

РАЗРАБОТКА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ И БАТАРЕЙ С ВЫСОКИМИ УДЕЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МОРСКИХ ОБЪЕКТАХ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ю.А. Быстров, Н.А. Кудрявцев,
А.В. Краснобрыжий,
М.М. Логинова, В.В. Жданов

ОАО Аккумуляторная компания «Ригель»,
Санкт-Петербург

Рассмотрены принципы построения аккумуляторных батарей на базе высокоемких литий-ионных аккумуляторов применительно к энергоустановкам морских объектов различного назначения.

Обеспечение высокоемкими источниками энергии является одной из важнейших проблем при совершенствовании эксплуатационных возможностей автономных подводных аппаратов. В течение последнего десятилетия ряд существенных преимуществ перед традиционными перезаряжаемыми источниками электроэнергии показали литий-ионные аккумуляторы (рис. 1).

Промышленный выпуск литий-ионных аккумуляторов был впервые организован в 1991 г. японской компанией SONY. С этого периода не только выросли удельные энергетические показатели аккумуляторов этой системы (с 90 до 160 Вт·ч/кг), но и на несколько порядков выросла емкость разрабатываемых и выпускаемых аккумуляторов – с 1 до 10000 А·ч.

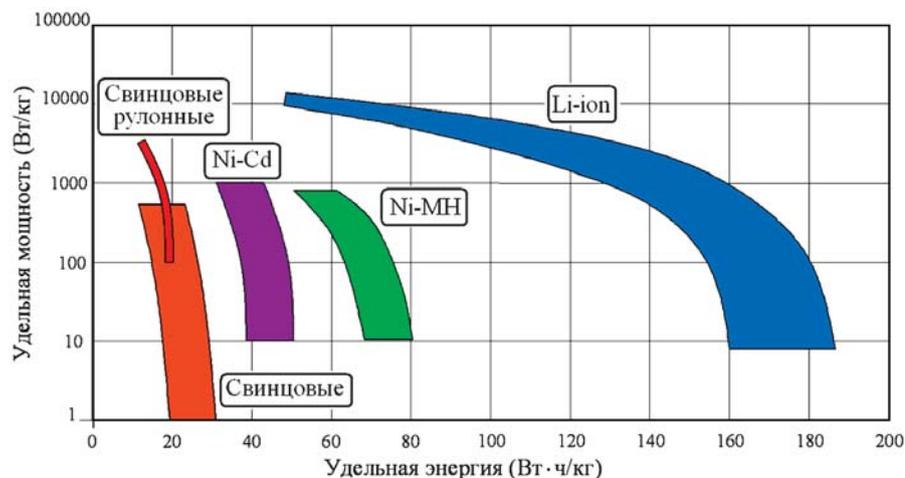


Рис. 1. Удельные мощность и энергия аккумуляторов различных электрохимических систем

В течение последних 10 лет литий-ионная система последовательно вытесняла сначала малогабаритные никель-кадмиевые и никель-металлгидридные аккумуляторы на рынке сотовых телефонов и ноутбуков, затем аналоги средней и высокой емкости в автономных светильниках, батареях для электромобилей и спецтехники. При этом уже к 2000 г. суммарный мировой выпуск литий-ионных аккумуляторов превысил 5 млрд долларов.

В настоящее время на мировом рынке начали появляться образцы литий-ионных аккумуляторов свехвысокой емкости до 10 000 А·ч, предназначенные для автономного резервного питания сложных инженерных сооружений, которые по своим техническим параметрам значительно превосходят существующие аналоги.

Литий-ионные аккумуляторы состоят из углеродного анода, литированного металлоокисного катода, разделенных микропористым полипропиленовым сепаратором. В аккумуляторе используется электролит, содержащий растворенную в органическом многокомпонентном растворителе литиевую соль.

При заряде металлоокисный катод теряет ионы лития (деинтеркаляция), а углеродный материал анода внедряет эквивалентное их количество (интеркаляция). При разряде происходит обратный процесс интеркаляции лития в катодный материал и деинтеркаляции из анодного материала (рис. 2). Другие параллельные электрохимические реакции, кроме перенос ионов лития от одного электрода к другому, в диапазоне рабочих напряжений 2,5 – 4,2 В отсутствуют [1].

Литий-ионные аккумуляторы имеют высокое рабочее напряжение, длительный срок службы, большую циклич-

ность, высокую надежность, низкий саморазряд, широкий температурный диапазон применения, высокие удельные энергетические характеристики. Литий-ионные аккумуляторы герметичны и не требуют обслуживания.

Соединенные по параллельной схеме литий-ионные аккумуляторы при одинаковом напряжении находятся в одинаковом состоянии заряженности. Это создает возможность конструирования батарей различной электрической емкости и напряжения с применением параллельно-последовательного соединения аккумуляторов.

В настоящее время выпускаются литий-ионные аккумуляторы с использованием как жидкого, так и гелеобразного электролита (литий-гельполимерные аккумуляторы).

При эксплуатации батарей на больших глубинах в условиях значительных внешних давлений аккумуляторы с жидким электролитом требуют помещения в прочный корпус. Применение литий-гельполимерных аккумуляторов, гибкая оболочка которых полностью заполнена электролитом, не требует наличия прочного корпуса, так как она служит мембраной, выравнивающей давление внутри и снаружи аккумулятора. В связи с этим перспективным является создание аккумуляторных батарей, работающих при повышенных давлениях внешней среды, на базе литий-гельполимерных аккумуляторов. Такие батареи при использовании на больших глубинах помещаются в легкие контейнеры, заполненные диэлектрической жидкостью.

Аккумуляторной компанией «Ригель» в течение 2002-2005 гг. проведена работа по разработке технологии изготовления литий-ионных аккумуляторов (рис. 3) и организации производства с использованием

Зарядный и разрядный процессы в литий-ионном аккумуляторе можно представить в виде реакций:

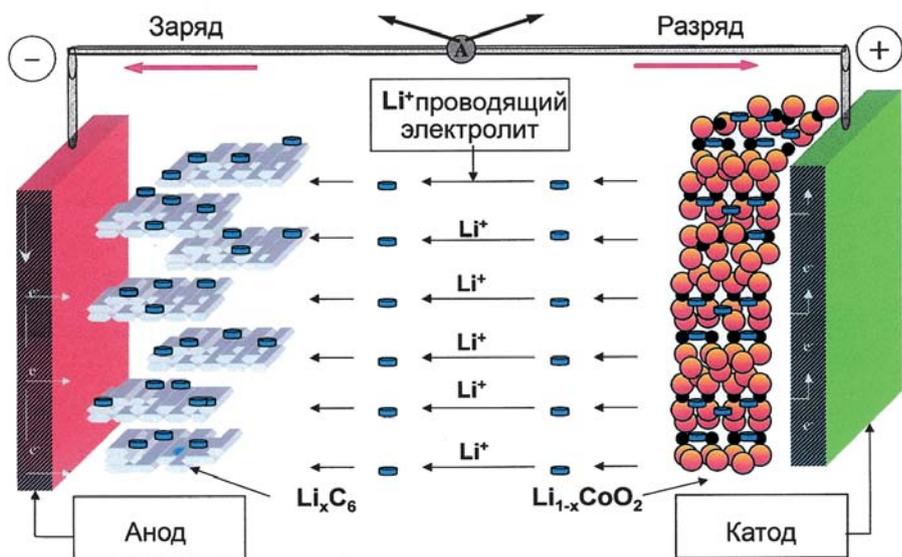
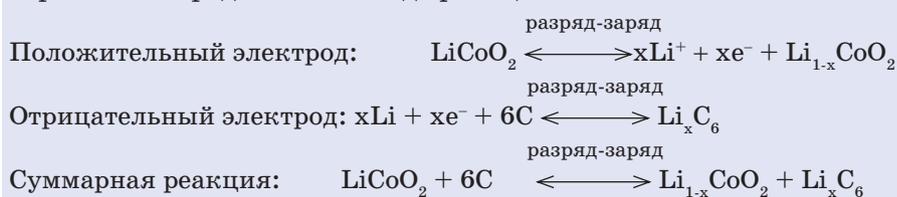


Рис. 2. Схема электрохимических процессов в литий-ионном аккумуляторе

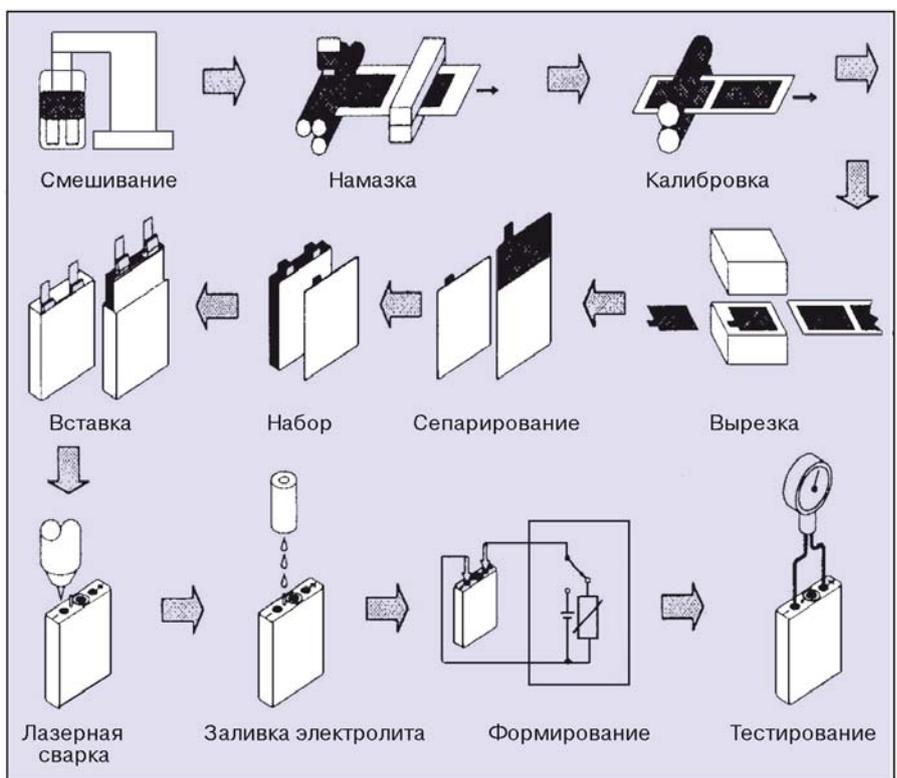


Рис. 3. Общая технологическая схема выпуска литий-ионных аккумуляторов

специального технологического оборудования.

Приобретена линия, укомплектованная современным оборудованием для приготовления активных масс, изготовления электродов, сборки и электрических испытаний аккумуляторов и батарей. Линия включает вакуумные миксеры для смешения активных масс, высокоточные намазочные машины и прокатный стан для прокатки электродов как малогабаритных, так и высокоемких аккумуляторов, а также устройства для сборки, сварки и заполнения аккумуляторов электролитом, оборудование для их герметизации и электрических испытаний. Для большинства технологических операций требуется атмосфера осушенного воздуха [2].

С применением разработанной технологии в период с 2003 по 2006 г. создан ряд литий-ионных аккумуляторов емкостью от 0,9 до 150 А·ч с высокими электрическими характеристиками (рис. 4).

На основе этих аккумуляторов разрабатывается ряд батарей с широким спектром электрической емкости от 0,9 до 10000 А·ч и рабочим напряжением от 3,6 до 220 В, в том числе для автономного электропитания обитаемых и необитаемых подводных аппаратов (рис. 5).

Перспективным для создания таких батарей является призматический литий-ионный аккумулятор ЛИКГП-150С с электрической емкостью 150 А·ч, обеспечивающий достаточно высокие удельные массовые (140 Вт·ч/кг) и объемные (300 Вт·ч/л) характеристики.

Применение разработанных составов электролита, катодных и анодных материалов позволило получить стабильные электрические характеристики аккумулятора при различных токах нагрузки в широком диапазоне рабочих температур от минус 20°C до 50°C (рис. 6, 7).



Рис. 4. Литий-ионные аккумуляторы емкостью от 0,9 до 150 А·ч, серийно выпускаемые ОАО АК «Ригель»



Рис. 5. Аккумуляторы ЛИКГП-10, ЛИКГП-150С и батареи-модули емкостью 1200 и 1800 А·ч

Надежная эксплуатация литий-ионных аккумуляторов и батарей обеспечивается наличием средств электронного контроля и управления зарядом и разрядом – системы контроля и управления (СКУ).

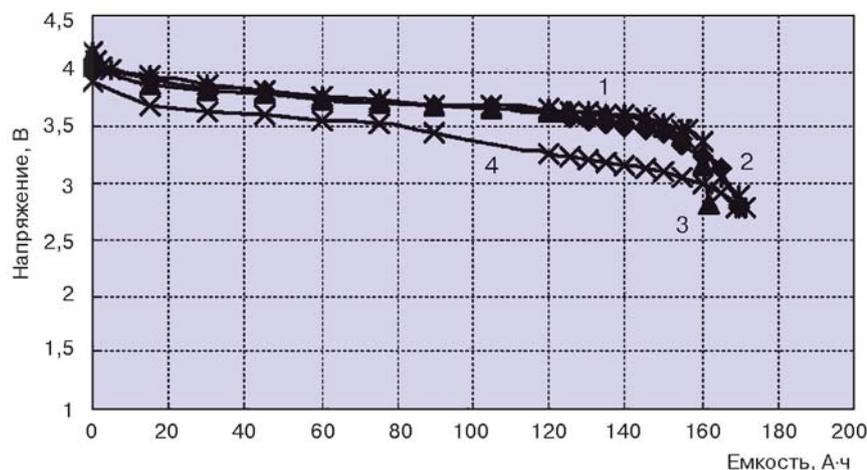


Рис. 6. Изменение напряжения аккумулятора ЛИКГП-150С при разряде током $0,2C_n$ и различных температурах окружающей среды: 1 - 20°C , 2 - 50°C , 3 - 0°C , 4 - минус 20°C

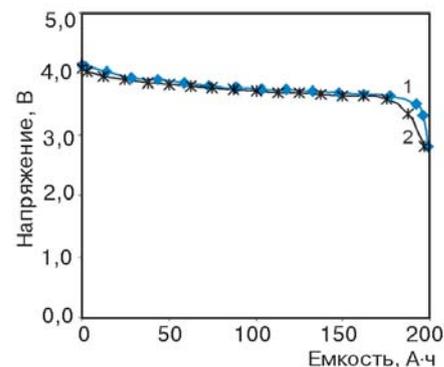


Рис. 7. Изменение напряжения аккумулятора ЛИКГП-150С при различных токах разряда и температуре окружающей среды ($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$): 1 – разряд током $0,2C_n$ (30А), 2 – разряд током $1C_n$ (150 А)

В общем случае структурная схема аккумуляторной батареи на основе базового литий-ионного аккумулятора с номинальной емкостью C_n А·ч и номинальным напряжением U_n В включает группы из n аккумуляторов, соединенных по параллельной схеме, обеспечивающие номинальную емкость батареи nC_n , и m последовательно соединенных в цепочку таких групп, обеспечивающих номинальное напряжение mU_n В.

Номинальное напряжение литий-ионного аккумулятора составляет 3,6 В, конечное напряжение заряда не должно превышать 4,2 В, конечное напряжение разряда не ниже 2,5 В. Аккумуляторы не допускают перезаряда и переразряда и должны быть защищены от короткого замыкания. Для поддержания высокой разрядной емкости в течение всего периода эксплуатации необходимо выравнивание напряжений на последовательно соединенных группах аккумуляторов, компенсирующее разброс характеристик в период эксплуатации.

СКУ литий-ионной батареи должна обеспечивать:

- контроль величины тока, протекающего через батарею, ее защиту от токовых перегрузок;
- контроль и выравнивание разбаланса напряжений после-

довательно соединенных групп аккумуляторов в процессе циклирования;

- контроль температуры и защиту от перегрева отдельных аккумуляторов;
- выработку управляющих команд для зарядного устройства;
- отключение батареи от зарядного устройства, формирование аварийных сигналов при переразряде аккумуляторов или при их перегреве;
- прием и обработку внешних управляющих команд, передачу информации о состоянии батареи;
- самотестирование работоспособности блоков, входящих в состав СКУ батареи.

В настоящее время большой практический опыт приобретен при проектировании, изготовлении и испытаниях аккумуля-

торных батарей на базе литий-ионных аккумуляторов. В 2004 г. в Японском море проведены успешные натурные испытания АБ 7ЛИКГЦ-150С, созданных на базе литий-ионных аккумуляторов емкостью 150 А·ч [3]. В Японском море (2006 г.) и в Арктическом бассейне (2007 г.) в составе автономного подводного аппарата проведены испытания аккумуляторных батарей 7х2ЛИКГЦ-150С, состоящих из двух отдельных батарей в прочном корпусе, позволяющих осуществлять последовательный разряд на нагрузку.

Результаты испытаний высокеемких литий-ионных аккумуляторных батарей позволяют наглядно подтвердить существенное повышение энергооборуженности подводных аппаратов, увеличение их надежности и упрощение эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Advances in Lithium-Ion Batteries/Ed. W. A. van Schalkwijk and B. Scrosati. N.Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. 507 p.
2. Жданов В.В., Краснобрыжий А.В., Кожевников А.Н., Логинова М.М. Создание ряда аккумуляторных батарей на основе базовой литий-ионной технологии: Матер. IX междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Уфа. 2006. С. 242.
3. Бельчиков С.В., Павлюк А.С., Быстров Ю.А., Краснобрыжий А.В. Источники автономного электропитания АНПА. Материалы IX международной научно-технической конференции «Современные методы и средства океанографических исследований». Москва. 2005. С. 213.