

Безопасность литий-ионных ХИТ и “дорожная карта” Правительства РФ “Системы накопления электроэнергии”

Даниил Иткис

25 января 2024



Лаборатория химических источников тока

Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н.Семенова

Безопасность литий-ионных ХИТ и “дорожная карта” правительства РФ “Систем накопления электроэнергии”

План доклада

- От металлического лития к интеркаляционным анодным материалам: история создания ЛИА – это история об их пожароопасности
- ЛИА сегодня, в мире и в России
- Дорожная карта Правительства РФ, проекты ГК Росатом и АО Металион
- Участие ФИЦ ХФ в развитии ЛИА и исследования в сфере безопасности литий-ионных аккумуляторов

Первые литиевые аккумуляторы и их проблемы

Литиевый электрод

JACS 1913

[CONTRIBUTIONS FROM THE RESEARCH LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY OF THE MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, NO. 94.]

THE POTENTIAL OF THE LITHIUM ELECTRODE.

By GILBERT N. LEWIS AND FREDERICK G. KEYES.

Received February 17, 1913.

The method used in measuring the electrode potentials of sodium² and potassium³ has, with some modifications, proved applicable to the determination of the potential of the lithium electrode.

Owing to the extreme solubility of metallic lithium in ethyl amine, this solvent could not be employed. Preliminary measurements had indicated the insolubility of lithium in propyl amine; and, after lithium iodide was found to be soluble in this solvent, it was chosen for our experi-

	Electrode potential against the calomel electrode.	Heat of solution ⁵ in mercury (cals.).
Li.....	3.3044	—19605
Na.....	2.9981	—19790
K.....	3.2084	—26050



$$E^0 = -3.05 \text{ V отн. СВЭ}$$

$$Q_{\text{spec}} = N_A \cdot e / M = 3830 \text{ мАч/г}$$

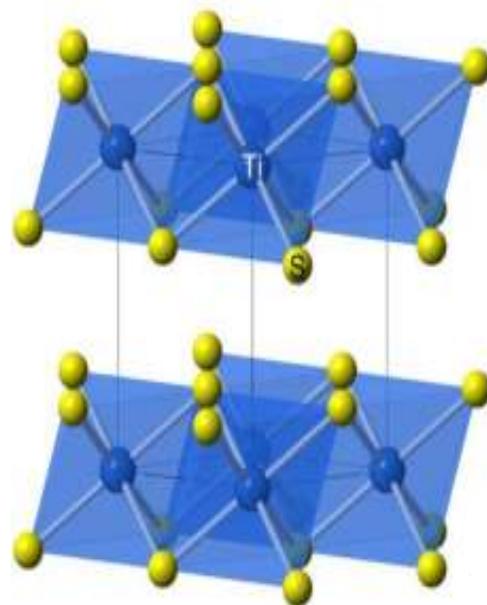


Обратимая электрохимическая интеркаляция в TiS_2



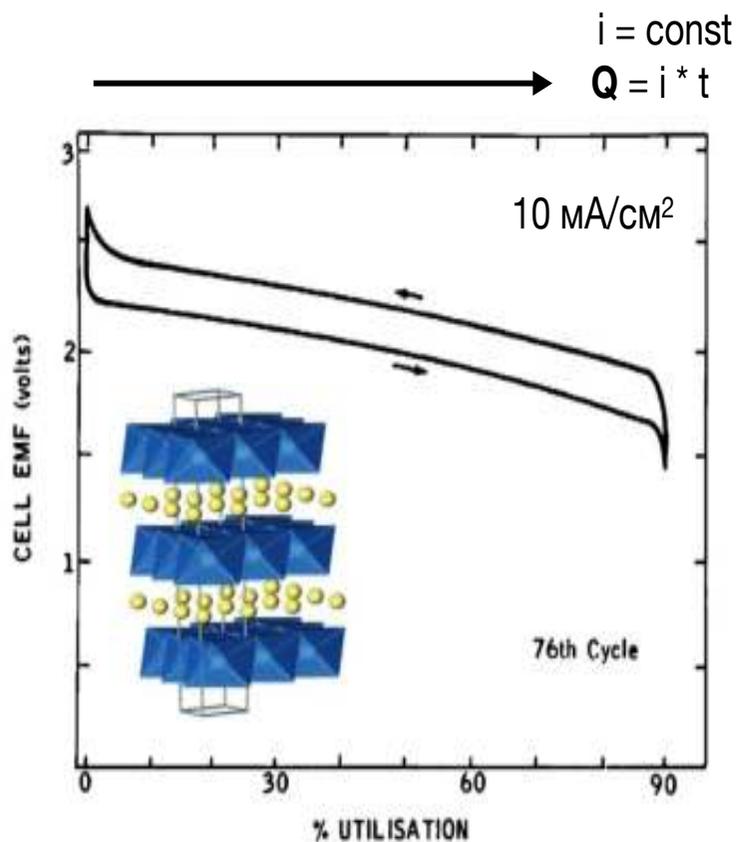
M. Stanley Whittingham

U.S. Patent 4009052, 1973
Science 1976, 192, 1126-1127

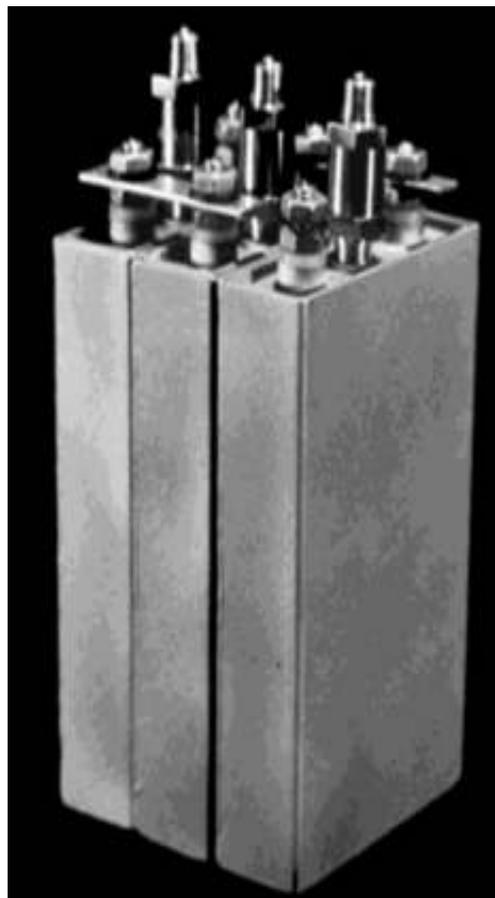


- TiS_2 - полуметалл
- TiS_2 легкий => высокая удельная емкость (225 мАч на 1 г LiTiS_2)

Li | 2.5 M LiClO₄ в диоксолане | TiS₂



Prog. Solid St. Chem. 1978, 12, 41-99



Аккумулятор LiAl - TiS₂,

продемонстрированный EXXON на
Chicago automotive show, 1977

Chem. Rev. 2004, 104, 4271 - 4302.

электролит - LiB(CH₃)₄ в диоксолане

MoliceL: Li - MoS₂

первые перезаряжаемые литиевые аккумуляторы в продаже

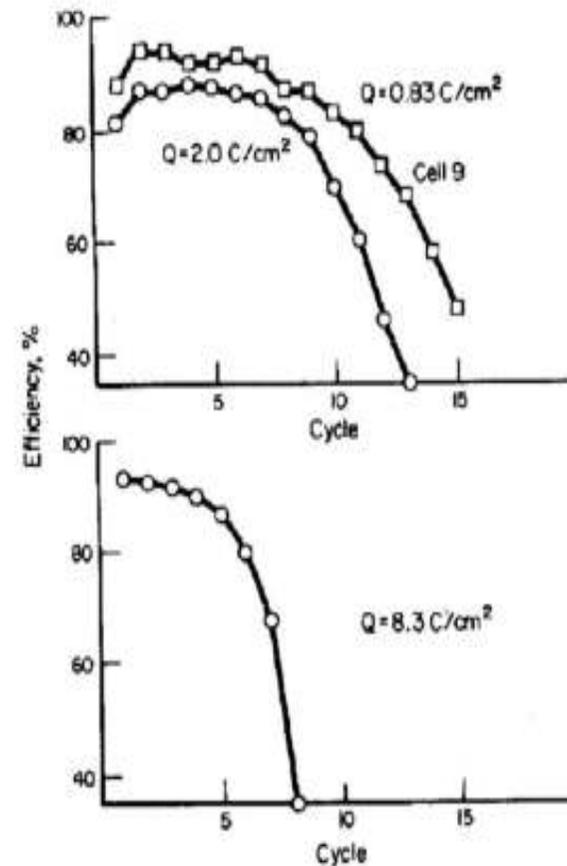
- Первые ячейки размера AA, емкостью 600 мАч были созданы в 1986. Электролит - LiAsF₆
- В 1988 энергоемкость MoliceL достигла 2 Вт·ч (более 100 Вт·ч/кг)
- 10 августа 1989 года японский сотовый телефон загорелся; владелец, к счастью, получил незначительные ожоги

Литиевые дендриты



- Внутреннее расследование Moli Energy в 1989 показало, что причиной пожаров стали внутренние замыкания в ячейках.
- Эти замыкания связали с образованием негладких литиевых осадков, замеченных ранее, в 1977, при электроосаждении металлического лития.

LiAsF₆ в метилацетате, ток 5 мА/см²



Создание ЛИТИЙ-ИОННЫХ аккумуляторов

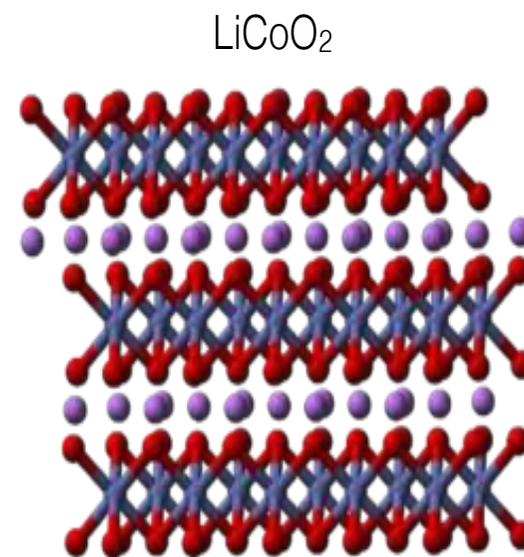
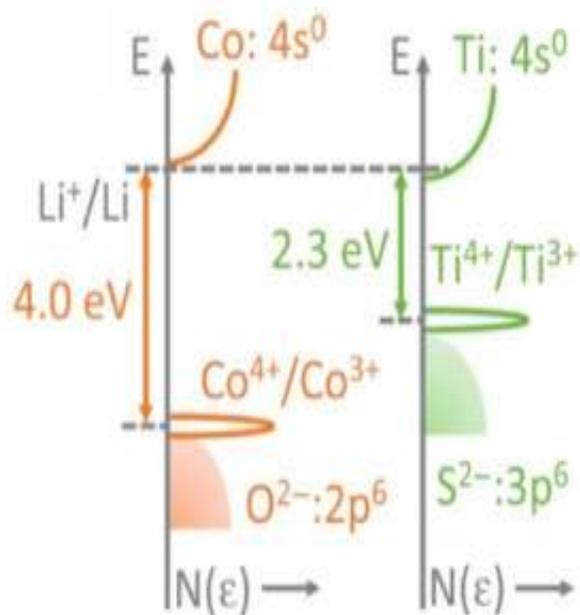
Открытие обратимой интеркаляции в LiCoO_2

- Ранее использованные интеркаляционные соединения в основном не содержали Li (TiS_2 , MoS_2 , NbSe_3 , V_2O_5 и др.)



John B. Goodenough

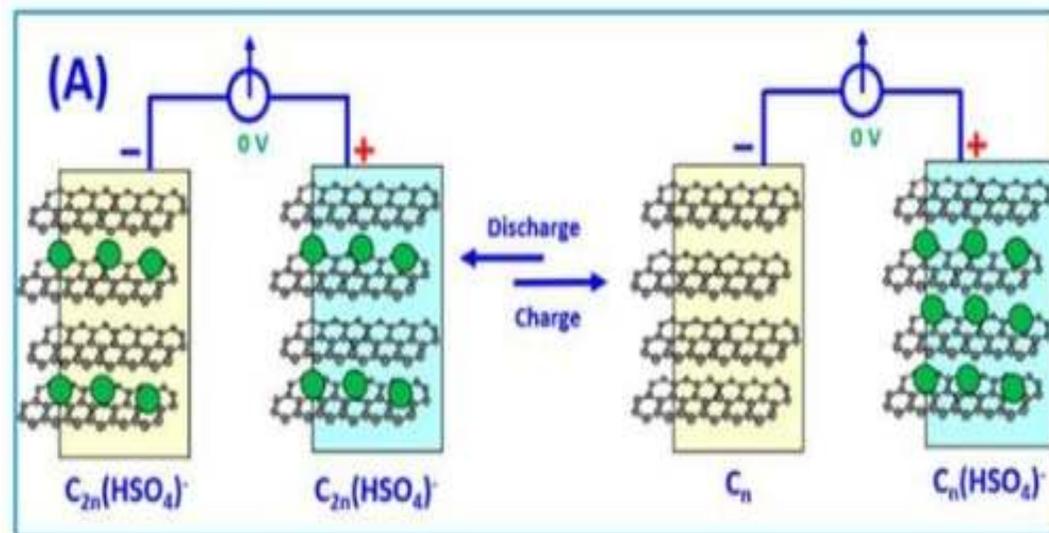
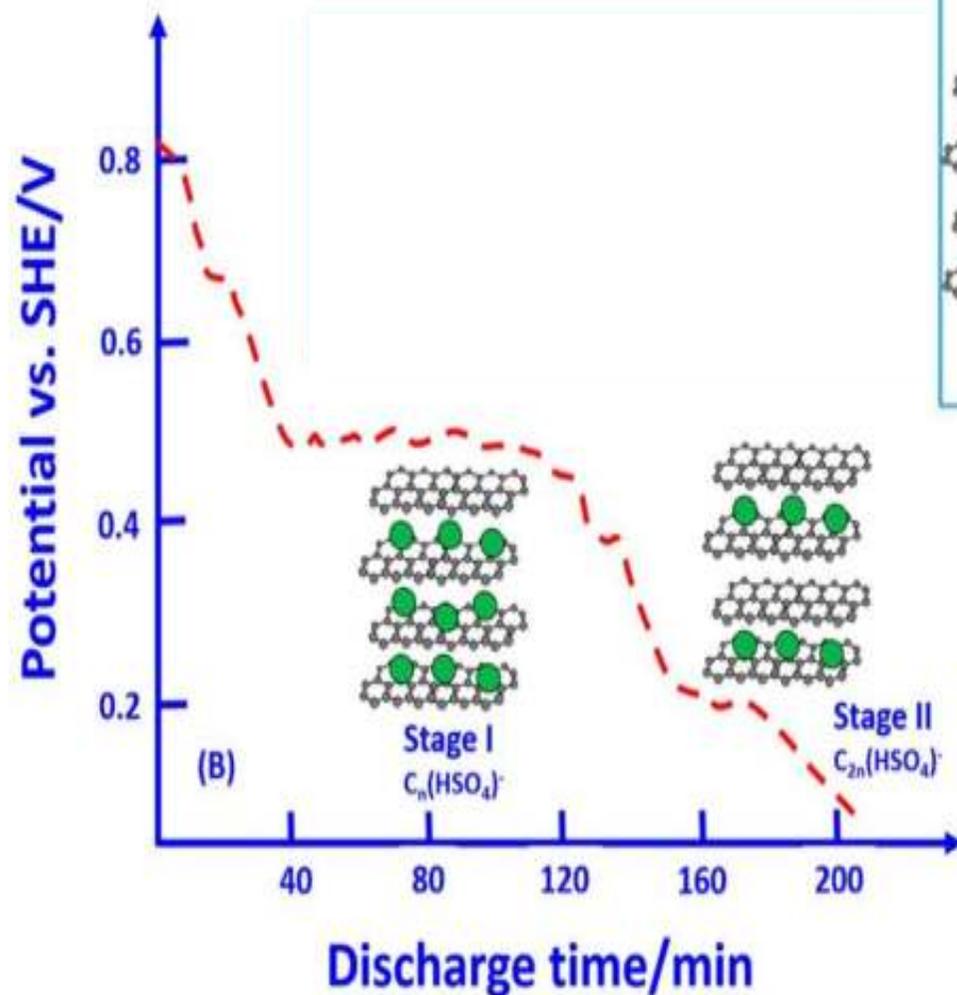
Mater. Res. Bull. 1980, 15, 783



$$0 \leq x \leq 0.55$$

Интеркаляция

В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА



“ion-transfer cell”

Chem. Rev. 2018, 118,
11433–11456

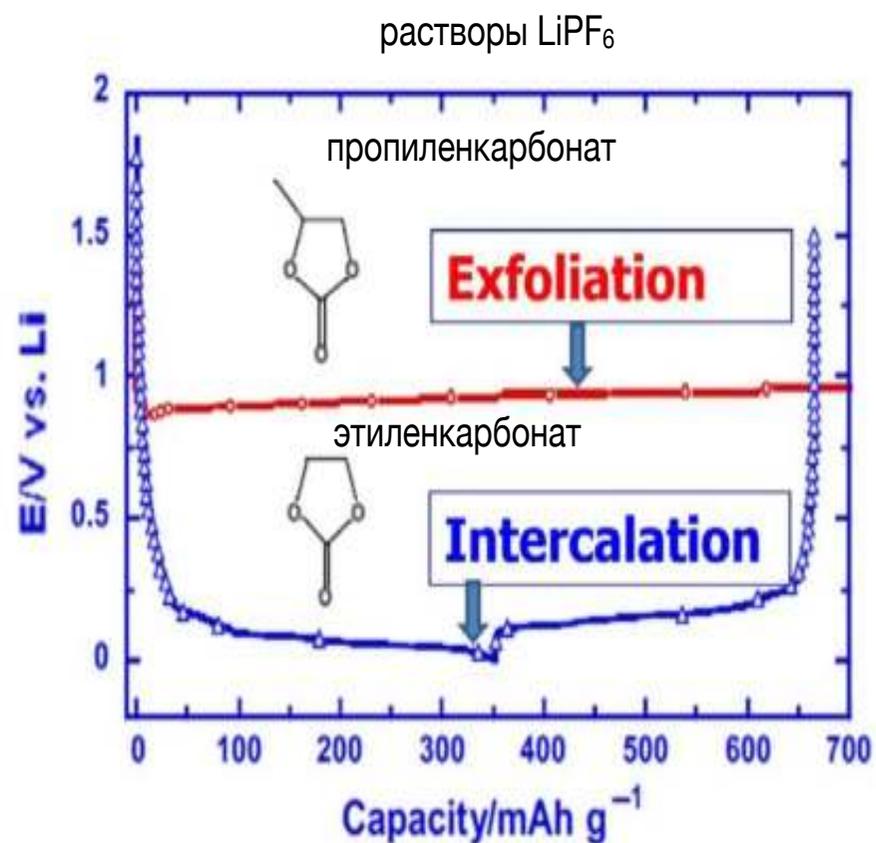
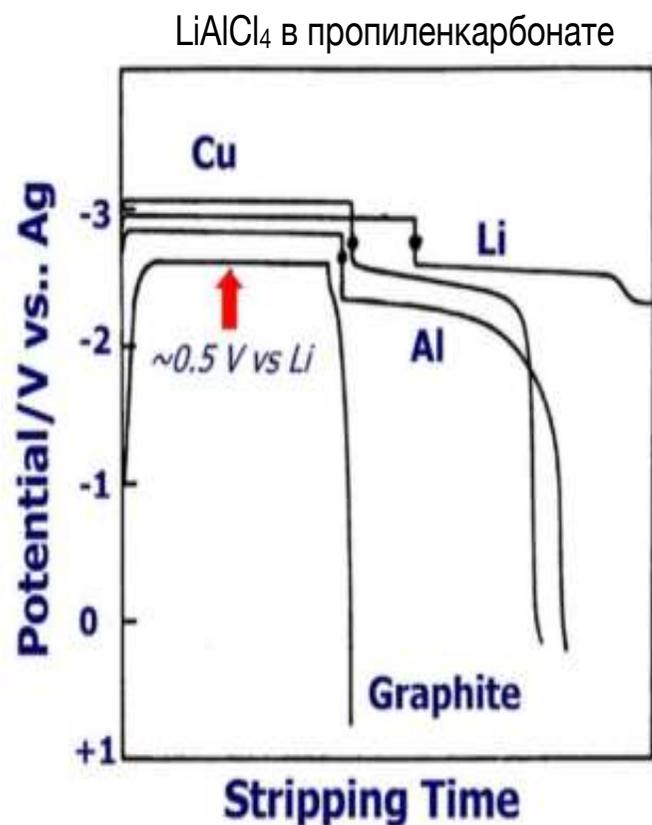
построено до данным
Rüdorff, W., Hofmann, U.,

Z.Anorg.Allg.Chem. 1938, 238

“Упущенный” графит

Электрохимическая интеркаляция в графит могла бы быть обнаружена на 20 лет раньше!

“no visible deposit of lithium was observed”



Chem. Rev. 2018, 118, 11433–11456

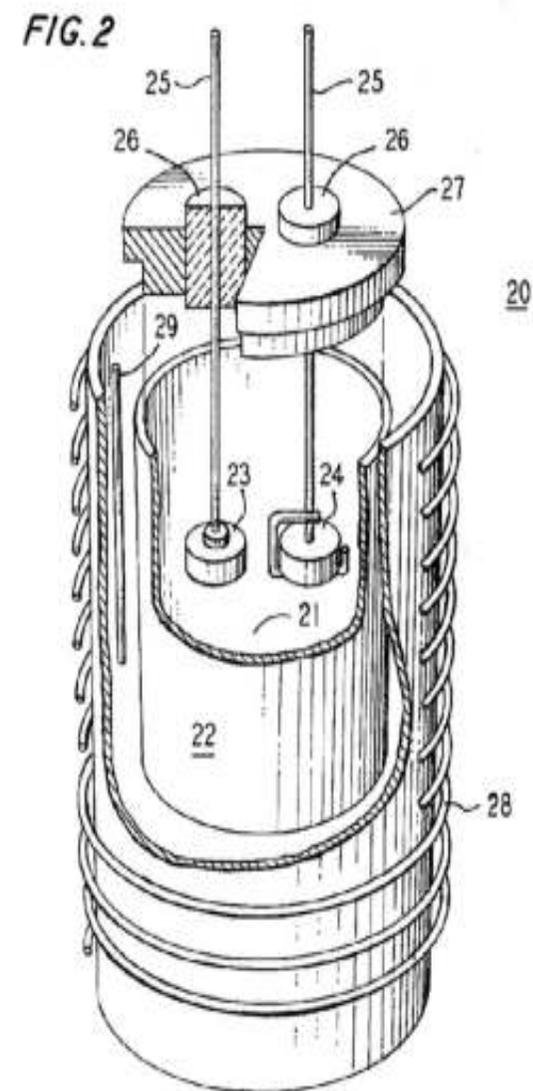
построено по данным Rao and Hill, U. S. Army TR no. 2
(Contract no. DA-44-009-AMC-1537-T) 1967

Energy Environ. Mater. 2019, 2, 229–233

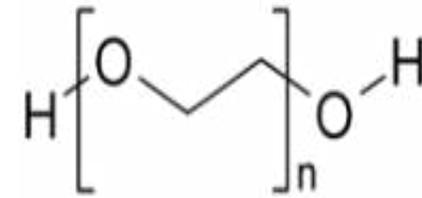
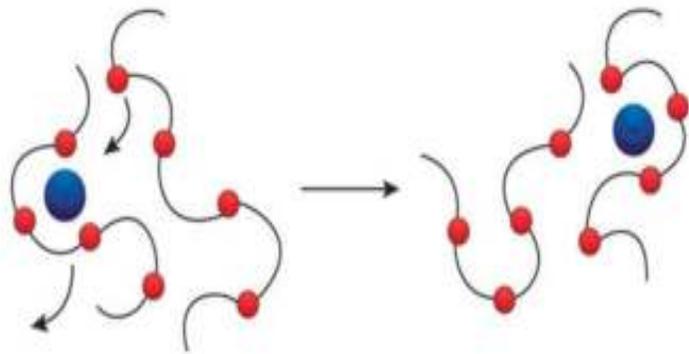
Ячейка LiC_6 - TiS_2

Basu, S. U. S. Patent 4,304,825, 1980

- LiC_6 получался в ходе реакции графита с расплавленным литием
- Электролит - расплав LiCl/NaCl , LiCl/KCl

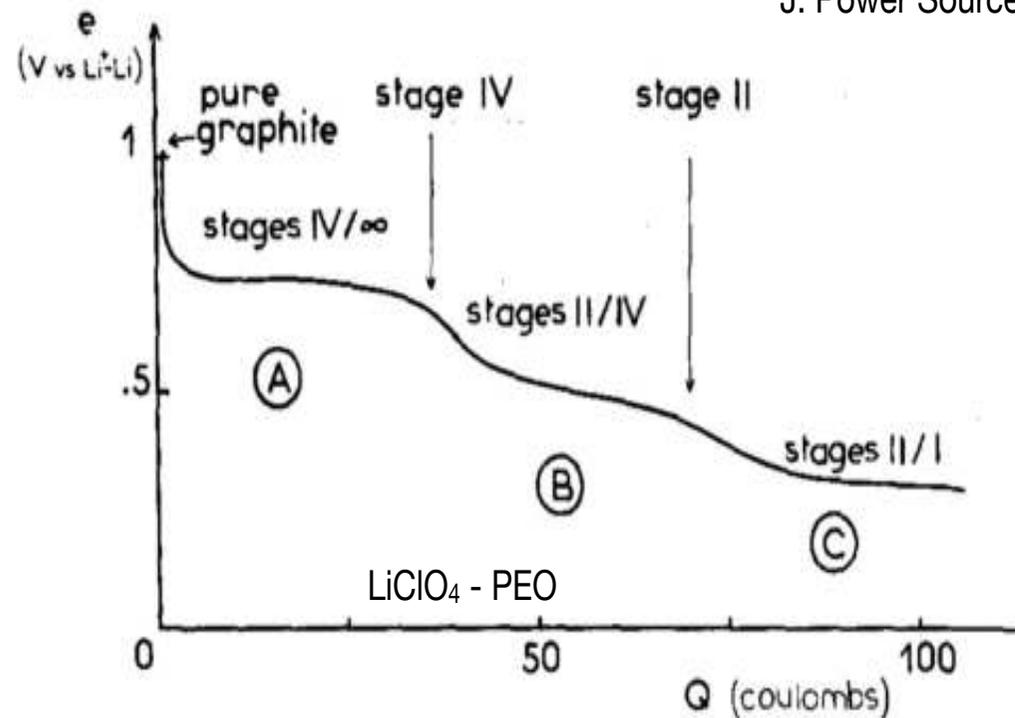


Интеркаляция в графит из полимерного электролита



	Lithium ion
	PEO chain
	Oxygen

J. Power Sources 1983, 9, 365-371



“Рождение” литий-ионного аккумулятора

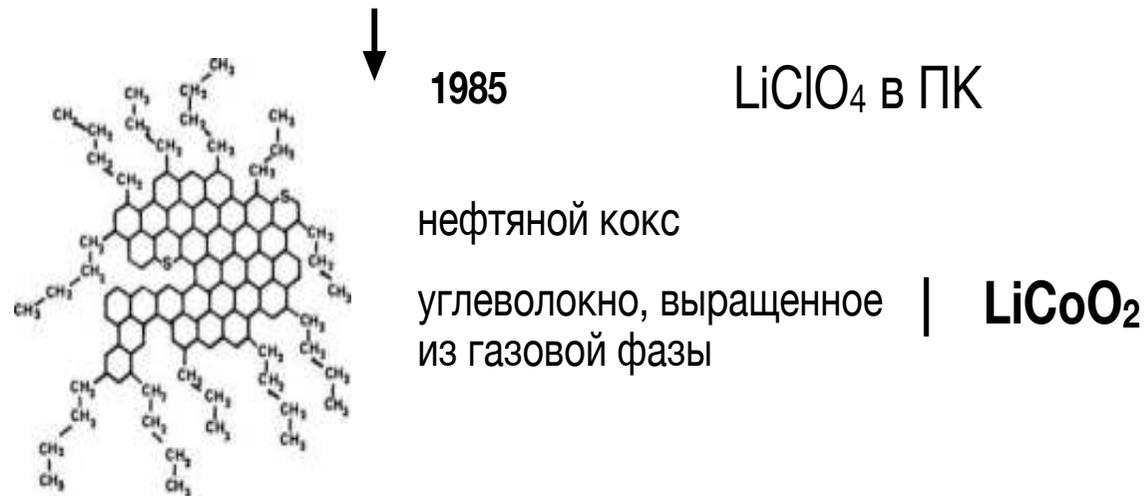
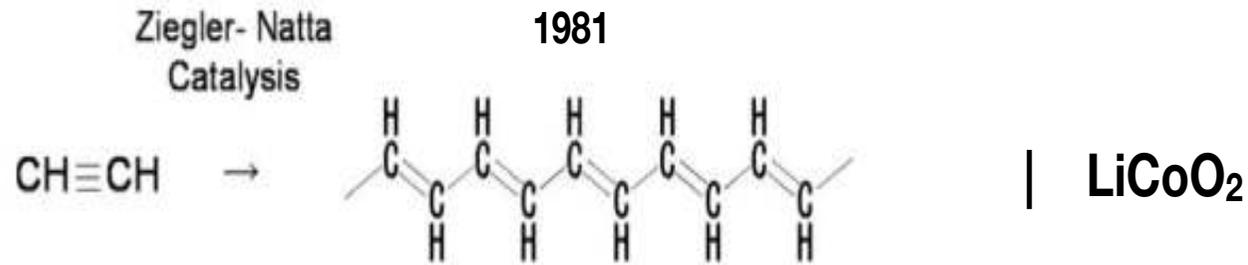


Akira Yoshino

JP patent 1989293 (1985)

Sony
1991

0.1 кВт·ч / кг



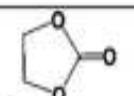
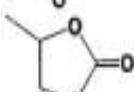
1985 LiBF_4 в ПК/ГБЛ/ЭК
 LiPF_6 в ПК

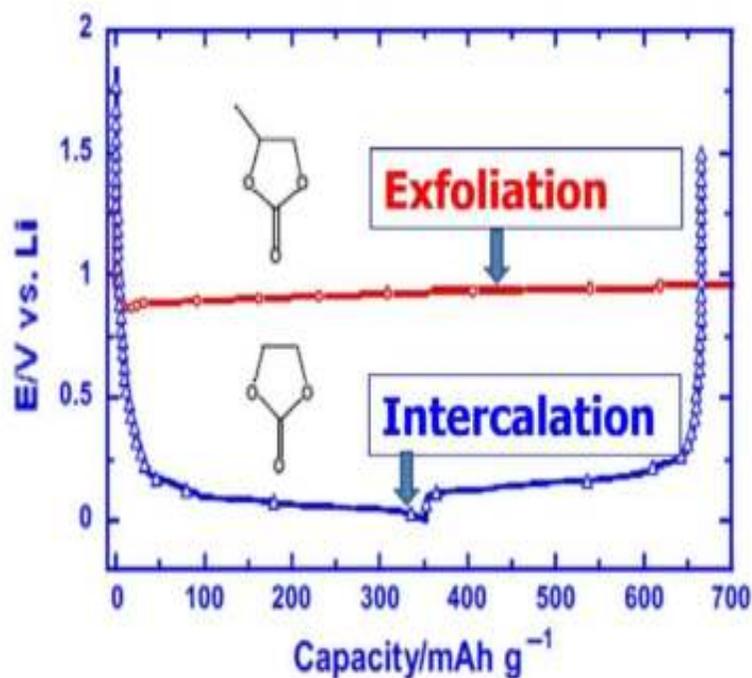
В 1987 Asahi Kasei передала дальнейшую разработку компании Sony

Asahi Kasei/Toshiba, 1992

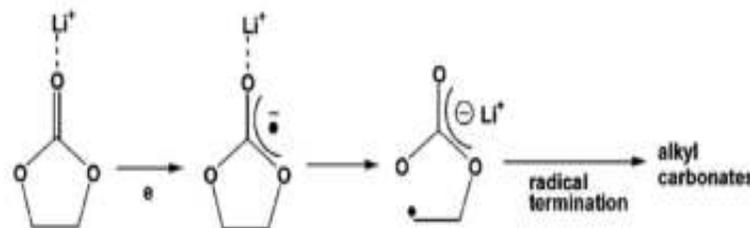
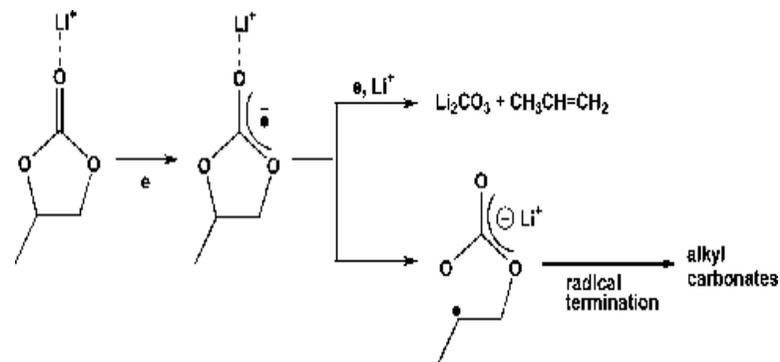
Переход к графиту и растворам на основе этиленкарбоната

ЭК долгое время не привлекал внимания...

Solvent	Structure	M. Wt	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$	η/cP 25 °C	ϵ 25 °C
EC		88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78
PC		102	-48.8	242	2.53	64.92

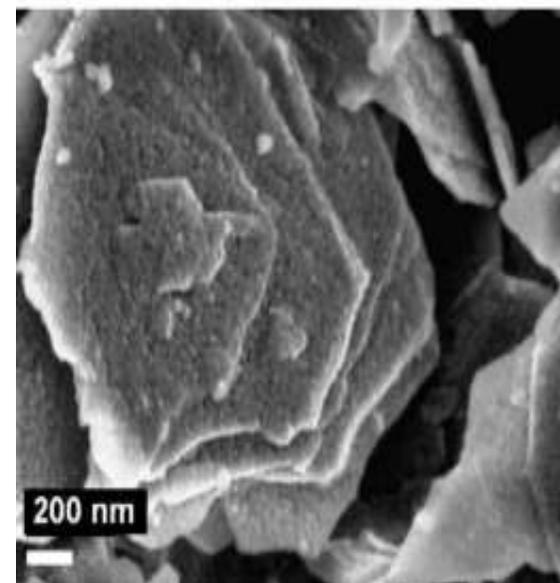
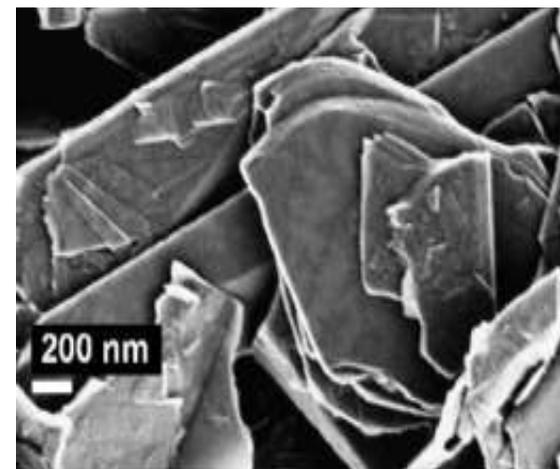
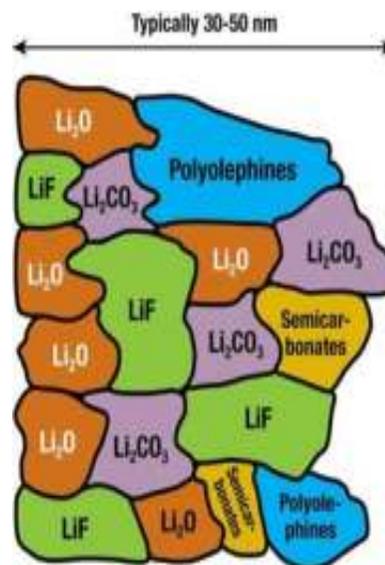
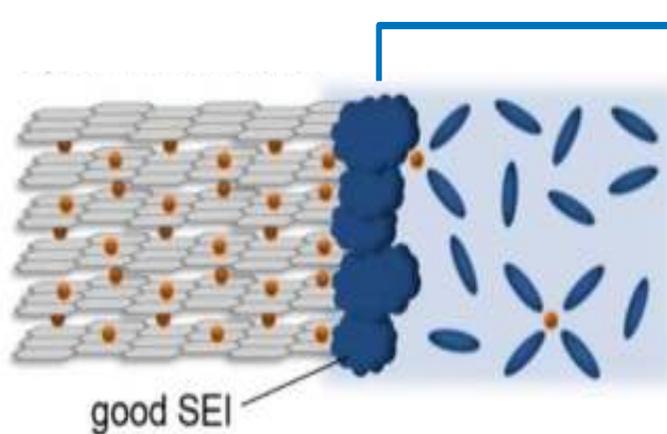
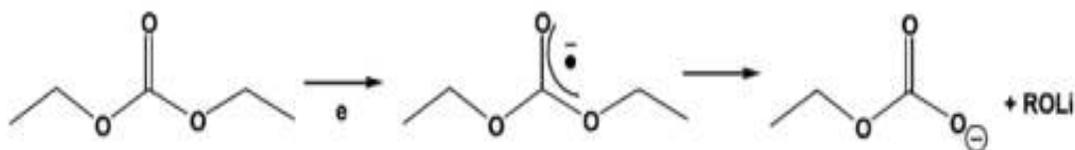
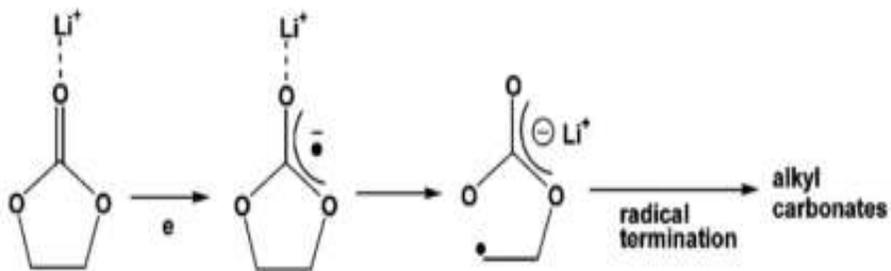


НО! Как ПК, так и ЭК не устойчивы к восстановлению ниже 1 В отн. Li^+/Li



Побочные процессы в ЛИА

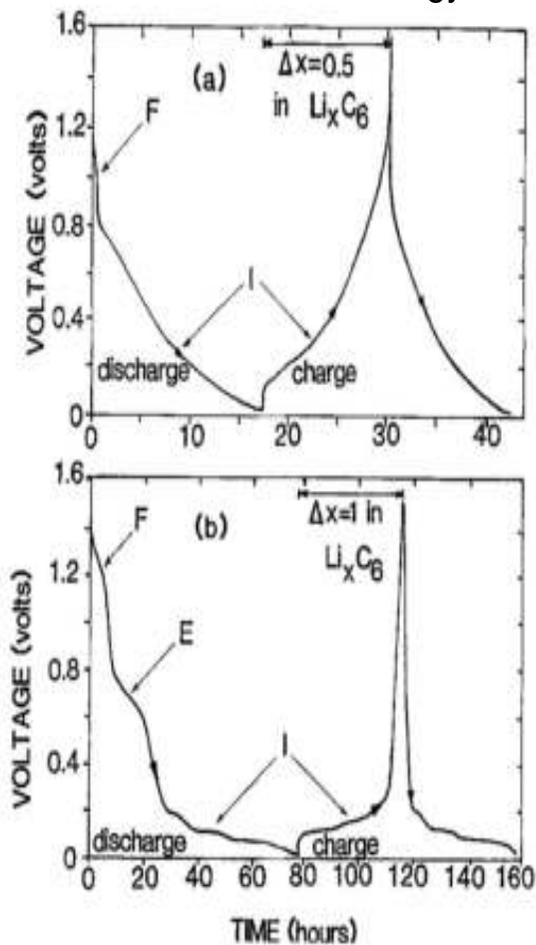
образование SEI – solid-electrolyte interphase



Переход к графиту и растворам на основе этиленкарбоната

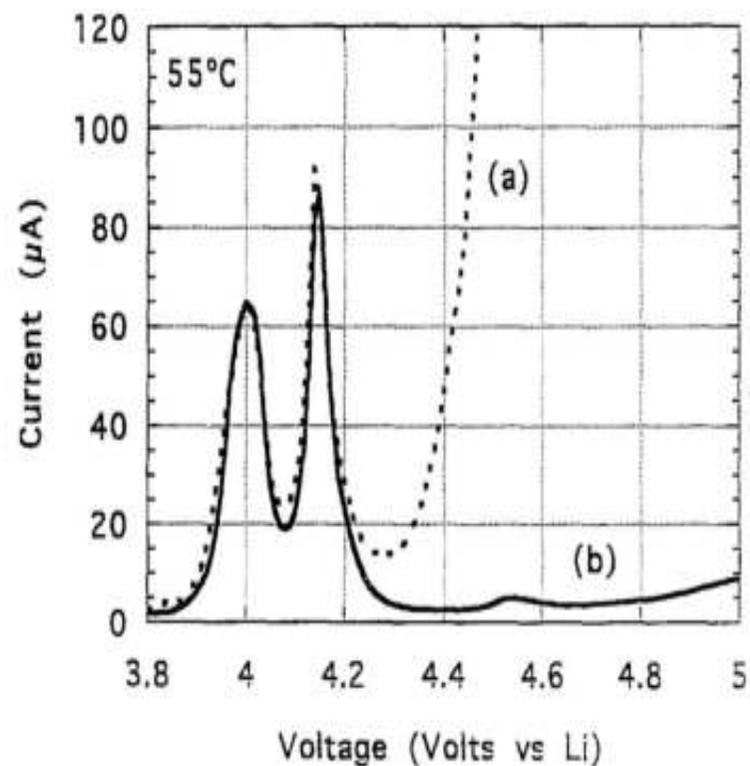
ЭК + ПК (50:50)

J.Dahn, Moli Energy



ЭК + диметилкарбонат (50:50)

J.M.Tarascon



J. Electrochem. Soc. 1993, 140 3071

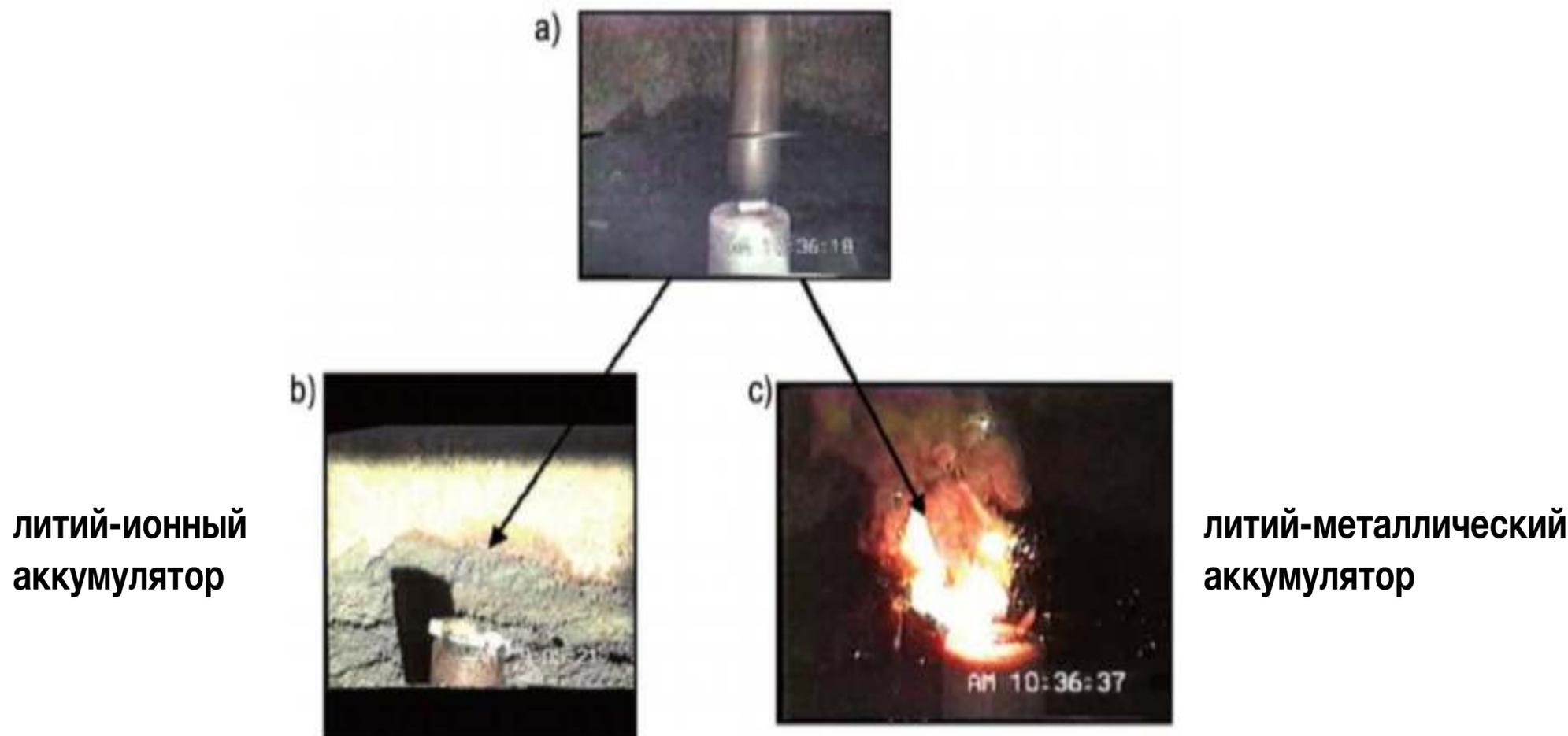
нефтяной
кокс

графит

J. Electrochem. Soc. 1990, 137, 2009

Первое в мире тестирование безопасности ЛИА

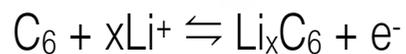
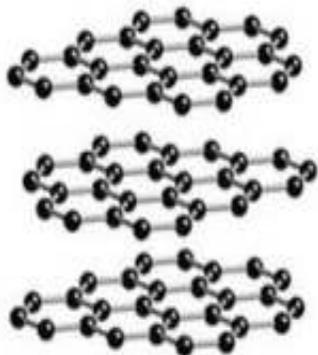
В 1986 году A.Yoshino “ронял” тяжелую железную болванку на созданные прототипы



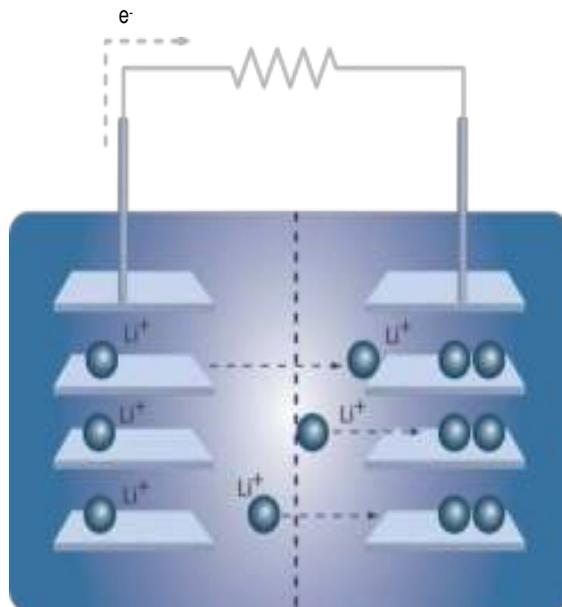
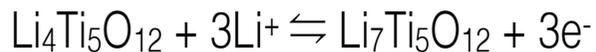
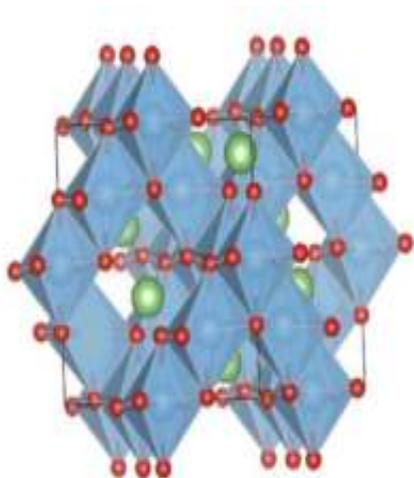
Литий-ионные аккумуляторы сегодня, в мире и в России

Многообразие ЭХС для ЛИА

графит

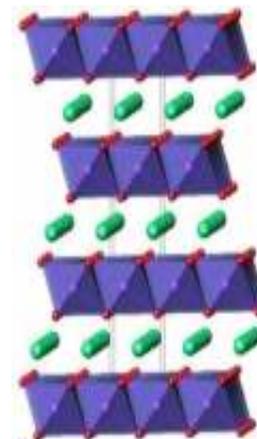


титанат лития

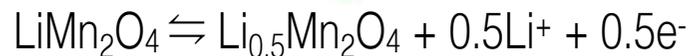
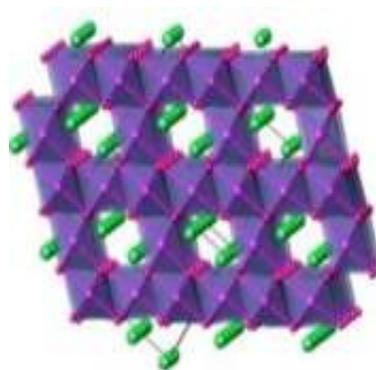


анод электролит катод

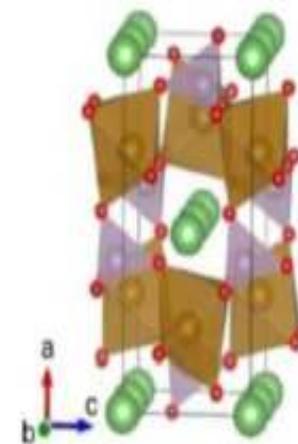
$Li(Ni, Mn, Co)O_2$ и $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$



$LiMn_2O_4$



$LiFePO_4$

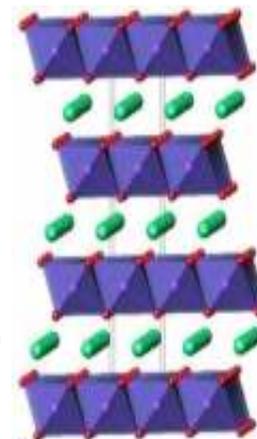
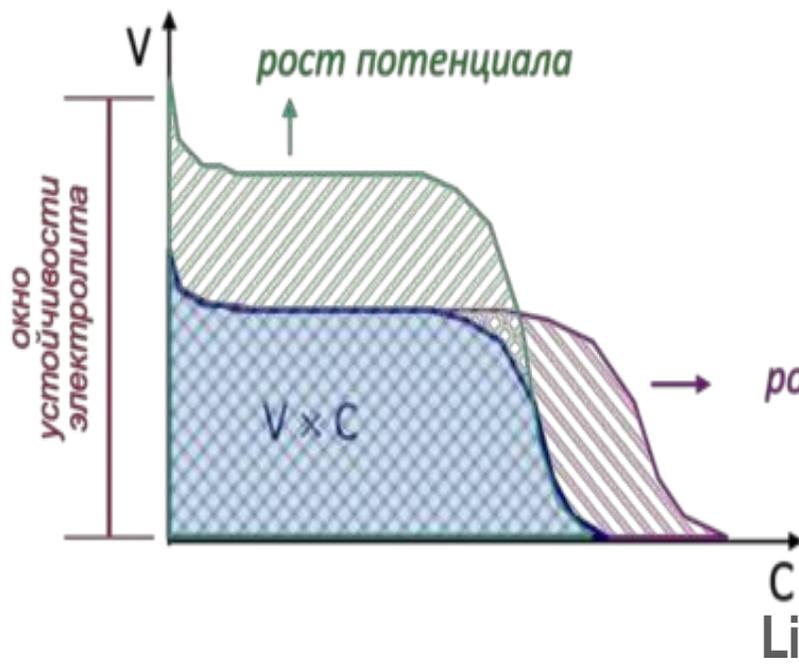
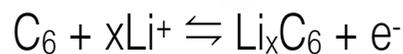
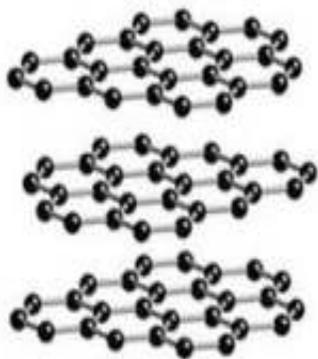


Многообразие ЭХС для ЛИА

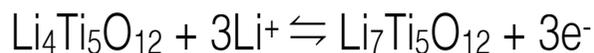
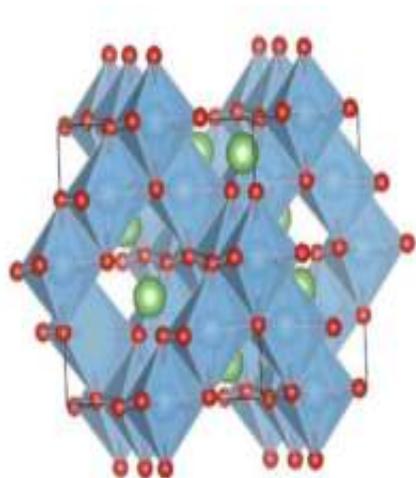
Энергия = Потенциал x Емкость

$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

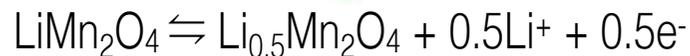
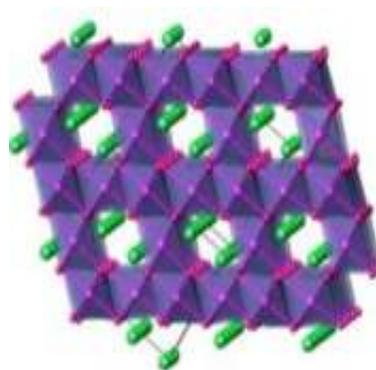
графит



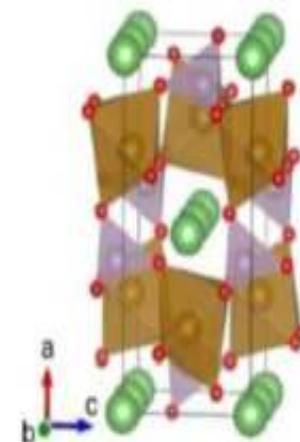
титанат лития



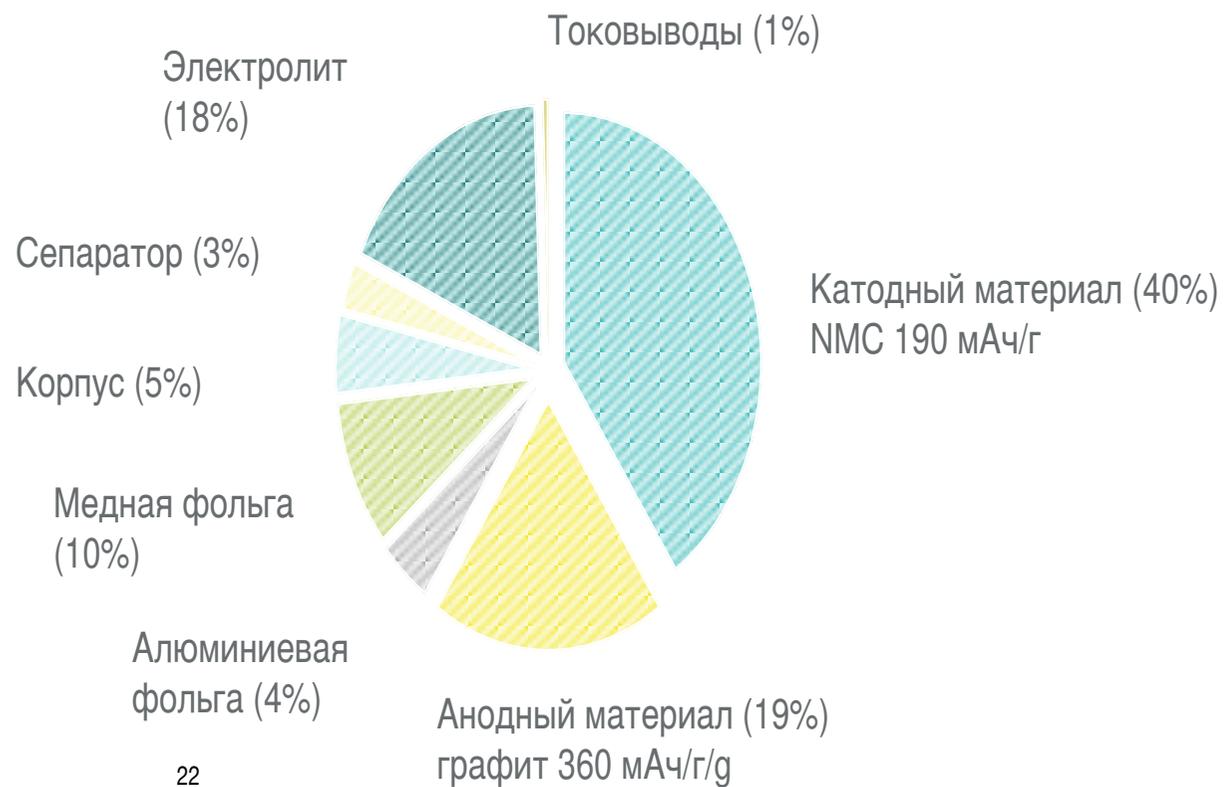
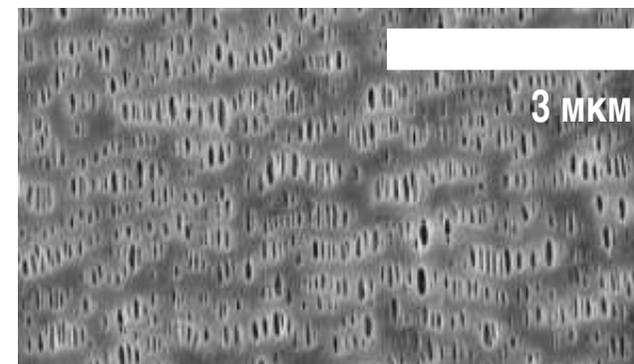
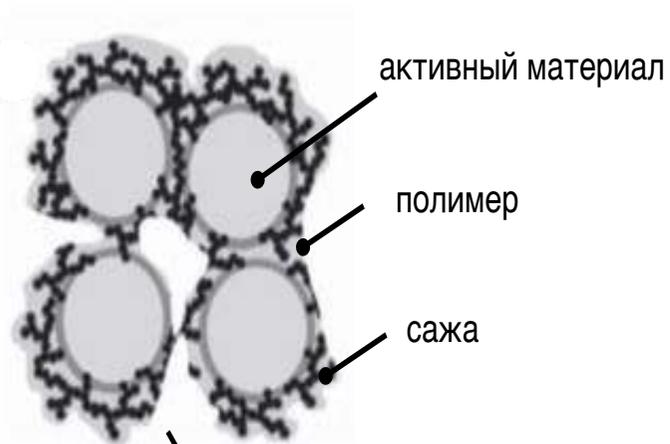
LiMn_2O_4



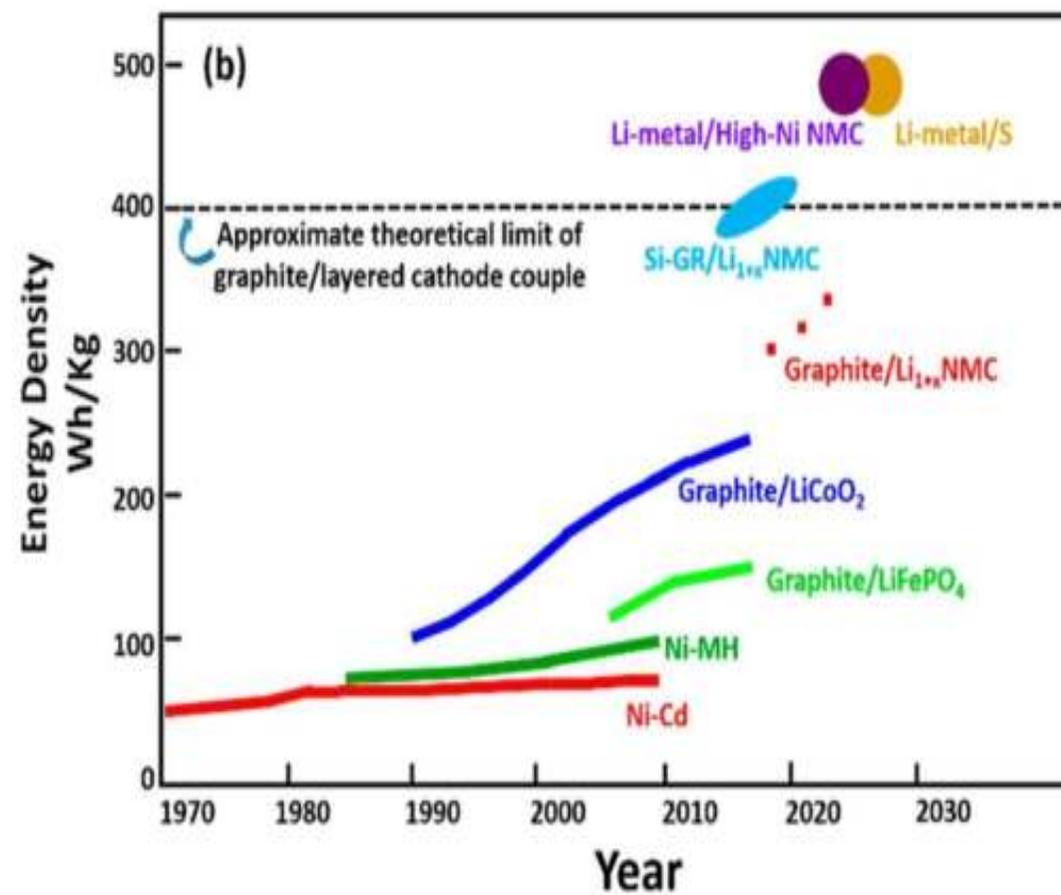
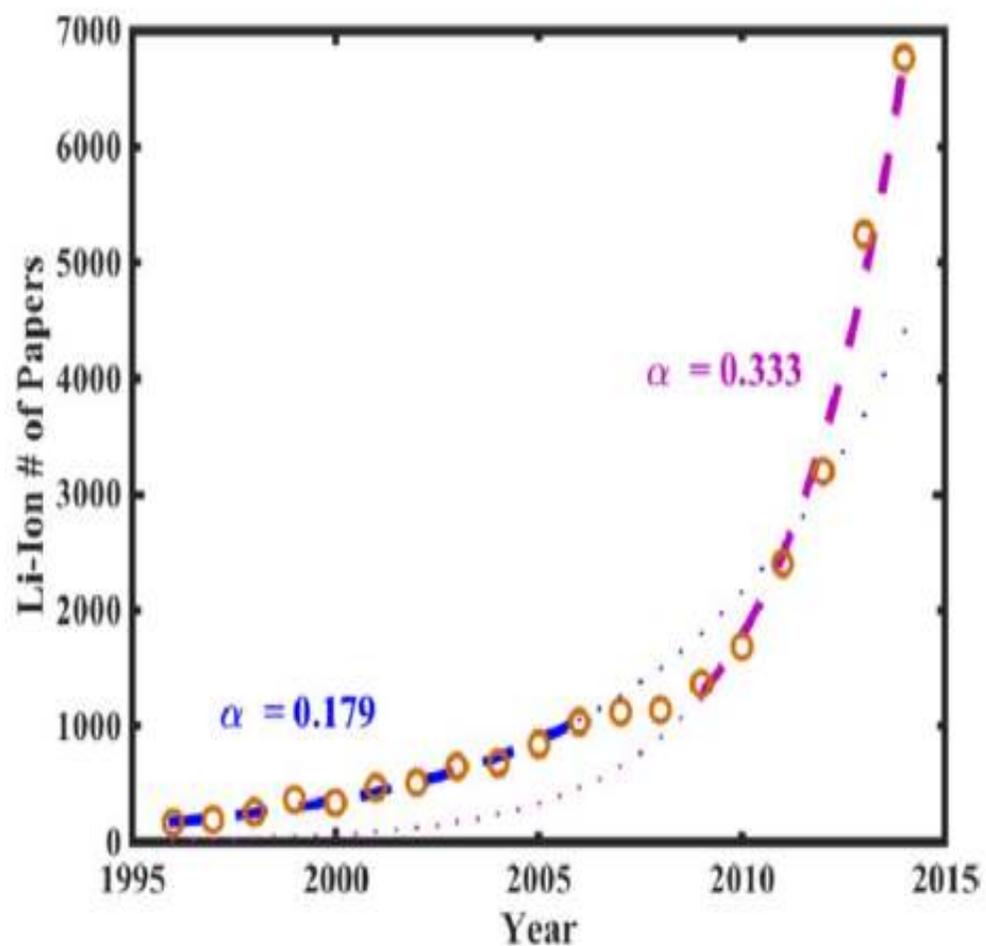
LiFePO_4



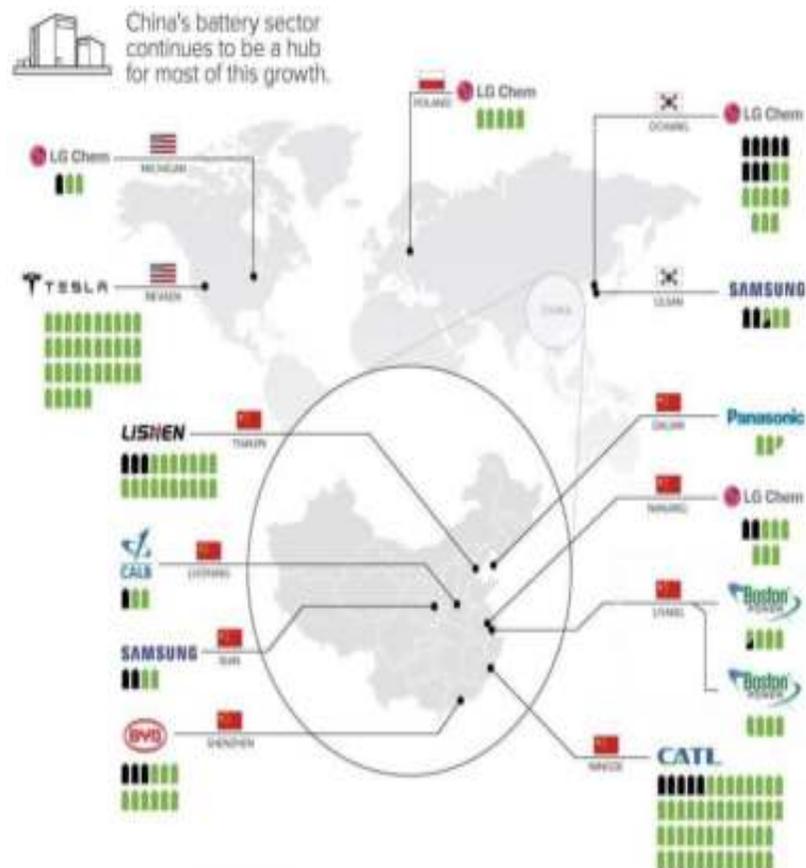
Устройство ЛИА в реальности



Конкурентная среда



Конкурентная среда



Объём рынка ЛИА в 2022
48,19 млрд долларов



Прогноз по выручке в 2030
202,53 млрд долларов



Совокупный среднегодовой темп роста **18,1%** ежегодно до 2030

Энергоустановка в транспортных средствах

35-60%

СТОИМОСТИ
АВТОМОБИЛЯ

РЫНОК НОВЫХ АВТОМОБИЛЕЙ В РОССИИ

Продажи в год: **2,7 трлн рублей**

Продажи в год: **2 млн единиц**

*Общий парк **60 млн**

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЫНКОВ

Литий-ионные накопители

85%

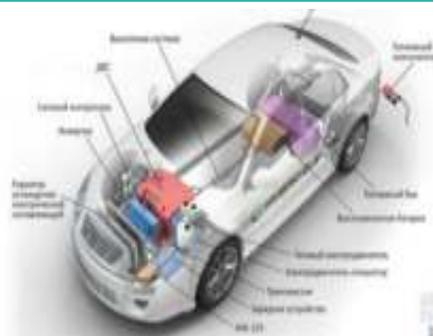
Топливные элементы

15%

ИСКОПАЕМОЕ ТОПЛИВО



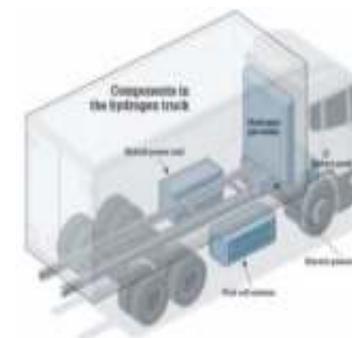
ТОПЛИВО + ЛИТИЙ-ИОН



ЛИТИЙ-ИОН



МЕТАЛЛ-ИОН + ВОДОРОД



Зрелый рынок

Зрелый рынок

Зрелый рынок

Формирующийся рынок

Падение рынка

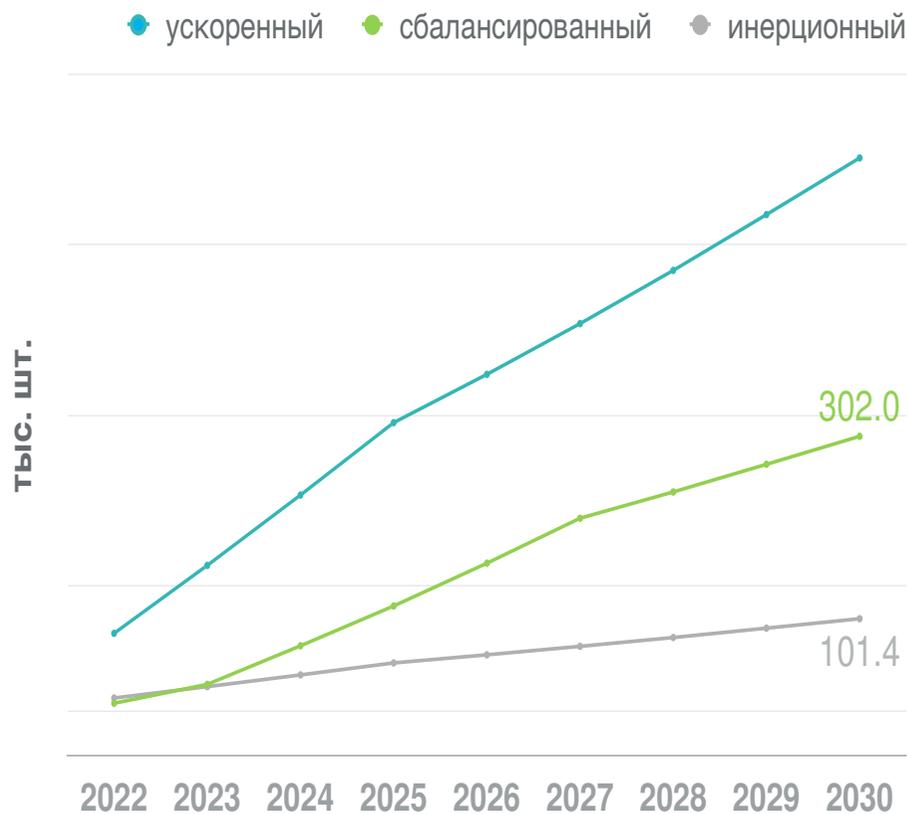
Низкий темп
роста рынка

Высокий темп
роста рынка

Высокий темп
роста рынка

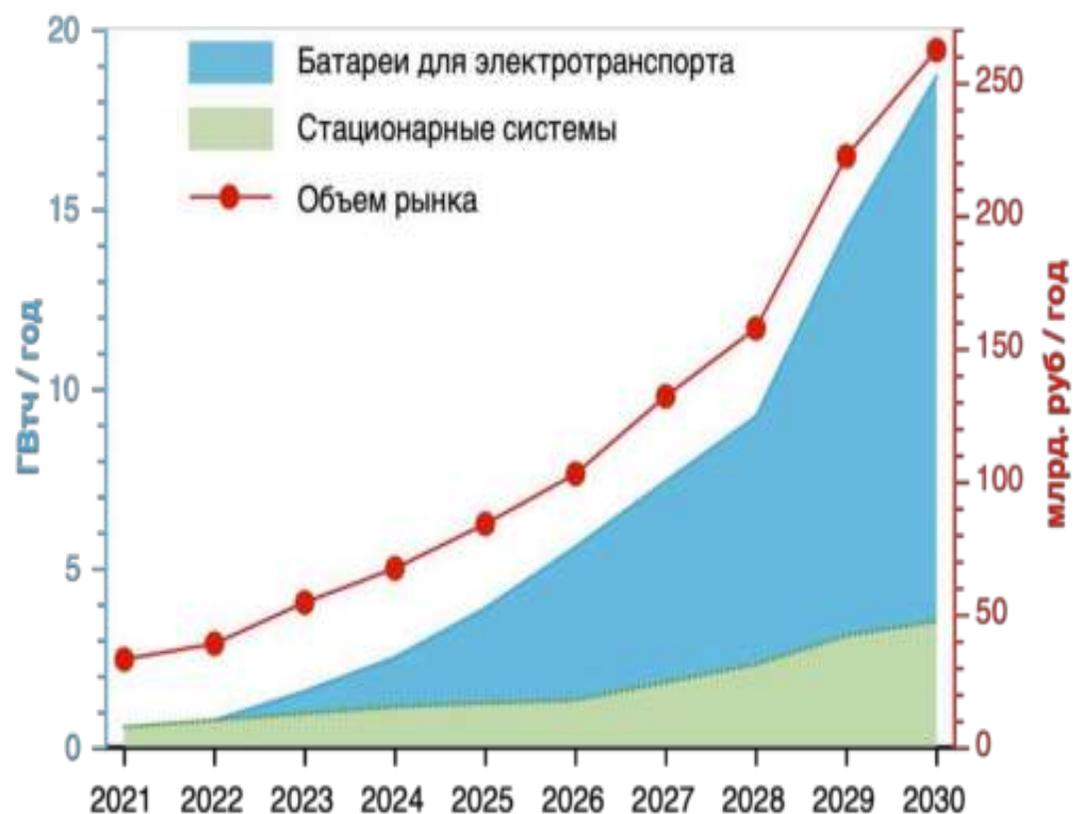
Прогнозы потребления в России

ПРОГНОЗИРУЕМОЕ ЧИСЛО ЭЛЕКТРОМОБИЛЕЙ В РФ



прогнозы МинЭкономРазвития
(ПП 2290р)

СПРОС НА НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ



А сбыточны ли прогнозы?

Завод «Моторинвест» выпустил около 400 электромобилей Evolute

15 ноября 2022, 12:29

1229

АВТОМОБИЛИ ЭЛЕКТРОМОБИЛИ РОССИЯ

ИЗВЕСТИЯ 123



Фотом: АНТОСОВ

Текущее состояние

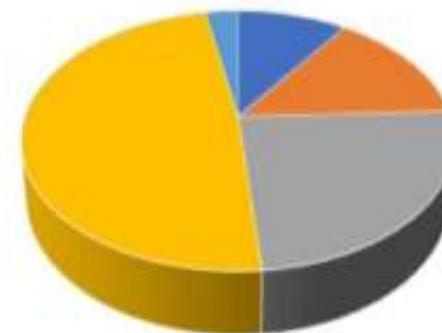
- объем рынка РФ не более 0.3% от мирового;
- структура потребления отстает от мировой минимум на 10 лет;
- темпы роста потребления 15-25% в год, аналогичные мировым

* данные Росстата и ФТС

Таким образом:

- основными поставщиками ЛИА в РФ являются иностранные производители, в том числе и для изделий спецтехники;
- в настоящее время отсутствует производство литий-ионных аккумуляторов с необходимой удельной энергией и в достаточном объеме;
- в мировой цепочке производства литий-ионных аккумуляторов России отводится роль поставщика сырья (никель, медь, нефть).

Производители и поставщики ЛИА в РФ



- Другие иностранные поставщики
- Южная Корея
- Российские производители
- Китай
- Япония

**“Дорожная карта” развития
высокотехнологического направления
“Системы накопления электроэнергии”**

Дорожная карта “Системы накопления электроэнергии”

- **Две компании-лидера:** Росатом и Инэнерджи (консорциум КРИПКЭТ)
- **Два направления**
 - Технологии создания систем накопления энергии, включая портативные (Росатом)
 - **Электрохимические накопители энергии** (КРИПКЭТ)
- **Проведение НИОКР по ключевым направлениям** (4.8 млрд. руб.):
 - оксидные катодные материалы
 - фосфатные катодные материалы
 - углеродные и композитные анодные материалы
 - электролиты
 - пост-литий-ионные системы
 - разработка, испытания и сертификация ЛИА и ЛИАБ
- **Создание комплекса из трех опытных производств** (18.8 млрд. руб.)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОНСОРЦИУМ (КРИПКЭТ)

КОНСОРЦИУМ РАЗРАБОТЧИКОВ
И ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ



Разработка отечественного технологического пакета

поднаправление №2 ДК “Системы накопления энергии”



Проект МЕТАЛИОН



отраслевой институт с опытным производством накопителей и ключевых материалов

- **Технологии.** Технологические пакеты и технико-экономические модели производства материалов, аккумуляторов, аккумуляторных батарей и систем накопления энергии и энергообеспечения для создания промышленных производств масштаба гигафабрик. Технологические пакеты средств производства по наиболее критичным позициям.
- **Материалы и компоненты для производства аккумуляторов, аккумуляторных батарей и систем накопления энергии и энергообеспечения.**
- **Продукты для нишевых применений.** Аккумуляторы, аккумуляторные батареи, системы накопления энергии и энергообеспечения.
- **Отраслевые сервисы.** Проектирование решений и инжиниринг. Сопровождение на жизненном цикле. Формирование квалифицированного заказчика. Испытания и сертификация.

Опытно-производственный комплекс МИА + МИАБ

Производственные площади 14 000 м²
Гибкое производство широкого ряда различных электрохимических систем, включая пост-литий-ионные-системы, транспортные, стационарные и гибридные энергоустановки
Создание производства в 2024-2025

Опытно-производственный комплекс по электродным материалам (с партнерами по консорциуму – ГК Унихимтек и Рустор)

Производственные площади 4 000 м²
Оксидные и фосфатные катодные материалы, анодные материалы на основе графита
Создание производства в 2025-2026

Аналогичные проекты



- Опытный завод с исследоват ельским институтом для крупных индустриальных партнеров
- Создан в Мюнстере в 2022
- Гос.поддержка 680 М€
- I стадия: FFB Prefab 200 МВтч/год
- II стадия: FFB Fab до 6.8 ГВтч/год
- Аналогичные проекты у CATL (21C Lab) и др.



FFB Prefab



FFB Fab

Предварительная номенклатура ЛИА, которые будут запущены в производство в апреле 2026

Высокомощный LFP

Емкость аккумулятора	Ач	23
Вес батареи	кг	0,52
Напряжение	В	3,2
Удельная энергия	Втч на кг	140
Размеры	ш/в/т, мм	150/197/7
Объем производства		
Фаза 1	МВтч в год	5
Фаза 2	МВтч в год	45



Высокоэнергетический LFP

Емкость аккумулятора	Ач	247
Вес батареи	кг	5,0
Напряжение	В	3,2
Удельная энергия	Втч на кг	170
Размеры	ш/в/т, мм	149/172/68
Объем производства		
Фаза 1	МВтч в год	400
Фаза 2	МВтч в год	100



Высокомощный LCO

Емкость аккумулятора	Ач	12
Вес батареи	кг	0,2
Напряжение	В	3,75
Удельная энергия	Втчас на кг	210
Размеры	ш/в/т, мм	144/79/7
Объем производства		
Фаза 1	МВтч в год	15
Фаза 2	МВтч в год	135



Высокоэнергетический NMC622

Емкость аккумулятора	Ач	102
Вес батареи	кг	2
Напряжение	В	3,7
Удельная энергия	Втч на кг	240
Размеры	ш/в/т, мм	200/100/29
Объем производства		
Фаза 1	МВтч в год	15
Фаза 2	МВтч в год	135



ПРОЕКТИРОВАНИЕ ОПЫТНОГО ЗАВОДА ПО ПРОИЗВОДСТВУ АККУМУЛЯТОРОВ И АБ ДО 750 МВтч / год

- Производственные площади **15-20** тыс. м²
- Стоимость оборудования **8.5** млрд руб.
- Здания, сооружения и инженерное обеспечение **1.7** млрд руб.
- Гибкое производство широкого ряда различных электрохимических систем, включая пост-литий-ионные системы, транспортные, стационарные и гибридные энергоустановки
- Создание производства спланировано в **2024-2025**

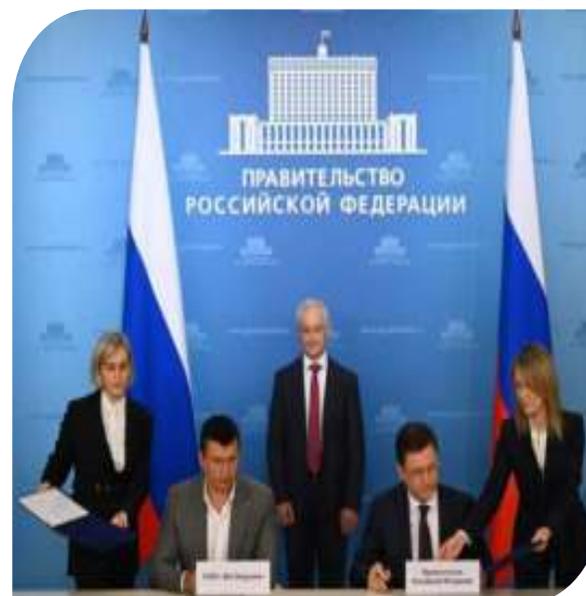
ПРОДУКТОВЫЙ РЯД

- Аккумуляторы и материалы для них
- Аккумуляторные батареи
- Энергоустановки
- Стационарные системы накопления энергии



Что сделано за 2023 год?

- В январе 2023 года подписано соглашение с правительством Российской Федерации о создании высокотехнологичной отрасли
- Создан институт Электродвижения МФТИ, начато выполнение ключевых ОКР начал работать Центр Инженерных Разработок Минпромторга и Центр Компетенций НТИ
- Приняты ключевые решения о развитии отрасли и АО МЕТАЛИОН на встрече организаций с Президентом РФ Владимиром Путиным на территории индустриального парка «Руднёво» **27 апреля 2023**
- Плановые поступления по бюджетному финансированию дорожной карты должны составить не менее 14 млрд рублей
- Общее финансирование проекта составит не менее 25 млрд рублей в 2024-2026 годах
- В августе 2023 определен механизм доведения денег до АО Металион (финансирование в рамках Постановления Правительства №317)
- В декабре 2023 доведен первый транш в объем 1.7 млрд. руб.
- В декабре 2023 - январе 2024 заключены договоры на НИОКР с партнерами по консорциуму



Безопасность литий-ионных аккумуляторов

Tesla Model 3 после аварии

Москва, МКАД, 2019 год



Инциденты с крупными батареями ЛИА

Date/place	Type of application	Incident summary
April, 2011/Hangzhou, China	Zotyc M300 EV	internal short circuit in defective battery pack due to insulation damage between battery cells and walls of the aluminum container
June, 2011/National highway traffic safety administration (USA)	Chevrolet volt EV	fire occurred 3 weeks after a crash test
May, 2012/Shenzhen (China)	Nissan GT-R EV in BYD e6 taxi	electric arcs caused by short-circuit of high voltage distribution lines and car body ignited combustible material in the vehicle
January 7, 2013/Japan airlines Boston's Logan International Airport	aircraft battery (Boeing 787 Dreamliner)	Battery overheated and started a smoky fire
January 16, 2013/All Nippon Airways Takamatsu Airport on Shikoku Island	aircraft battery (Boeing 87-8 model)	error message indicating a battery malfunction, and odd smell detected in the cockpit and cabin
March 18, 2013/Mitsubishi motors Mizushima battery pack assembly plant	Mitsubishi i-MiEV	the lithium-ion battery of an i-MiEV caught fire while connected to a charge-discharge test equipment
March, 2013/Mitsubishi motors Dealership in Yokohama	Outlander P-HEV Mitsubishi motors	the battery pack of an Outlander P-HEV overheated and melted some of the battery cells after vehicle had been fully charged and stood for 1 day
October 1, 2013/Kent, Washington (USA)	Tesla Model S	fire in the Model S battery pack caused by the direct impact of a large metallic object to one of the 16 modules within the pack
October 18, 2013/Merida, Mexico	Tesla Model S	crash of a vehicle driven at high speed through a roundabout
November 6, 2013/Interstate 24 near Murfreesboro, Tennessee	Tesla Model S	the Model S struck a tow hitch on the roadway, causing damage beneath the vehicle
February 2014/Toronto, Canada	Tesla Model S	fire started when the car was parked in garage, not plugged in and charging

J. Power Sources 2016, 306, 178-192



Ionics (2017) 23:1933-1947

Инциденты с крупными батареями ЛИА

Date/place	Type of application	Incident summary
April, 2011/Hangzhou, China	Zotyc M300 EV	internal short circuit in defective battery pack due to insulation damage between battery cells and walls of the aluminum container
June, 2011/National highway traffic safety administration (USA)	Chevrolet volt EV	fire occurred 3 weeks after a crash test
May, 2012/Shenzhen (China)	Nissan GT-R EV in BYD e6 taxi	electric arcs caused by short-circuit of high voltage distribution lines and car body ignited combustible material in the vehicle
January 7, 2013/Japan airlines Boston's Logan International Airport	aircraft battery (Boeing 787 Dreamliner)	Battery overheated and started a smoky fire
January 16, 2013/All Nippon Airways Takamatsu Airport on Shikoku Island	aircraft battery (Boeing 87-8 model)	error message indicating a battery malfunction, and odd smell detected in the cockpit and cabin
March 18, 2013/Mitsubishi motors Mizushima battery pack assembly plant	Mitsubishi i-MiEV	the lithium-ion battery of an i-MiEV caught fire while connected to a charge-discharge test equipment
March, 2013/Mitsubishi motors Dealership in Yokohama	Outlander P-HEV Mitsubishi motors	the battery pack of an Outlander P-HEV overheated and melted some of the battery cells after vehicle had been fully charged and stood for 1 day
October 1, 2013/Kent, Washington (USA)	Tesla Model S	fire in the Model S battery pack caused by the direct impact of a large metallic object to one of the 16 modules within the pack
October 18, 2013/Merida, Mexico	Tesla Model S	crash of a vehicle driven at high speed through a roundabout
November 6, 2013/Interstate 24 near Murfreesboro, Tennessee	Tesla Model S	the Model S struck a tow hitch on the roadway, causing damage beneath the vehicle
February 2014/Toronto, Canada	Tesla Model S	fire started when the car was parked in garage, not plugged in and charging

J. Power Sources 2016, 306, 178-192



Ionics (2017) 23:1933-1947

Tesla Model S на парковке

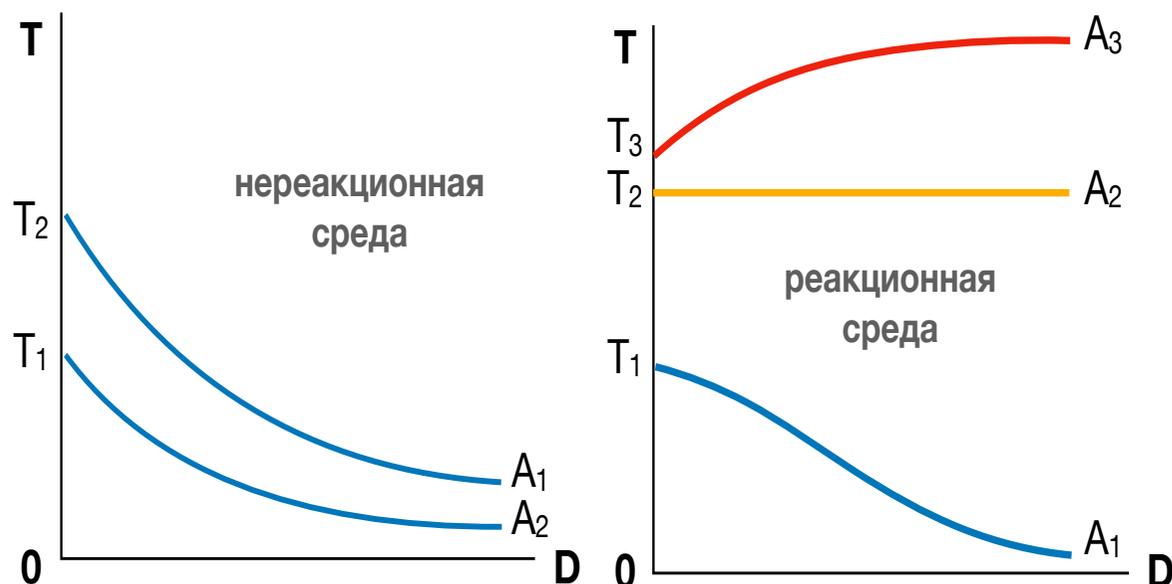
Шанхай, апрель 2019



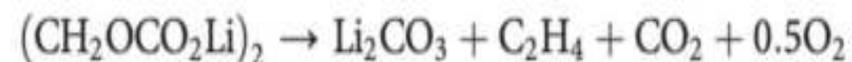
Тепловой разгон



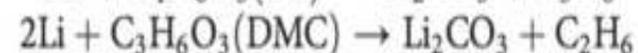
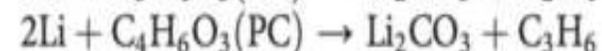
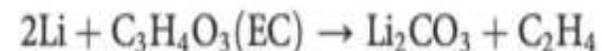
$$k \propto e^{\frac{-E}{RT}}$$



Разложение метастабильных компонент SEI (>90°C)

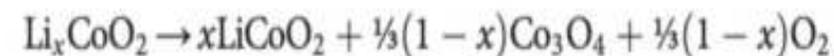


Реакции LiC₆ (или Li) с растворителями



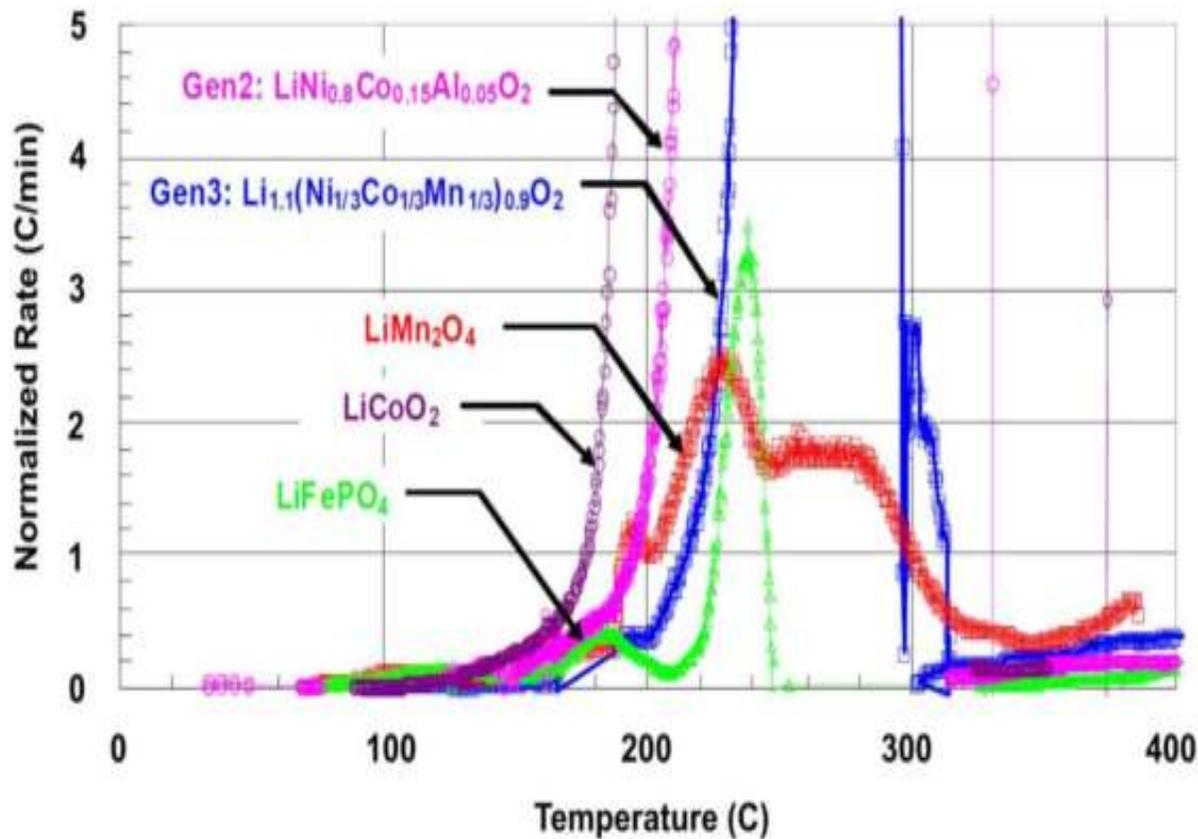
Плавление пористого полимерного сепаратора (>130°C)

Разложение катодного материала



Семенов, Н. Тепловая теория горения и взрывов, Успехи Физических Наук 1940, 23(3), 251-292.

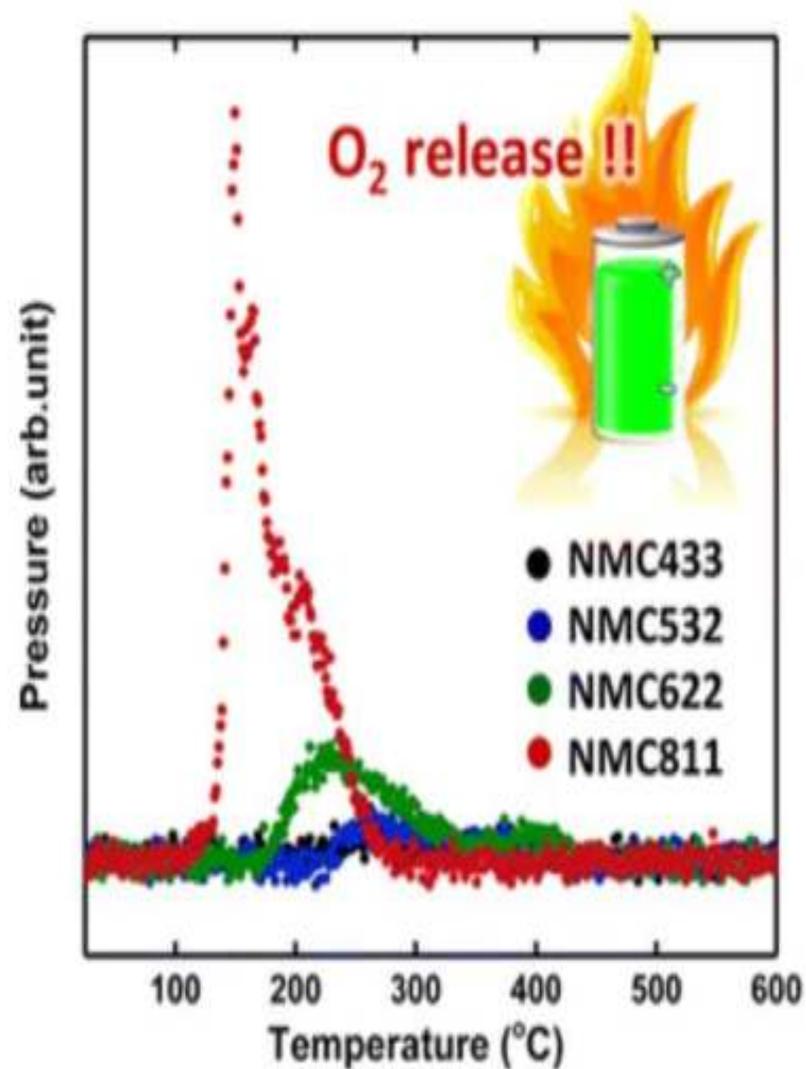
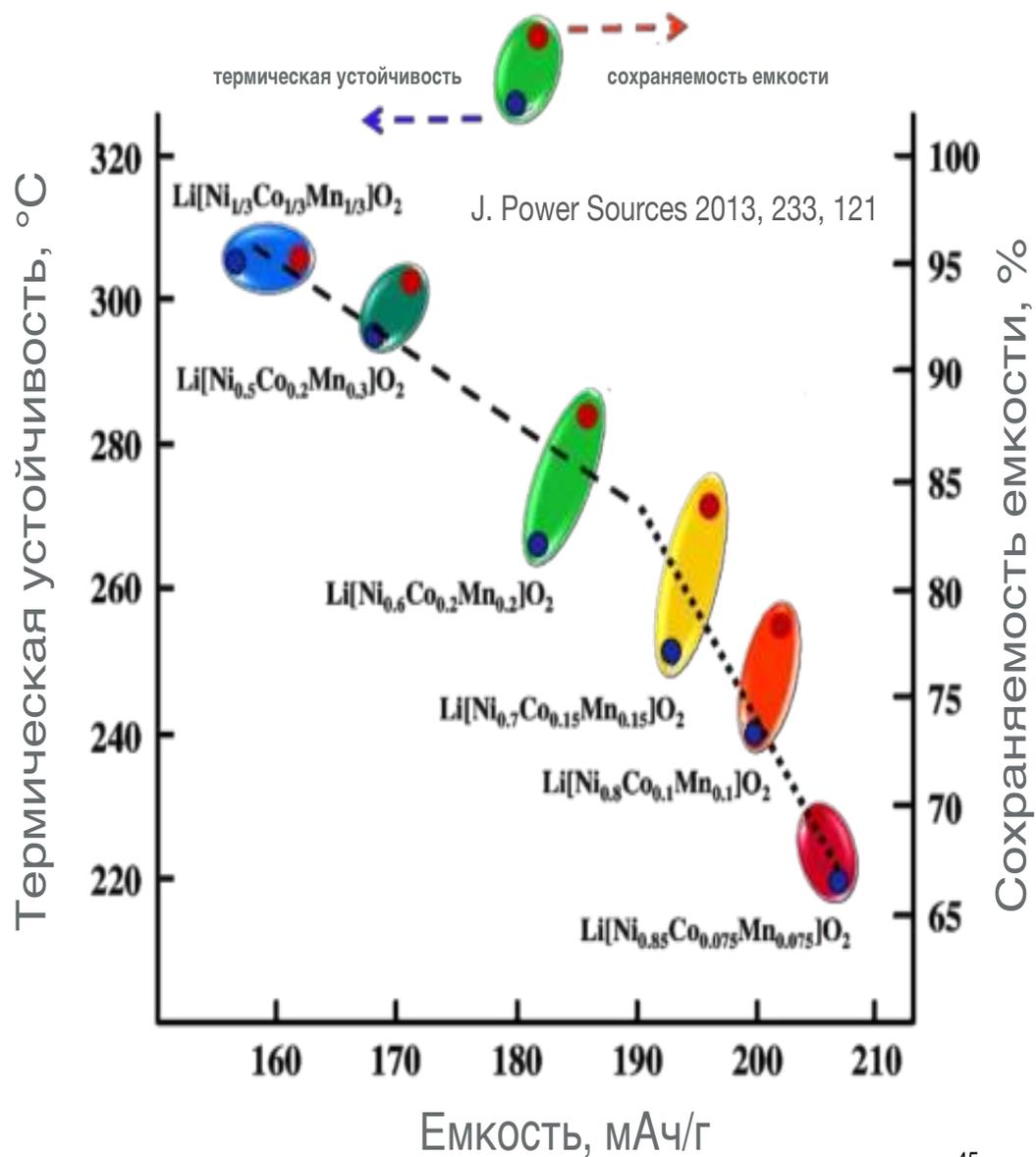
Термическая стабильность различных катодных материалов



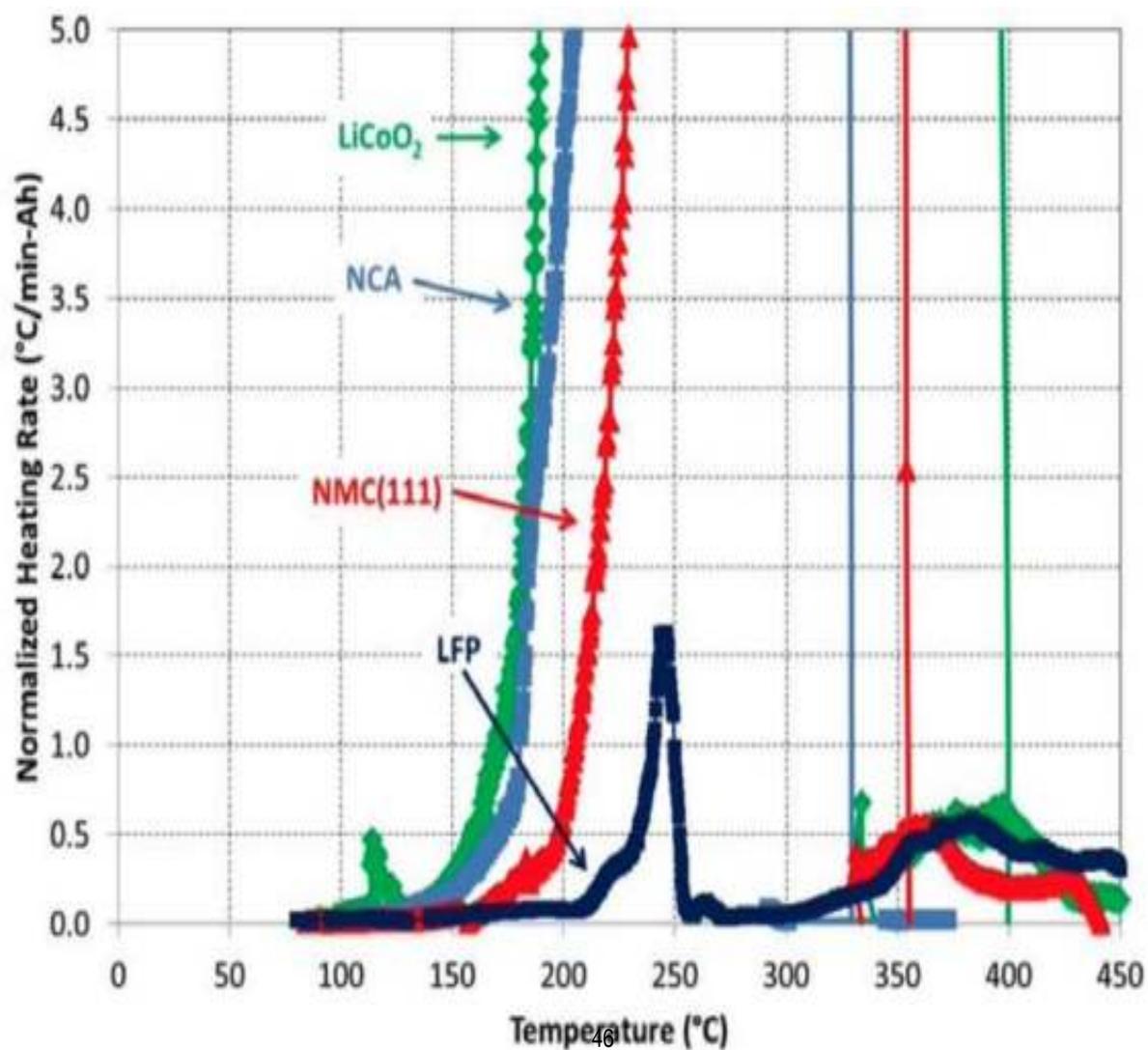
Cathode Chemistry	Thermal Runaway Temperature
LCO: Lithium Cobalt Oxide	150°C
LMO: Lithium Manganese Oxide	250°C
NMC: Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide	210°C
NCA: Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide	150°C
LFP: Lithium Iron Phosphate	270°C

E. P. Roth, Effect of Cathode Composition on Abuse Response of 18650 Li-Ion Cells (No. SAND2008-2747C), Sandia National Laboratories (SNL-NM), 2008

Термическая стабильность NMC



Нормировка скорости разогрева на емкость

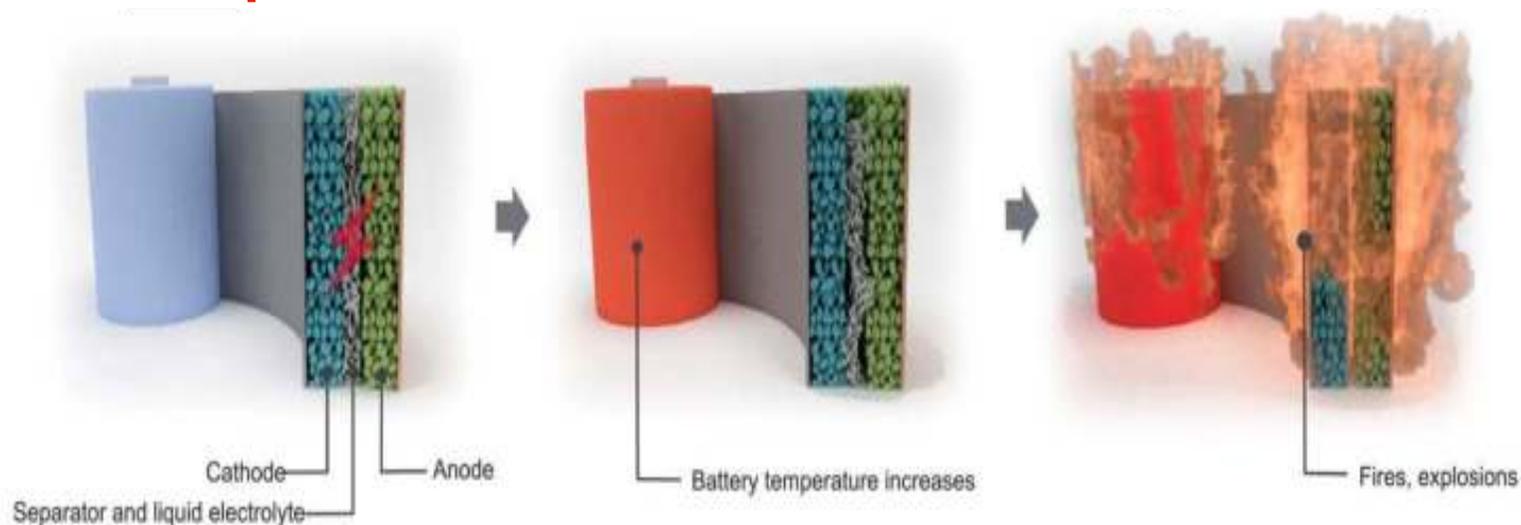


Что запускает тепловой разгон?

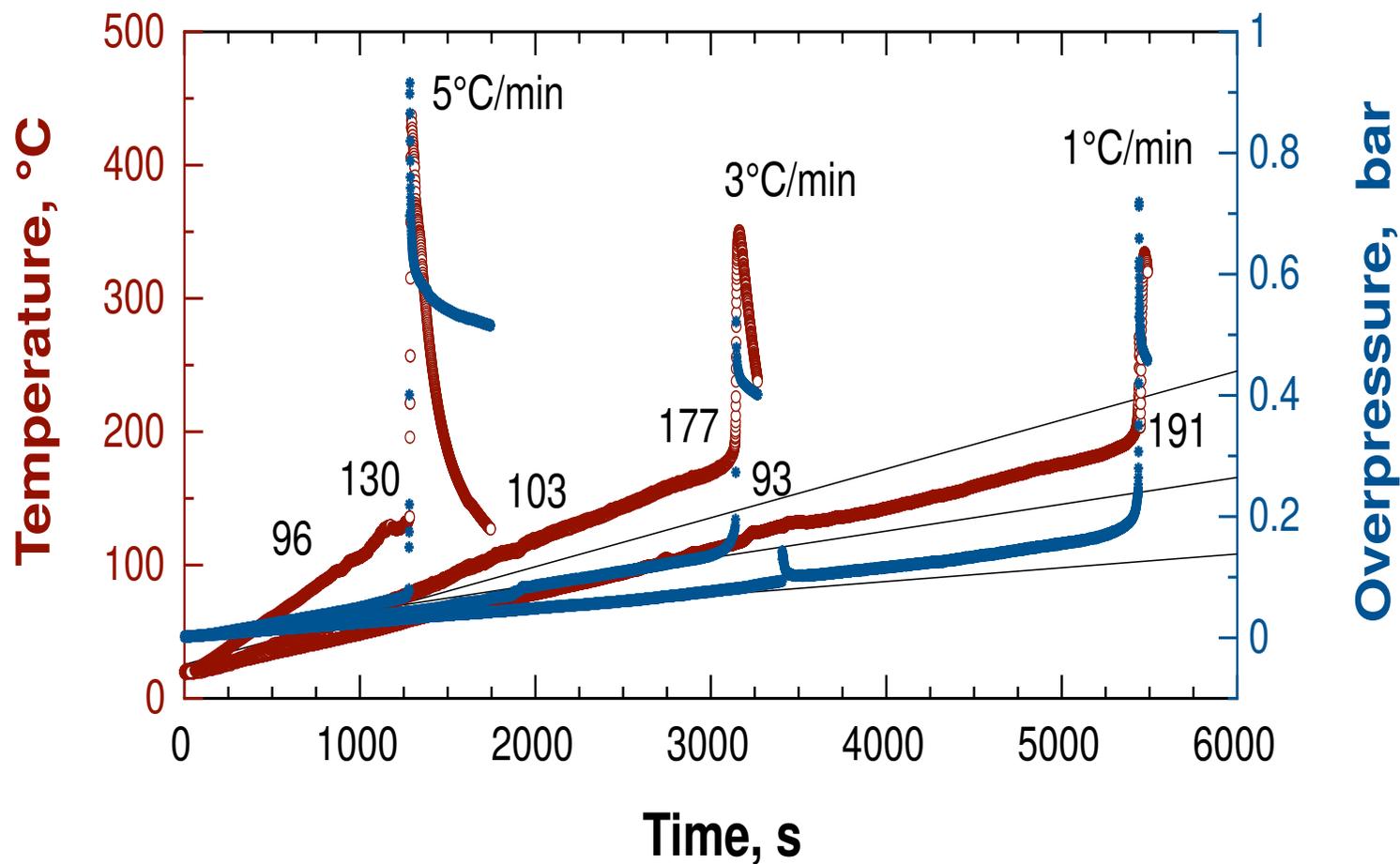
перегрев в вследствие разных причин

- Внешний нагрев аккумуляторов
- Перезаряд (overcharge, ≠заряд)
- Внешние короткие замыкания
- **Внутренние короткие замыкания**
 - вследствие механических повреждений
 - **вследствие роста “дендритов”**

Science Advances 2018, 4(6), eaas9820



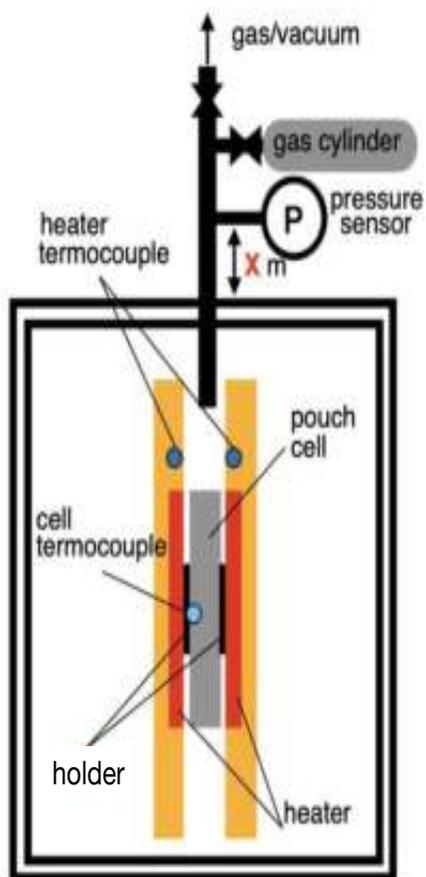
Важность методологии и кинетики в исследованиях теплового разгона



графит - NMC (≈ 1 Ач)

Созданные экспериментальные установки

в сотрудничестве с лаб. взрывных процессов в конденсированных средах (П.В.Комиссаров, С.Басакина)



Система для отбора и анализа газов

газовая система испытательного стенда

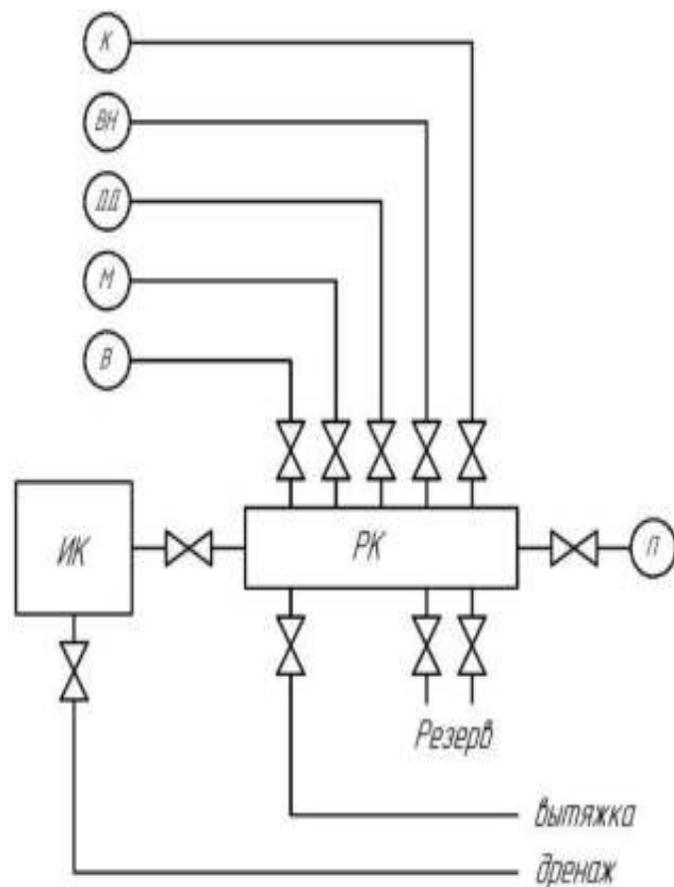
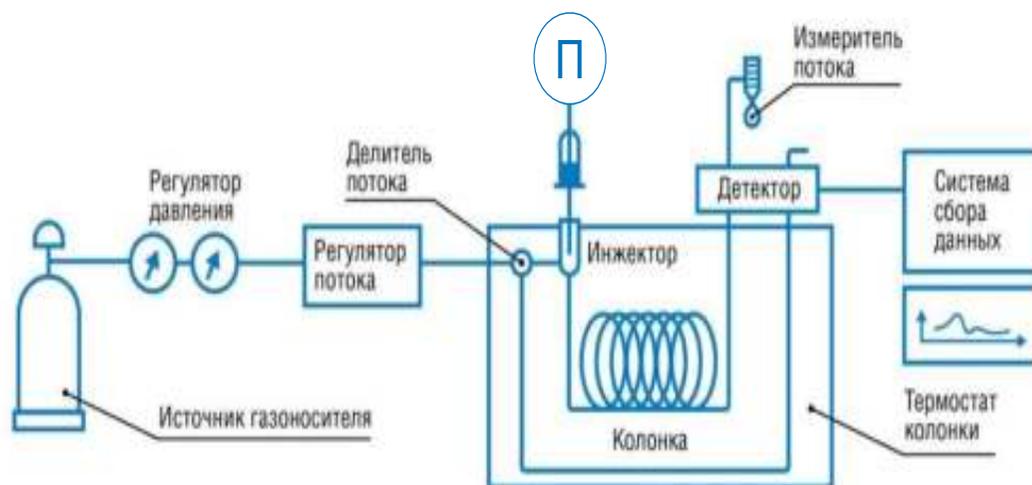


схема газового хроматографа



ИК – испытательная герметичная взрывная камера

РК – распределительная газовая камера

К – компрессор

ВН – вакуумный насос

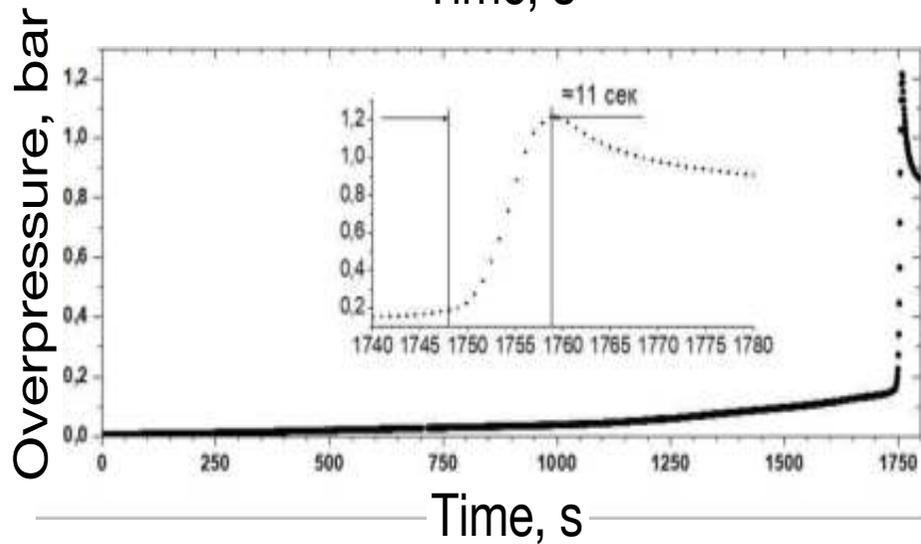
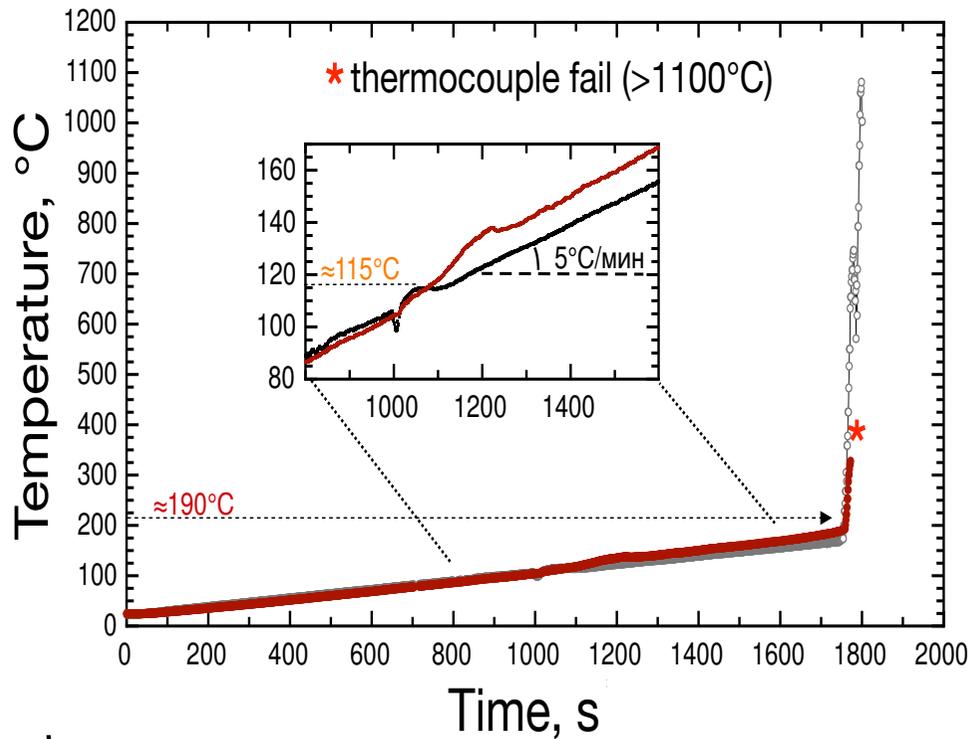
ДД – датчик давления электронный

М – манометр

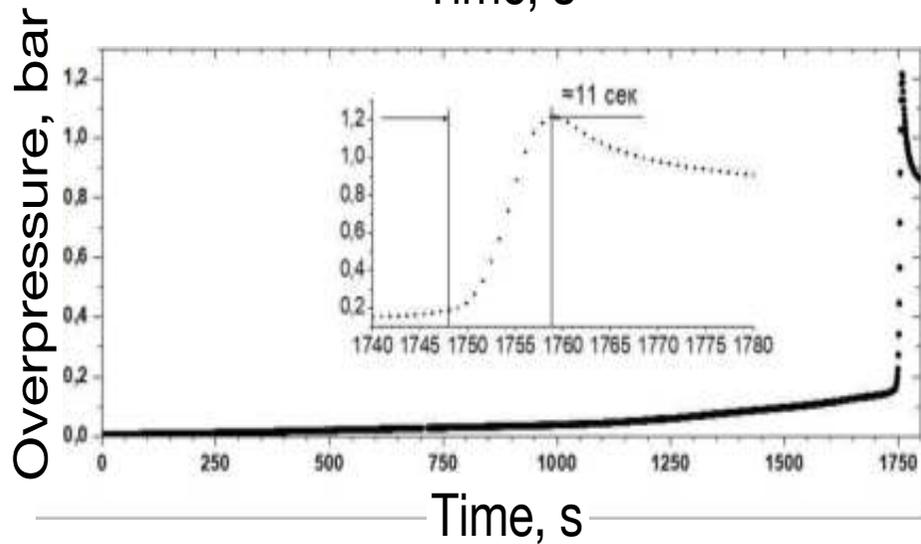
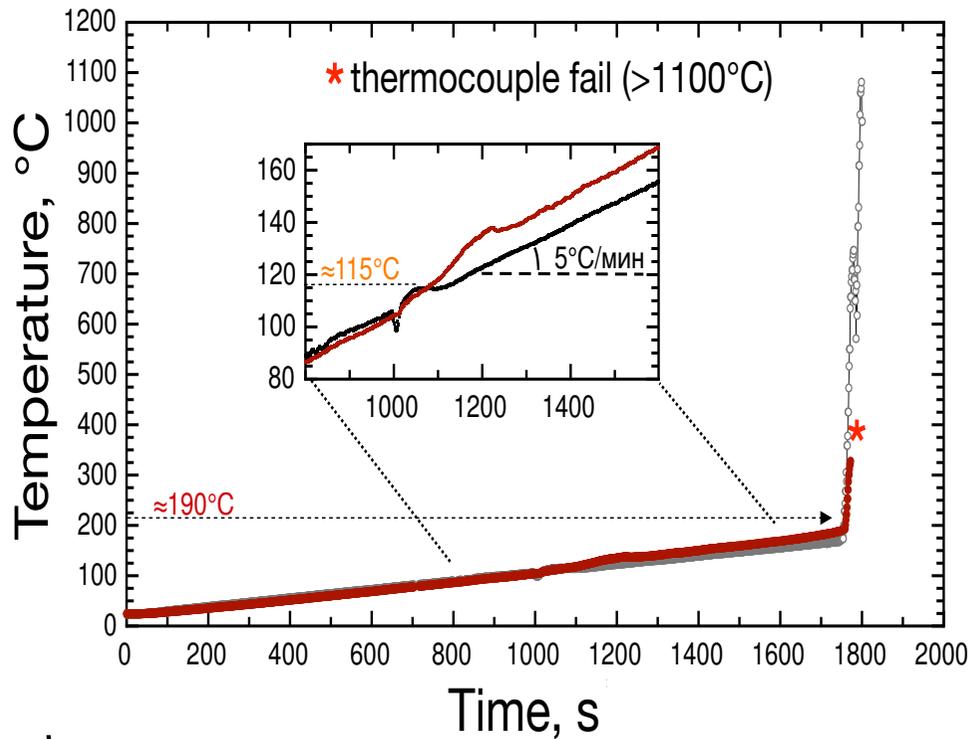
В – вакуумметр

П – пробоотборник

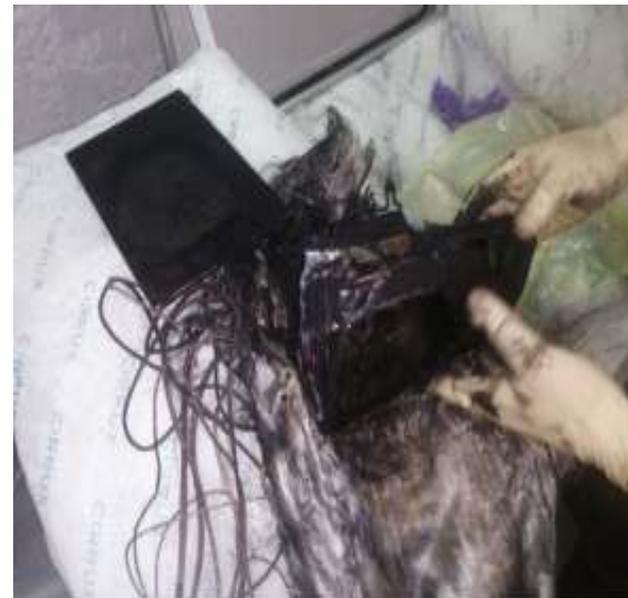
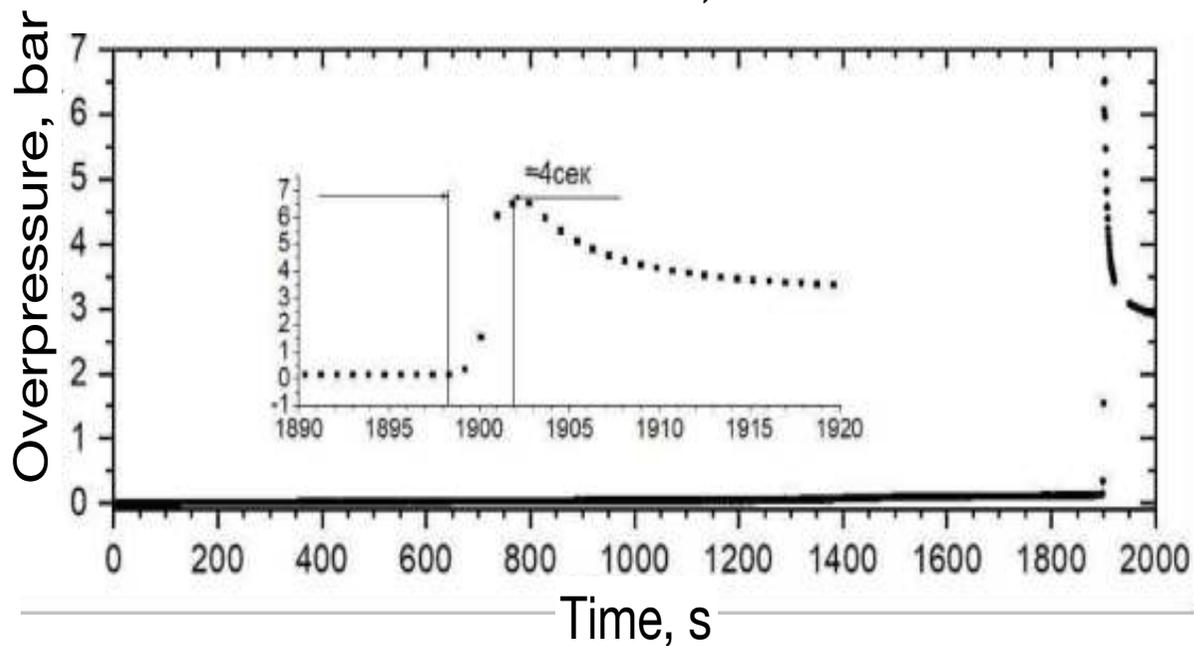
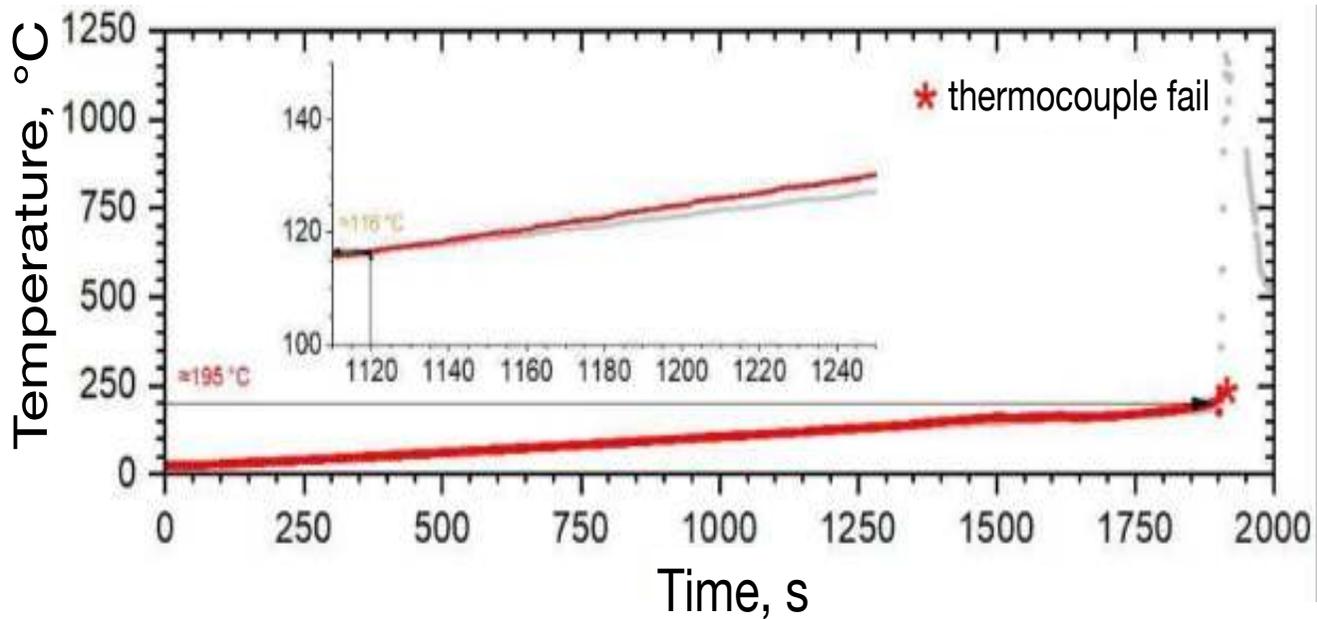
Тепловой разгон ЛИА ЛТО-NМС (14 Ач)



Тепловой разгон ЛИА ЛТО-НМС (14 Ач)



Тепловой разгон ЛИА графит-НМС (18 Ач)

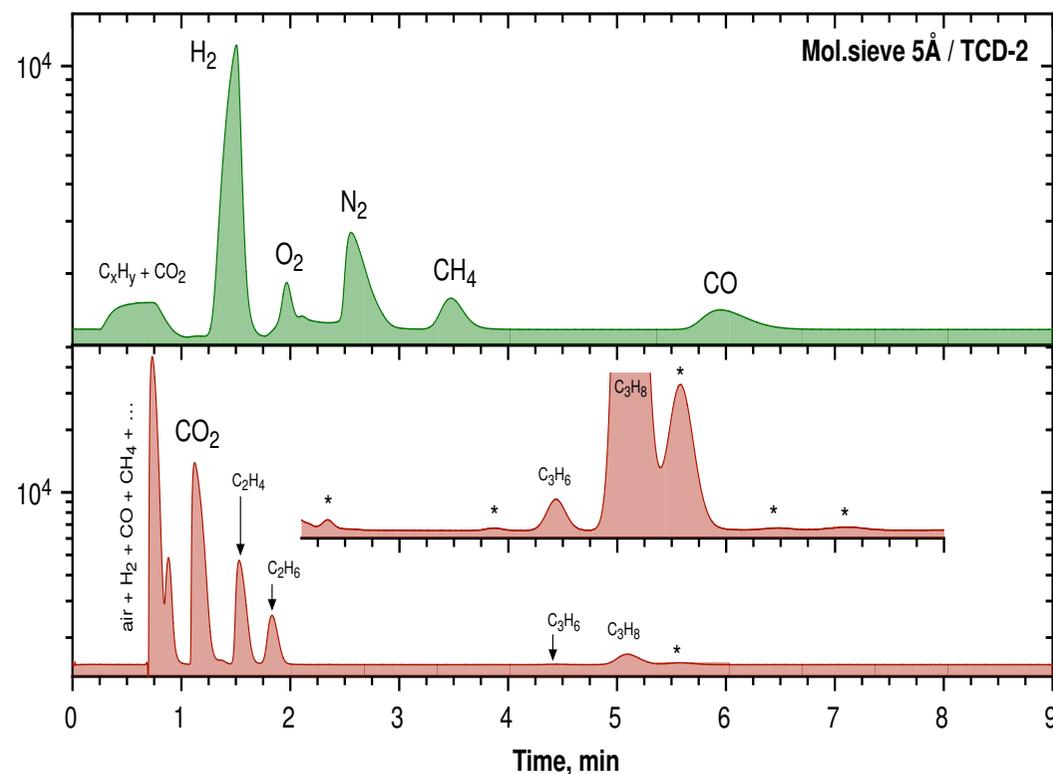
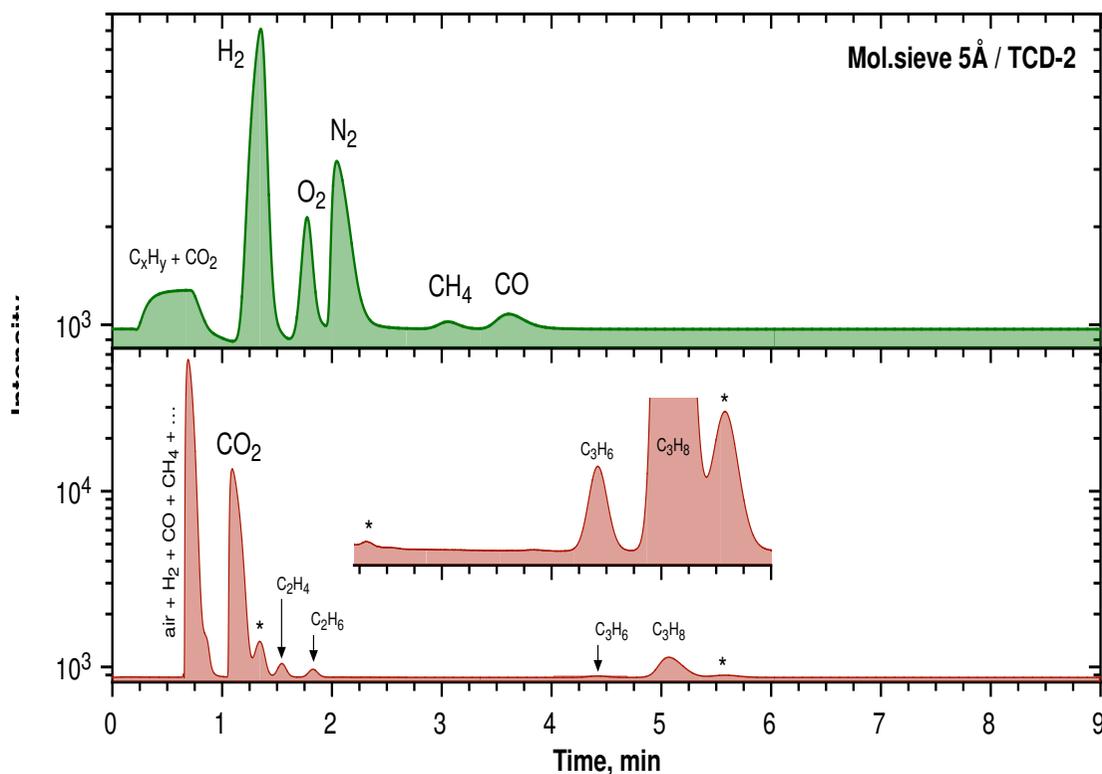


Газовыделение при ТР

(в сотрудничестве с лаб. гетерогенного катализа, М.Ю.Синев, Ю.А.Гордиенко)

ЛТО-NMC

графит-NMC



Общий объем газов 1 – 2 л н.у. / А·ч

Газовыделение при ТР

LTO-NMC

Component		Concentration, %
Methane	CH ₄	1,2
Ethylene	C ₂ H ₄	0,6
Ethane	C ₂ H ₆	0,4
Propylene	C ₃ H ₆	0,1
Propane	C ₃ H ₈	3,0
Hydrogen	H ₂	28,7
Carbon dioxide	CO ₂	56,2
Carbon monoxide	CO	9,8

graphite-NMC

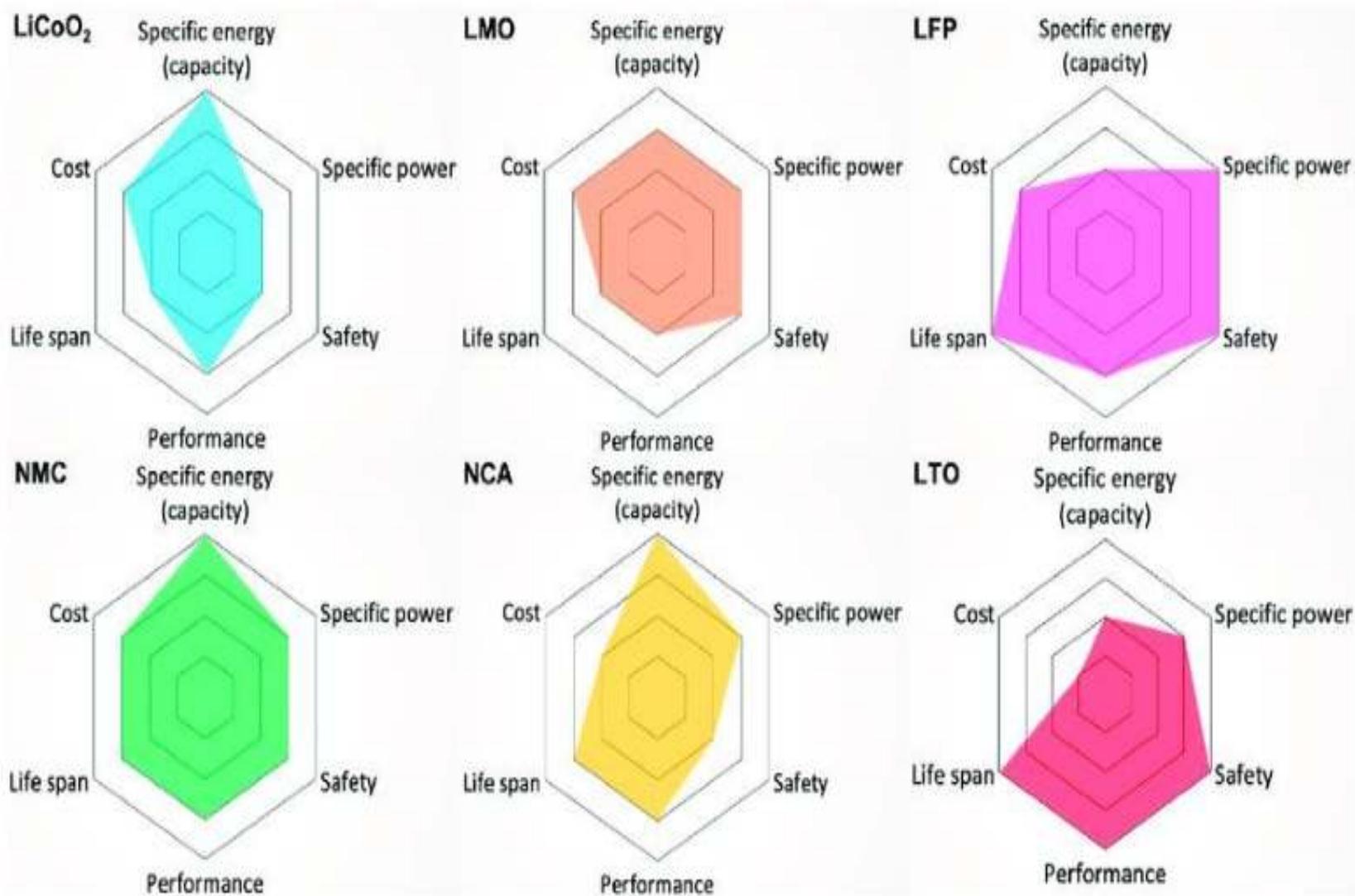
Component		Concentration, %
Methane	CH ₄	7,1
Ethylene	C ₂ H ₄	8,0
Ethane	C ₂ H ₆	1,7
Propylene	C ₃ H ₆	0,01
Propane	C ₃ H ₈	0,8
Hydrogen	H ₂	29,2
Carbon dioxide	CO ₂	27,7
Carbon monoxide	CO	25,1

Before combustion, %	After combustion, %
21.1	21.5 – 23.6

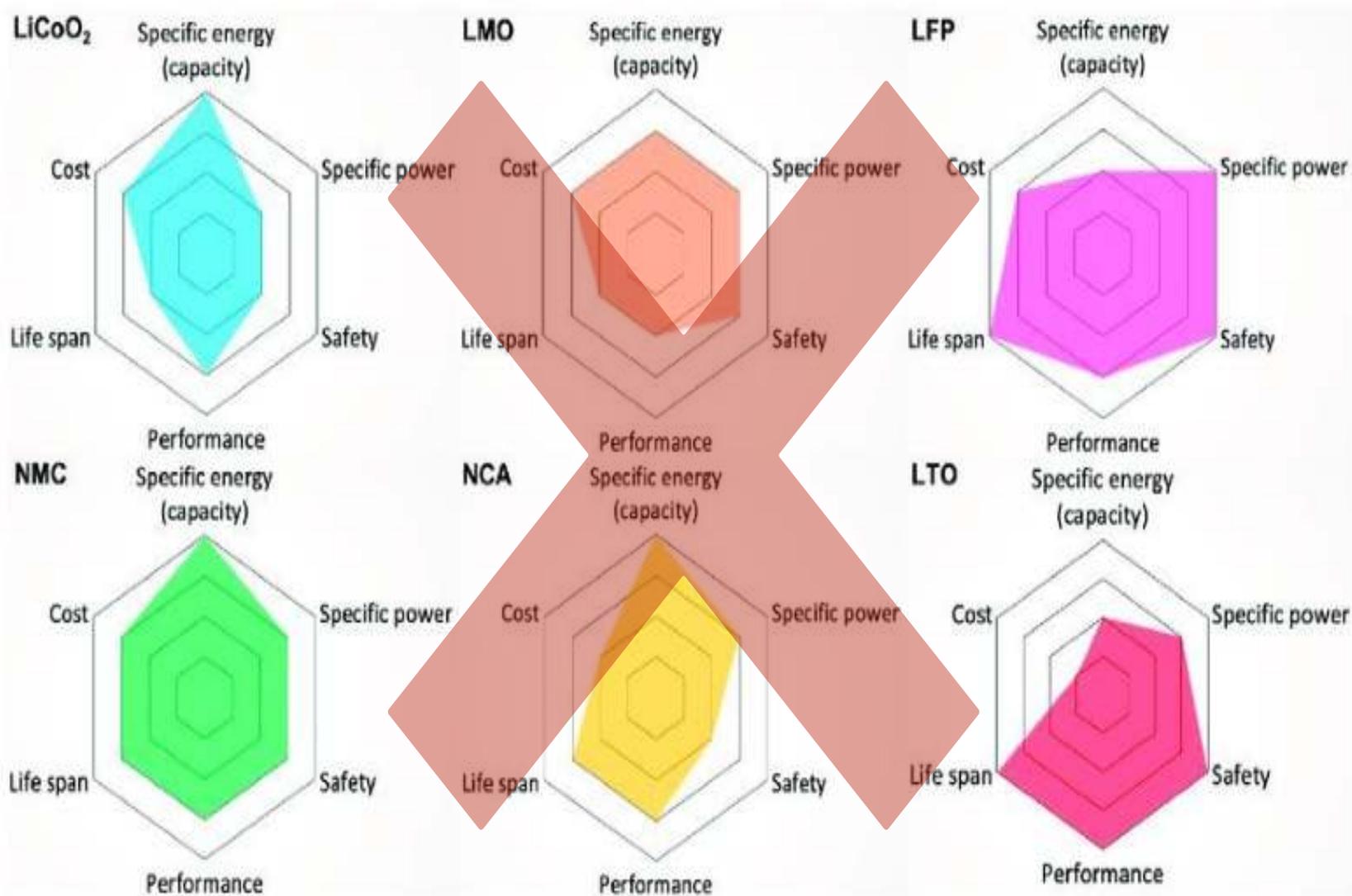
$$\frac{C(O_2)}{C(O_2) + C(N_2)}$$

Before combustion, %	After combustion, %
21.1	9.3

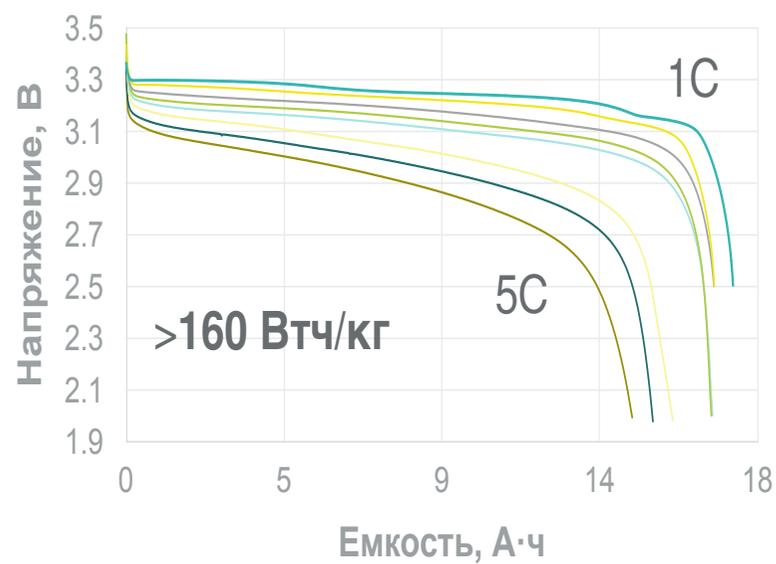
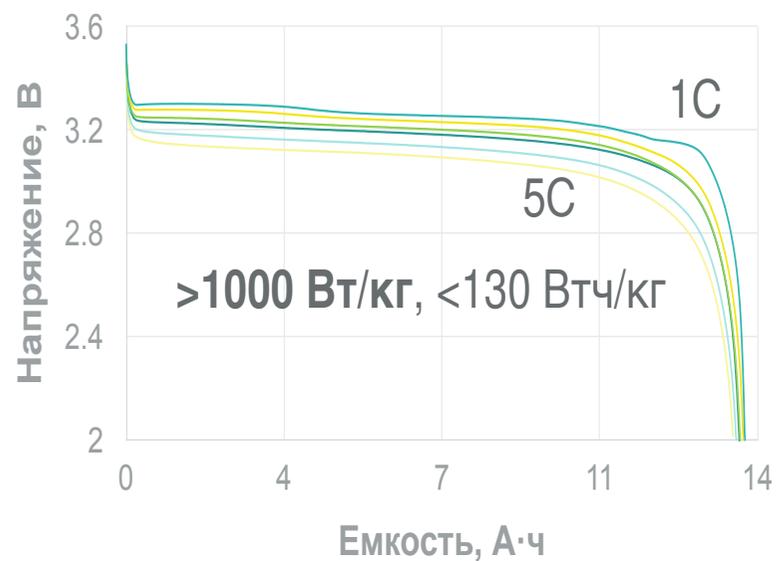
Типичное сравнение различных ЭХС



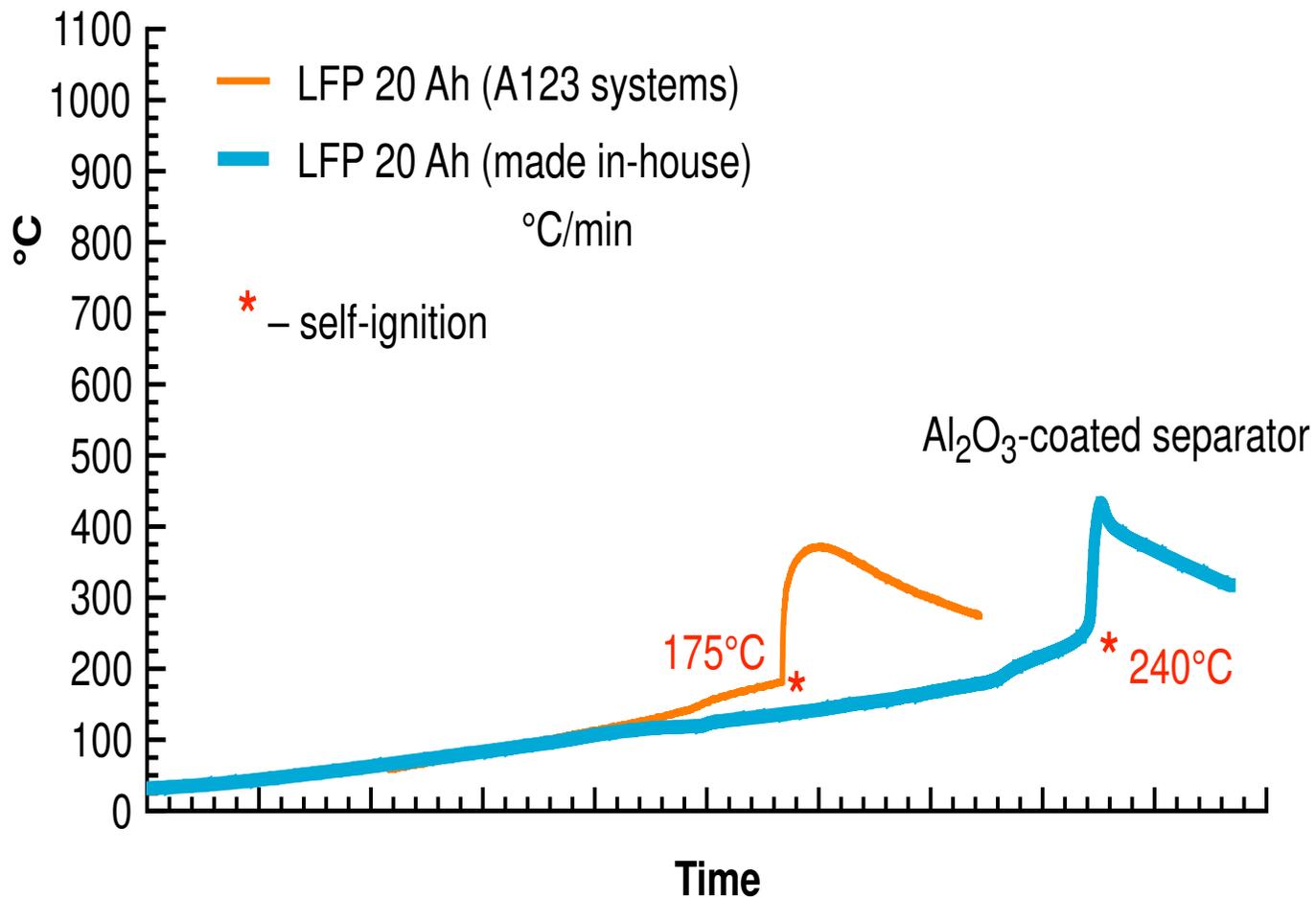
Типичное сравнение различных ЭХС



Сравнение различных ЭХС

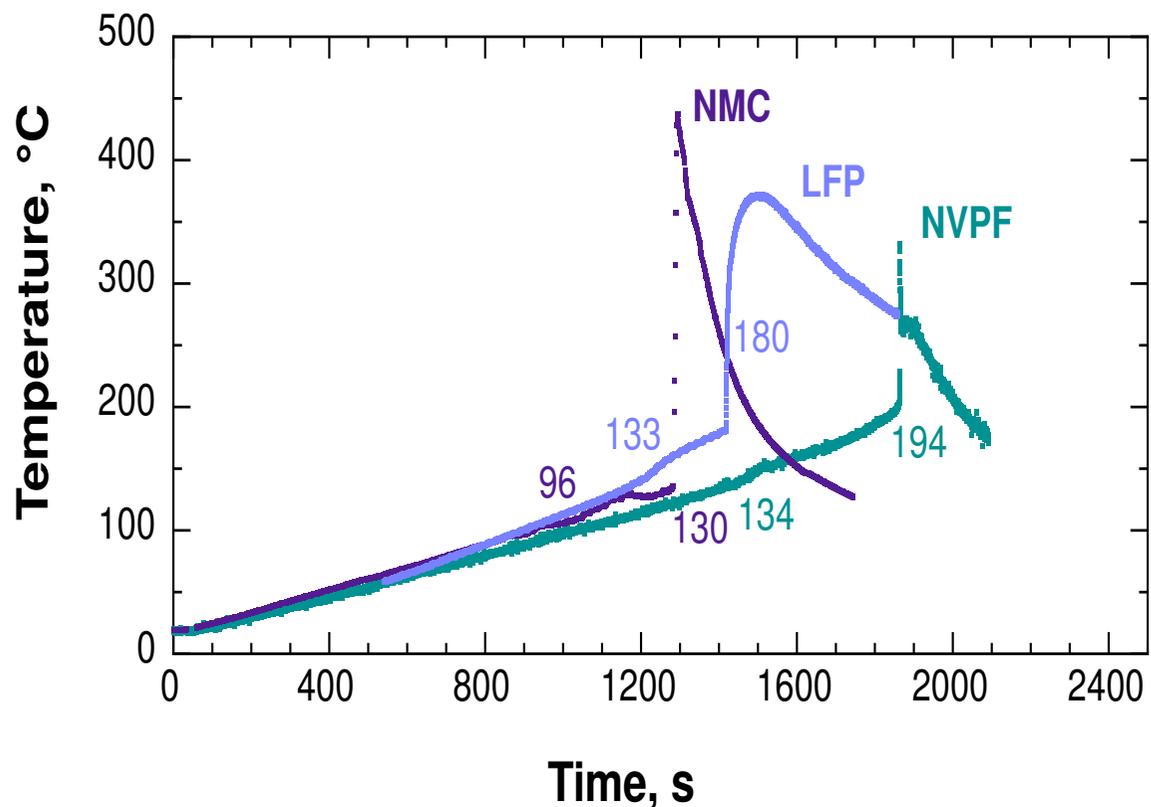


Тепловой разгон ЛИА графит – LFP



Натрий-ионные аккумуляторы

неграфитируемый углерод - NVPF
(≈ 1 Ah)

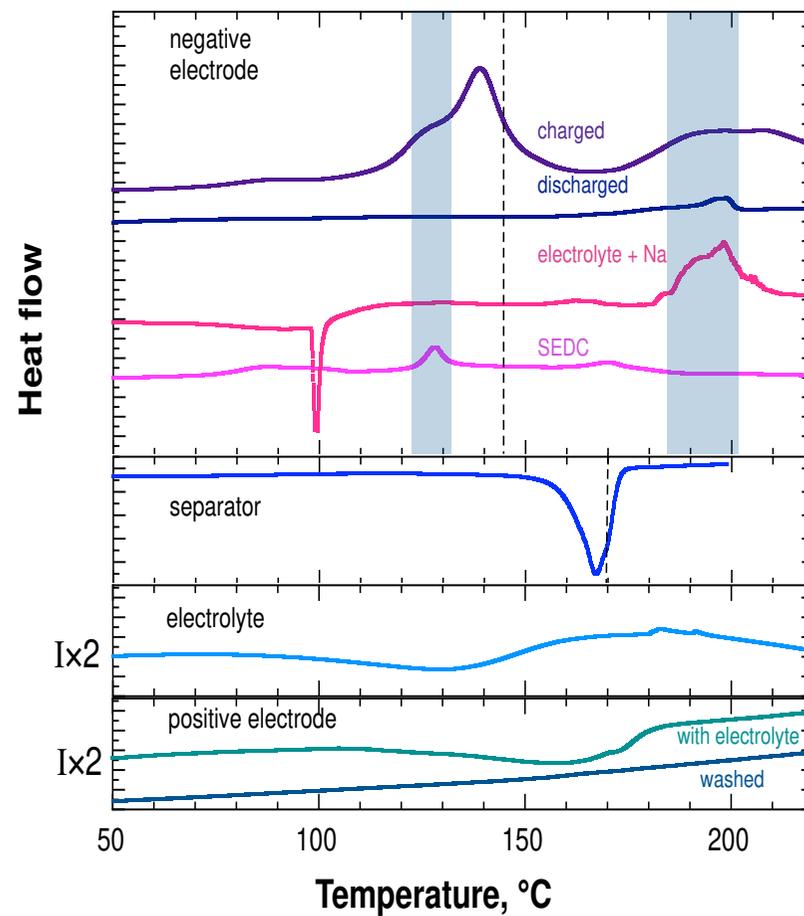
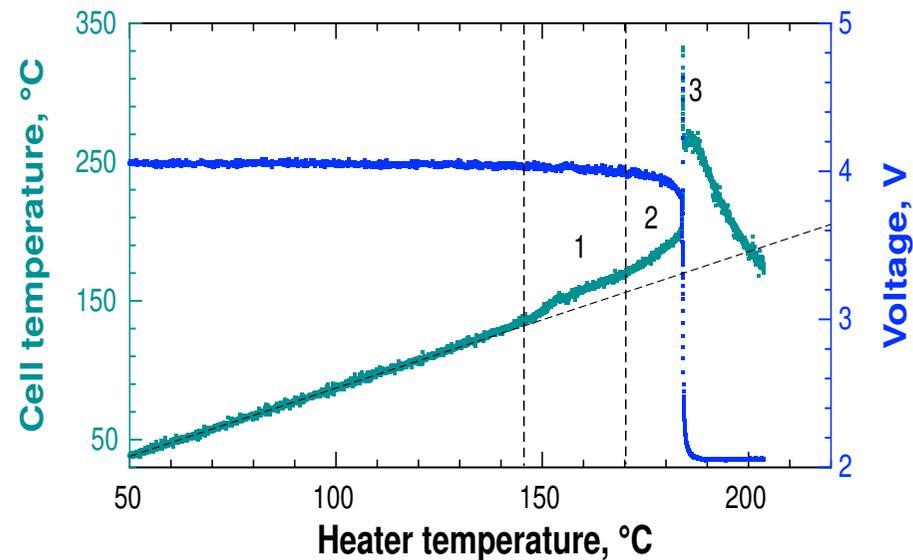
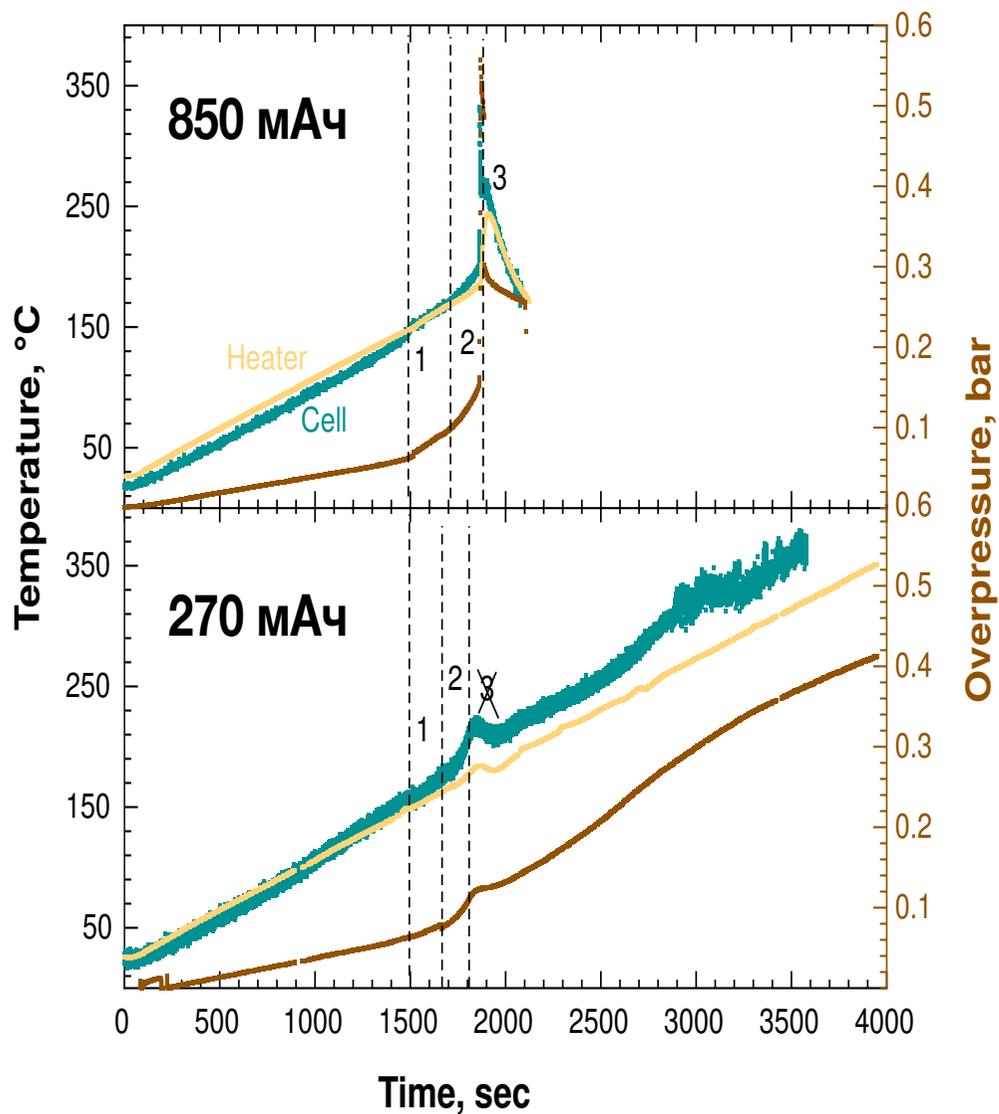


до

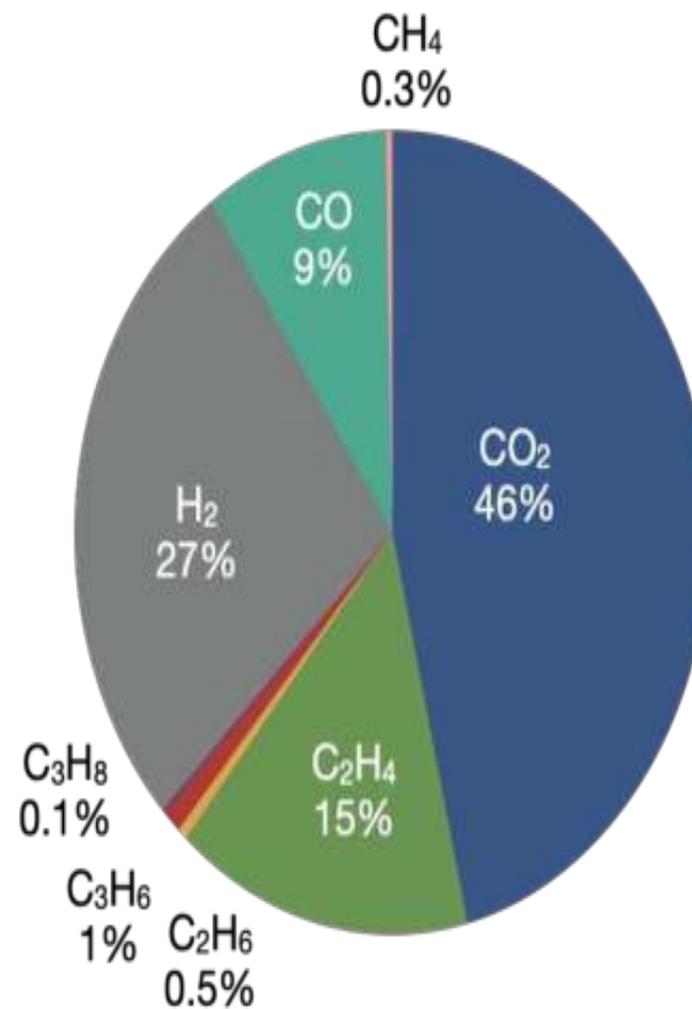
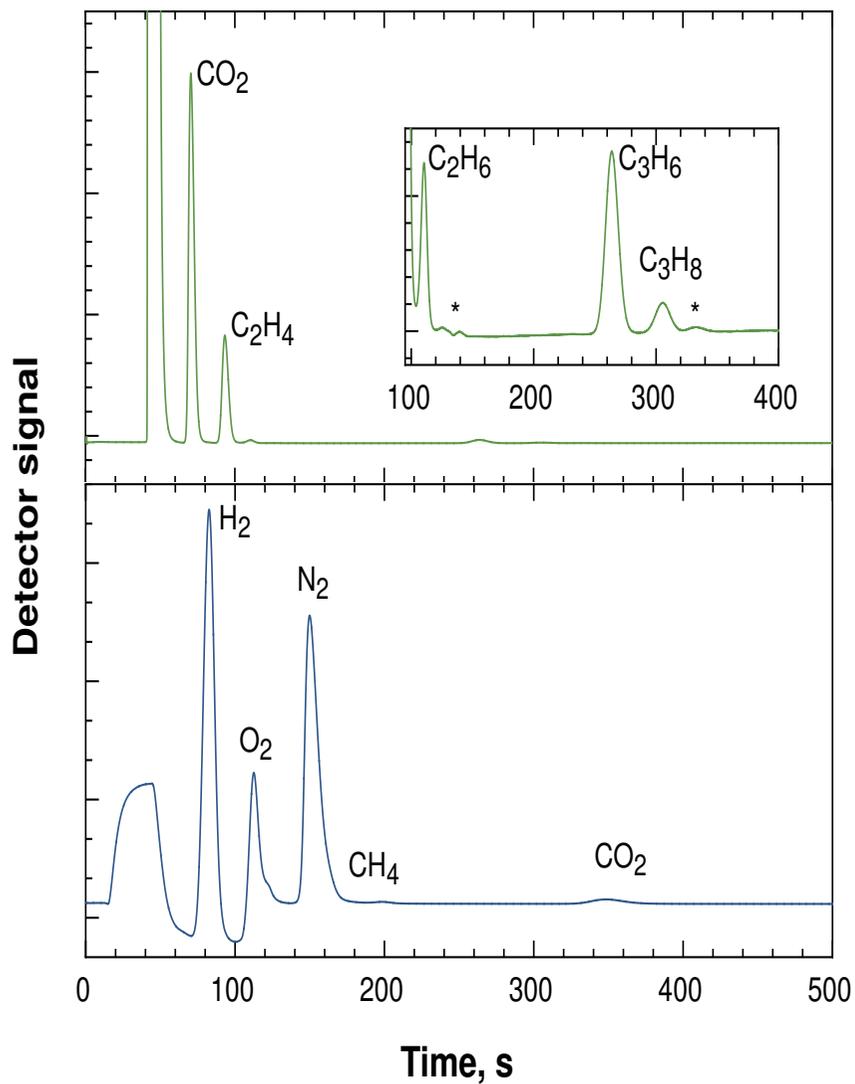
после



Тепловой разгон НИА



Газовыделение при ТР НИА



Стандарты в области ЛИА и ЛИАБ

ГОСТ Р МЭК 62660

АККУМУЛЯТОРЫ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДОРОЖНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ
Часть 1: Испытания по определению рабочих характеристик
Часть 2: Испытания на надежность и эксплуатацию с нарушением режимов
Часть 3: Требования безопасности

UN ECE R100 Rev2

NMC ?
LTO ?
Натрий-ионные аккумуляторы ?
Твердотельные аккумуляторы ?
Гибриды с ПОМТЭ ?

ГОСТ Р МЭК 62133-2-2020

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПОРТАТИВНЫХ ГЕРМЕТИЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ И БАТАРЕЙ ИЗ НИХ ПРИ ПОРТАТИВНОМ ПРИМЕНЕНИИ
(Часть 2: Системы на основе лития)

ГОСТ Р 59846— 2021

АККУМУЛЯТОРЫ И АККУМУЛЯТОРНЫЕ БАТАРЕИ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ ЖЕЛЕЗОФОСФАТНЫЕ

ГОСТ Р 59196— 2020 (ИСО 17546:2016)

БАТАРЕИ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ ДЛЯ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

ГОСТ РВ 6140-003-2015

Авиация ?
БАС ?
Стационарные СНЭ ?

ГОСТ Р МЭК 62281-2007

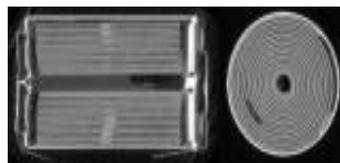
БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВАНИИ ПЕРВИЧНЫХ ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И БАТАРЕЙ, ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ И АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

UN Recommendations
on the TRANSPORT OF
DANGEROUS GOODS
Section 38.3

Подходы к построению стандартов

Унификация?

- Сегодня унифицированы лишь цилиндрические аккумуляторы
- Существует несколько псевдостандартов (например, “аккумулятор VDA формата” или “VDA-модуль”)
- Разработка параметрических и типоразмерных рядов – за и против
- Разработка унифицированных технологических процессов, включая процессы контроля - например, рентгеновский контроль “начинки” аккумуляторов
- Ограничение целесообразным минимумом номенклатуры разрешаемых к применению изделий и материалов. Пример - запрет на NMC в общественном транспорте в Китае



Опережающая стандартизация?

- Повышенные по отношению к уже достигнутому на практике уровню норм и требований к на основе прогнозов - как не загнать самих себя в угол? Каких требований должны коснуться стандарты: назначения? надежности? экономичности? экономичности?
- Комплексная стандартизация - разработка стандартов не только для аккумуляторов и АБ, но и для производственных процессов (в первую очередь - промежуточный и окончательный контроль), а также к материалам
- Разработка и введение ступенчатых стандартов

Стандарты и сертификация

Cell Specification		Parameters
Dimension(T*W*H)	w/o terminal	22.8mm*220.6mm*105.4mm
	w/it terminal	22.8mm*220.6mm*107.4mm
Min. Capacity @25°C	1C/0.3C	72Ah/75Ah
Nominal Voltage @25°C	1C	3.72V
Working voltage		2.8V-4.35V
ACR @25°C, 1kHz		0.55±0.05mohm
DCR @25°C, 2C DC 10s, 50% SOC, BOL		0.95±0.10mohm
Weight		1.22±0.05kg
Max. Pulse Charge Current @10s, 50% SOC, 25°C		8C
Max. Pulse Discharge Current @10s, 50% SOC, 25°C		8C
Max. Continuous Charge Current @25°C		1.6C
Max. Continuous Discharge Current @25°C		3.5C
Energy Density – Weight @25°C, 1C		220Wh/kg
Energy Density – Volume @25°C, 1C		505Wh/L
Cycle Life @25°C, 1C/1C, 10%-95% SOC		≥4000cycles @80% SOH
Cycle Life @25°C, Step Charge, WLTC Discharge, 10%-95% SOC		≥4000cycles @80% SOH
Operating Temperatures		-30°C~55°C
Storage Temperatures		-40°C~60°C

Даже при наличии существующих стандартов для пользователя зачастую сложно ориентироваться в спецификациях, т.к. элементы не сертифицированы

Type	Cylindrical
Model	IFR18650-09K
Rate Capacity	Typical: 1000mAh in std charging/discharging Minimum: 950mAh
Nominal Voltage	1.8 V
Internal Resistance	<24mΩ
Weight	<39g
Standard Charging	2.40V, 1CmA(1000mA), 10mA cutoff (23°C) (Constant Current, Constant Voltage)
Quick Charging	2.40V, 10CmA(10000mA), 10mA cutoff (23°C) (Constant Current, Constant Voltage)
Charging Voltage	2.40V±0.05V
Standard Discharging	1CmA(1000mA), 23°C (Constant Current)
Quick Discharging	5CmA(5000mA), 23°C (Constant Current)
STD Discharge Cutoff Voltage	1.10V±0.10V. Based on the discharge C-rate, can be lowered to 1.00±0.10V.
Temperature and Humidity Range	0~45°C, 45~85%RH (in Std. Charging) 10~45°C, 45~85%RH (in Quick Charging) -20~60°C, 45~85%RH (in Std. Discharging)
Storage Temperature and Humidity Range	-20~35°C, 45~85%RH (within 1 Year) -20~40°C, 45~85%RH (within 6 Month) -20~45°C, 45~85%RH (within 1 Month) -20~50°C, 45~85%RH (within 1 Week)
Cycle Life-1 (Single cell)	5C Charging, 5C Discharging Cycle Life >10000cycle (80%)
Cycle Life-2 (Single cell)	12.5C Charging, 5C Discharging Cycle Life >2000cycle (80%)
Warranty	Limited warranty up to 3 years
Energy Density	Gravimetric: 48.5 Wh/kg Volumetric: 113.0 Wh/l

Не менее важно выстраивать инфраструктуру для сертификации по новым и опережающим стандартам

电池尺寸 Typical dimension (W*H*T)	宽度(Width): 173.9±0.8mm 高度(Height): 207.2±0.8mm 厚度(Thickness): 71.7±0.8mm	300±20Kgf 压力下, 新鲜电池 (详见本技术协议第 8 条) Thickness with compression force (300±20 Kgf), Height with Terminal, BOL(Reference to item 8)
静置 SOC Rest SOC	≥5%	无负载或充电时的 SOC 区间 SOC interval without load or charging
应用海拔 Altitude	≤2000m	N.A.
可充放电次数 Cycle performance	≥6000Cycles	25±2°C 初始夹紧力 300Kgf, 标准充放 电测试 25±2°C, cycle test by the standard charge and discharge method under 300±20Kgf preload
循环衰减 Cycle fading	≤5%	25±2°C 初始夹紧力 300Kgf, 标准充放 电测试循环 180 圈 25±2°C, cycle test by the standard charge and discharge method under 300±20Kgf preload for 180 cycles

Работы, выполняемые ФИЦ ХФ, в данном направлении

- Анализ существующих стандартов, разработка методологии, программ и методик испытаний для создания стандартов в области безопасности ЛИА и ЛИА (в рамках дорожной карты, финансирование 40 млн. в 2024 году + поставка давальческого оборудования по нашему запросу, заказчик – АО Металион; бюджет до 2030 года обсуждается)
- Исследования механизмов теплового разгона НИА (грант РФФИ, заканчивается в 2024 году, 7 млн. руб./год)
- Анализ безопасности твердотельных литиевых аккумуляторов и термических свойств материалов для них (заказчик – МФТИ, Физтех, финансирование \approx 3 млн. руб./год до 2027 года)
- Небольшие договоры на испытания ЛИА (заказчики - СмартБеттреиз, ФГУП НАМИ, Департамент транспорта г. Москвы и др.)

Спасибо за внимание!

Выражаю благодарность лаборатории взрывных процессов в конденсированных средах (П.В.Комиссаров, С.С. Басакина) и лаборатории химических источников тока, и в особенности тем, кто борется за наше безопасное будущее

