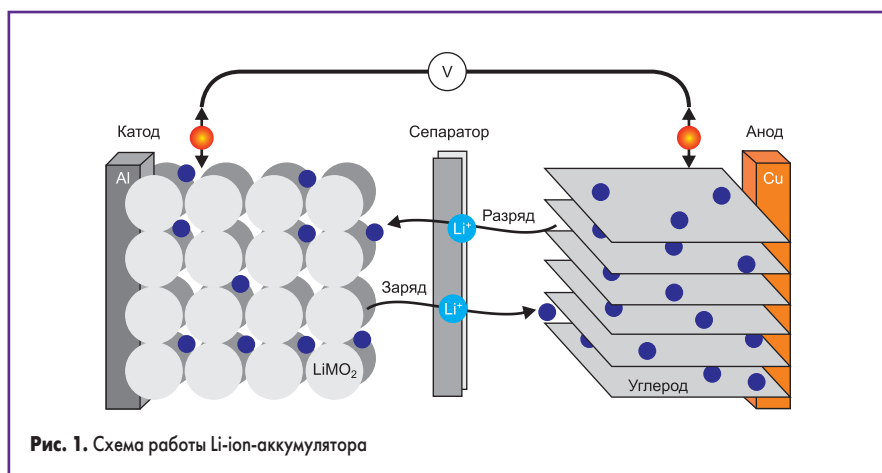


Рис. 1. Схема работы Li-ион-аккумулятора

## Материалы для литий-ионных аккумуляторов нового поколения

Разумный выбор катодных и анодных материалов позволяет оптимизировать аккумуляторы, то есть улучшить их эффективность, поэтому поиск новых материалов с превосходными свойствами для исследований ЛИА является важным моментом. В перспективе катодные материалы будут включать смешанные оксиды металлов, такие как  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  и фосфаты металлов  $\text{LiCoPO}_4$ , благодаря которым будет возможно изготавливать высокоэффективные аккумуляторы с рабочим напряжением  $\sim 4,7$  В и емкостью  $\sim 135$   $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Оксиды  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{SnO}_2$  также представляют интерес в качестве альтернативных анодных материалов.

В ходе исследований, целью которых стало выявление новых материалов ЛИА, много усилий было вложено в разработку новых методов их изготовления. Одним из последних достижений в области литий-ионной технологии является создание компонентов из наноразмерных или субмикронного масштаба порошков, таких как  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiCoPO}_4$  (рис. 2).

Субмикронные материалы ЛИА обладают интересными свойствами, поскольку имеют высокое отноше-

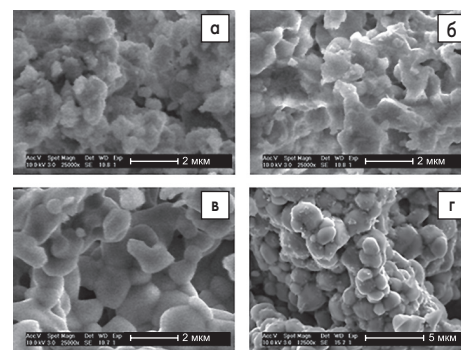


Рис. 2. Наноразмерные или субмикронного масштаба порошки:

- а) фосфат литий-кобальта  $\text{LiCoPO}_4$  (LCP);
- б) фосфат литий-кобальт-марганца  $\text{LiCo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$  (LCMP);
- в) фосфат литий-кобальт-никеля  $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$  (LCNP);
- г) литий железо-фосфат  $\text{LiFePO}_4$  (LFP)

ние величины поверхности к объему. У этих материалов наблюдается два явных преимущества: более значительные области контакта на границах электрод-электролит и снижение расстояния диффузии  $Li^+$  при переходе от центра зерна (частицы) к ее границе. С механической точки зрения мелкозернистые композиты могут также обладать превосходной выносливостью, переносить наиболее высокое индуцированное напряжение от объемных изменений во время циклов заряда/разряда.

### Электролиты

Термин «наноматериалы» подразумевает очень разнообразную группу материалов, чьи морфологические особенности не превышают 100 мкм.

Идея управления материалами на атомном уровне берет начало из лекции Ричарда Фейнмана «На дне имеется множество возможностей» (1960). Однако бум наноматериалов пришелся только на 1990-е годы, именно тогда и началось широкое распространение нанотехнологий, затронувших энергетику и электронику. Основной причиной столь стремительного распространения и применения наноматериалов в различных областях являются их уникальные наноразмерные свойства. Наночастицы и наноструктуры демонстрируют чрезвычайно высокое отношение величины поверхности к объему, что допускает образование квантовых эффектов, которые невозможны в обычных материалах микронных размеров. Например, частицы кристаллического титаната бария ( $BaTiO_3$ ), как правило, имеют кубическую структуру на поверхности, но тетрагональную в объеме. По мере уменьшения размера кристаллитов ниже отметки нескольких микрон, содержание кубической фазы постепенно увеличивается до тех пор, пока тетрагональная фаза полностью не исчезает при попадании частиц  $BaTiO_3$  в наноразмерную область. Тем самым при достижении наноразмерного уровня кристаллита сегнетоэлектрическое состояние исчезает и заменяется тетрагональным суперпараэлектрическим, изменяя магнитные свойства материала.

Другая причина роста интереса к наноматериалам — миниатюризация устройств в электронной промышленности. Использование наноматериалов и наноструктур принадлежит к числу самых привлекательных способов развития технологий, позволяющих двигаться дальше по пути прогресса.

Кроме того, применение наноматериалов приходит на быстрорастущие направления, касающиеся хранения и преобразования энергии. На сегодня при изготовлении большинства высокоэффективных солнечных элементов и аккумуляторных систем они становятся важным компонентом. Например, эффективность солнечного элемента на основе сенсibilизированных красителей может в высокой степени зависеть от размера частиц титана или оксида цинка, используемых в структуре ячейки. Наноматериалы также значительно повышают возможности хранения энергии и электрохимическую производительность литий-ионных аккумуляторов.

Таблица 1. Некоторые материалы, используемые в качестве анода

Анод	Атомная масса, г	Стандартный потенциал, В	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Точка плавления, °С	Электрохимическая эквивалентность, А·ч/г
Li	6,94	3,05	0,54	+180	3,86
Na	23	2,7	0,97	+97,8	1,16
Mg	24,3	2,4	1,74	+650	2,2
Al	26,9	1,7	2,7	+659	2,98
Ca	40,1	2,87	1,54	+851	1,34
Fe	55,8	0,44	7,85	+1528	0,96
Zn	65,4	0,76	7,1	+419	0,82
Cd	112	0,4	8,65	+321	0,48
Pb	207	0,13	11,3	+327	0,26

### Химические материалы для изготовления электродов литий-ионных аккумуляторов

Как правило, все материалы для изготовления ЛИА состоят из частиц размерами от 10 до 50 мк, которые наносят на алюминиевые или медные токоприемники вместе со связующим веществом. Последние десять лет в качестве катода использовался кобальтит лития ( $LiCoO_2$ ) — слоистое соединение со структурой деформированной каменной соли ( $\alpha-NaFeO_2$ ). Некоторые катоды, в частности трехмерный оксид литий-марганцевой шпинели ( $LiMn_2O_4$ ), оказались на нижних позициях на рынке из-за ограничений по производительности. Материалы, созданные на основе углерода, преимущественно используются в качестве анода, с несколькими модификациями графита, таким составом обладает большинство аккумуляторов, предлагаемых изготовителями. В процессе изготовления разработчики химических источников тока (ХИТ) стараются выявить электродные материалы, способные обеспечить оптимизацию производительности, отталкиваясь от энергии, мощности, цикла жизни, цены и термической стабильности. Данные разработки занимают обширную нишу в портативных электронных устройствах и с недавних пор нашли широкое распространение в электроинструментах, транспортных средствах и системах хранения электрической энергии. Сегодня открыты новые химические вещества для катодов, которые включают различные смешанные оксиды металлов —  $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$ ,  $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,34}O_2$  и  $LiNiCoAlO_2$ , а также металлофосфаты —  $LiFePO_4$ ,  $LiCoPO_4$  и  $LiMnPO_4$ . Для анодов новыми материалами становятся оксиды: титанат лития  $Li_4Ti_5O_{12}$  и оксид олова  $SnO_2$ , элементарный кремний, олово и множество материалов на основе углерода. Многие химические вещества, имеющие форму наночастиц/наноструктурированных частиц или тонкослойную структуру, позволяют достигать желаемой производительности (табл. 1).

### Классификация и производство наноматериалов

Обычно термин «наноматериалы» относится к материалам, которые имеют размеры менее 100 нм. При использовании данного термина также подразумевается, что материал обладает расширенными свойствами или характеристиками по сравнению с более крупными размерами частиц такого же состава.

Наноматериалы классифицируют в соответствии с их способом производства, то есть физическим или химическим. Физический метод может быть дополнительно разделен на механический или со сменой фаз. При физико-механическом методе частицы нанометрового размерного диапазона получают путем размола/измельчения крупных частиц без каких-либо химических изменений.

Американская компания MTP corporation специализируется на всей линии оборудования для изготовления ЛИА, в том числе и на оборудовании для подготовки наноматериалов. В качестве примера на рис. 3 представлен планетарный вакуумный миксер MSK-SFM-9.

В физико-фазном методе изменения, наноматериалы создаются путем изменения фазы процесса. Примером может служить метод, при котором материал в виде раствора осаждают в твердое вещество, образуя наноматериал с помощью термо-, плазменной или лазерной абляции, когда материал испаряется и конденсируется в твердые наночастицы. Химические методы предусматривают обработку, в ходе которой наноматериалы синтезируются из исходного материала, отличающегося химическими свойствами от конечного, и получаются путем химического синтеза твердых веществ — например, пиролизом распыляемого вещества, методом использования жидких реактивов (золь-гель-синтезом).

На рис. 4 представлена новая разработка MTP corp. — автоматическая ультразвуковая система нанесения пульверизованного слоя пиролизом MSK-USP-02. Пиролиз заключа-



Рис. 3. Планетарный вакуумный миксер MSK-SFM-9



Рис. 4. Автоматическая ультразвуковая система нанесения pulverизованного слоя пиролизом MSK-USP-02

ется в осаждении тонких пленок путем распыления раствора на нагретую поверхность, где компонент вступает в реакцию, образуя химическое соединение. Этот процесс очень эффективен для осаждения оксидов и достаточно долгое время применяется при изготовлении прозрачных электрических проводников из оксида олова. На данный момент также широко используется для подготовки солнечных элементов из перовскита.

Примером для химического процесса подготовки наноматериалов может служить наноаэрозольное окисление, где наночастицы или нанопорошки производятся путем окислительной конденсации химических паров. В данном процессе наночастицы получают из исходного вещества с помощью наноаэрозольного окисления. Схематично такой процесс показан на рис. 5.

Данный процесс применяется для образования наноструктурированных покрытий тонких пленок с супергидрофобными, антимикробными, кислородо- и влагонепроницаемыми характеристиками. Он также используется для осаждения электродного материала аккумулятора.

#### Нанопорошки Li-ион-аккумуляторов, полученные путем окислительной конденсации химических паров

С помощью окислительной конденсации химических паров, описанной выше, возможно производить различные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Данный способ хорошо подходит для получения окиси металлов и металлофосфатных материалов (рис. 6).

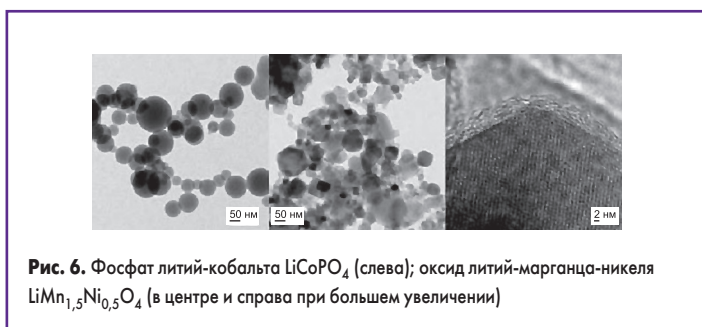


Рис. 6. Фосфат литий-кобальта  $\text{LiCoPO}_4$  (слева); оксид литий-марганца-никеля  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  (в центре и справа при большем увеличении)

Оба материала, представленные на рис. 6, являются высоковольтными катодами Li-ион-аккумуляторов нового поколения. Второй может быть заряжен до диапазона 4,8–5 В, по сравнению с  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , у которых напряжение заряда составляет 4,2–4,3 В. Чем больше напряжение, тем больше емкость (около 155 мА/г у  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ), что обеспечивает улучшение удельной энергии ХИТ на 25% по сравнению с другими Li-ион-катадами.

#### Будущее материалов, сохраняющих энергию в литий-ионных химических источниках тока

За последние годы наноматериалы нашли применение в производстве гибридных автомобилей, а также в системах хранения энергии.

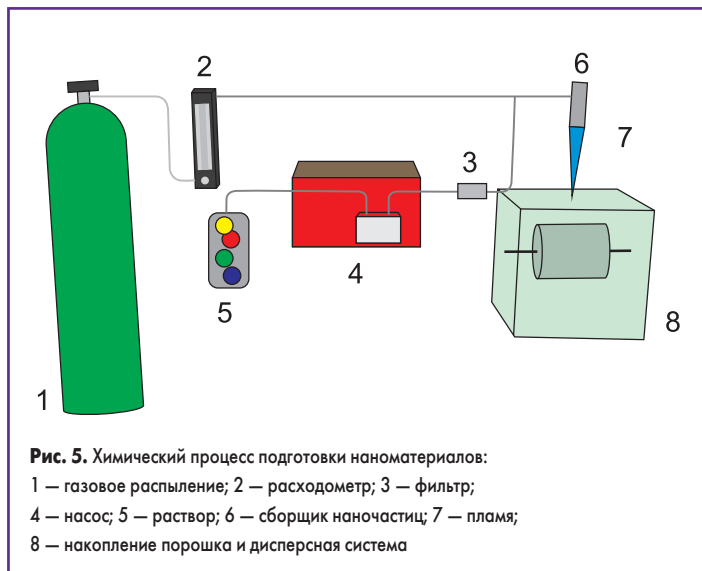


Рис. 5. Химический процесс подготовки наноматериалов: 1 — газовое распыление; 2 — расходомер; 3 — фильтр; 4 — насос; 5 — раствор; 6 — сборщик наночастиц; 7 — пламя; 8 — накопление порошка и дисперсная система

Таблица 2. Примерный состав типичного литий-ионного аккумулятора

Материал/компонент	Высокоэнергетические (100 А·ч), EV		Высокомощные (10 А·ч), HEV	
	Количество, г	Процентная доля, %	Количество, г	Процентная доля, %
Анод (сухой)				
Активный материал (графит)	563,6	16,4	14,1	4,3
Связующее	69,7	2	3,1	1
Катод (сухой)				
Активный материал	1408,6	41	74,4	22,9
Углерод	46,4	1,4	3,2	1
Связующее	92,9	2,7	6,3	1,9
Токоприемник (Al)	63	1,8	19,4	6
Электролит	618	18	44	13,5
Сепаратор	60,5	1,8	16,4	5
Все остальное				
Клеммы, торцевая крышка	66,2	1,9	32,2	9,9
Корпус	291	8,5	70,1	21,6
Всего	3432,7	—	324,8	—

В сфере портативной электроники заняли свою нишу электродные наноматериалы, которые обеспечивают высокую пропускную способность без ущерба жизненному циклу.

Приспосабливаясь к электрическим требованиям производителям в развивающихся областях их применения, используемые материалы и процессы оказывают влияние на их рыночную стоимость. Снижение стоимости сырья и консолидация нескольких этапов в процессе изготовления окажет значительное влияние на коммерциализацию. Поскольку литий-ионные электроды накапливают больше энергии и расположены в непосредственной близости к неводным электролитам, это создает более высокие затраты на упаковку по сравнению с никель-металл-гидридными. Защитные термоустройства в стандартных аккумуляторах и схемы безопасности в аккумуляторных блоках с системами термоконтроля обеспечивают безопасность при эксплуатации. В конечном итоге исключительная производительность литий-ионных аккумуляторов более чем оправдает добавленную стоимость, к тому же снижение затрат может происходить по мере увеличения объема выпуска таких источников тока (табл. 2).

#### Литература

1. Manthiram A. Materials Aspects: An Overview. In Lithium Batteries: Science and Technology; Nazri G.-A., Pistoia G. Eds.; Springer: New York, 2003.
2. Yoshio M., Noguchi H. A Review of Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. In Lithium-ion Batteries: Science and Technology; Yoshio M., Brodd R. J., Kozawa A. Eds. Springer: New York, 2009.