

УДК 621.355

**ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ ДЕГРАДАЦИИ
ОТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА****В. В. Галкин, Е. В. Ланина, Н. В. Шельдешов¹***ОАО «Сатурн», Краснодар, Россия*¹*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*E-mail: ikc@zit.kuban.ru

Поступила в редакцию 26.06.13 г.

Проведено изучение внутреннего сопротивления литий-ионного аккумулятора, разработанного и изготовленного ОАО «Сатурн», как исходного, так и после длительного циклического ресурса методами импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса. Показано, что чем выше гексагональная упорядоченность материала и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление аккумулятора как исходного, так и ресурсного. Обнаружено также, что чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, положительный электрод, структурные параметры, импульсная хронопотенциометрия, электрохимический импеданс.

The study of the internal resistance of the lithium-ion battery designed and manufactured by JSC «Saturn» as the original, and after a long cycle life by pulse chronopotentiometry and electrochemical impedance was carried out. It is shown that the higher the hexagonal ordering of the material and the closer the degree of cation mixing to the optimal value, the less polarization resistance of the battery as original, and after a long cycle life. It was found that the less the original polarization resistance of the battery, the more its cyclic life.

Key words: lithium-ion battery, positive electrode, structural parameters, pulse chronopotentiometry, electrochemical impedance.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач при разработке литий-ионного аккумулятора является выявление аккумуляторов с потенциально низким циклическим ресурсом. Снижение ресурса может происходить как вследствие уменьшения удельной энергии, так и увеличения внутреннего сопротивления в процессе циклирования. Эти нежелательные процессы могут возникать в результате изменений активных материалов электродов [1–3], приводящих к деградации аккумулятора.

Для изучения структуры и морфологии активного материала применимы структурные методы исследования, для исследования электрохимических характеристик аккумулятора в целом — неразрушающие электрохимические методы исследования. Среди структурных методов распространены методы физического анализа — рентгенофазовый, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия и многие другие [1, 2]. В качестве электрохимических методов исследования наиболее широко применяется гальваностатическое циклирование, циклическая вольтамперометрия, электрохимическая импедансометрия и хронопотенциометрия [1, 2]. Все эти методы используются для исследования литий-ионных аккумуляторов в области оптимальных эксплуатационных параметров (температура, глубина разряда, напряжение заряда, напря-

жение разряда, скорость), которые хорошо изучены и оценены.

Известно [3, 4], что основной вклад во внутреннее сопротивление литий-ионного аккумулятора вносит положительный электрод (катод). Влияние макроструктурных параметров (размер частиц, их удельная поверхность) и микроструктурных параметров (определяемых рентгенофазовым анализом) положительного электрода литий-ионного аккумулятора на длительность циклического ресурса изучено в меньшей степени. Обнаружено, что материалы положительного электрода с хорошо образованной слоистой структурой обладают меньшей скоростью деградации [5–8], однако эта зависимость исследована на малом (менее 150) числе циклов. Так, электрохимические характеристики (удельная ёмкость, разрядная характеристика) положительных электродов LiMO_2 (M—Mn, Fe, Co, Ni) типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (пространственная группа $R3m$) в значительной степени зависят от степени идеальности кристаллической решётки, т. е. от микроструктуры, о которой можно судить по параметрам, определённым рентгенофазовым анализом [5, 6].

Другой электрохимической характеристикой аккумулятора является внутреннее сопротивление и его изменение во время циклирования [2, 3]. В [3, 4] показано, что внутреннее сопротивление и его составляющие (R_{00} , R_{SEI} , R_{ct}), определённые методом импеданса, возрастают с увеличением

номера цикла. Однако информация о зависимости исходного внутреннего сопротивления аккумулятора от структурных характеристик положительного электрода, а также зависимость ресурса аккумулятора от исходного сопротивления в настоящее время отсутствует. Кроме того, применение для положительного электрода материала с идеальной кристаллической структурой ещё не может гарантировать наименьшего внутреннего сопротивления аккумулятора, так как невозможно исключить технологические особенности и сбои при его изготовлении.

Расширяющаяся сфера применения литий-ионных аккумуляторов, например, в космических аппаратах и авиации, где необходимы высокие удельные характеристики и длительный ресурс, требует более углублённого изучения влияния микроструктурных параметров катода на деградацию характеристик аккумулятора при его циклировании.

Поэтому целями данной работы являлись выявление зависимости внутреннего сопротивления литий-ионного аккумулятора, как исходного, так и после длительного циклического ресурса от структурных параметров положительного электрода, а также обоснование зависимости циклического ресурса аккумулятора от его внутреннего сопротивления и микроструктурных параметров положительного электрода.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения спектров импеданса аккумуляторов без нагрузки использовали потенциостат/гальваностат/анализатор частотного отклика PARSTAT 2273 в диапазоне частот 10 мГц ÷ 1 МГц и амплитуде переменного сигнала 5 мВ. Исследования хронопотенциометрических кривых аккумуляторов проводили с помощью импульса стабильного тока плотностью 0.005 А/см² длительностью 3–5 с в режиме разряда исследуемого аккумулятора при напряжении конца заряда ($U_{к.з}$) 3.8 В [10].

Для определения структурных параметров материалов применялся метод рентгенофазового анализа, который проводился в ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург (дифрактометр Дрон-3М), в ОАО «НЗХК», г. Новосибирск, в ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет» ООО «Два Тэта», г. Ростов-на-Дону (дифрактометр ARL XTRA, фирма Thermo Scientific).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования электрохимическими методами были использованы призматические литий-

ионные аккумуляторы, разработанные и изготовленные в ОАО «Сатурн». При изготовлении электрохимических групп аккумуляторов в качестве материала отрицательного электрода применялся графит, а материалом положительного электрода служил кобальтат лития LiCoO₂ (LCO) разных производителей (табл. 1, рис. 1). В качестве электролита использовался 1М LiPF₆ в смеси растворителей EC:DMC. Таким образом, исследованиям были подвергнуты конструктивно идентичные аккумуляторы, отличающиеся только материалом положительного электрода. Дополнительно были исследованы электрохимические группы электродов аккумулятора после прохождения циклического ресурса, материалом положительного электрода которого служил образец 1 кобальтата лития.

Определение размера частиц и исследование с помощью растровой электронной микроскопии образцов материалов 1, 2 и 4 были проведены в ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, образца 3 — в НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» — Центре коллективного пользования, г. Краснодар. Определение удельной поверхности проводилось на оборудовании ОАО «Сатурн» по методу БЭТ. Данные по характеристикам материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики кобальтата лития разных образцов материалов

Образец LCO	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г
1	8.7	0.23
2	4.9	0.83
3	4; 15	0.33
4	9.3	0.25

Измерение хронопотенциометрических кривых и годографов импеданса проводили как на аккумуляторах свежизготовленных, так и прошедших циклический ресурс (от 200 до 1000 циклов). Циклическому ресурсу были подвергнуты аккумуляторы типа 1, 2 и 4. Критерием окончания ресурсных испытаний служило снижение ёмкости более чем на 35% от начальной ёмкости. Аккумулятор типа 3 был исследован после длительного хранения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди аккумуляторов, подвергнутых ресурсным испытаниям, можно выделить аккумулятор типа 1, циклический ресурс которого меньше по сравнению с аккумуляторами типа 2 и 4 (табл. 2).

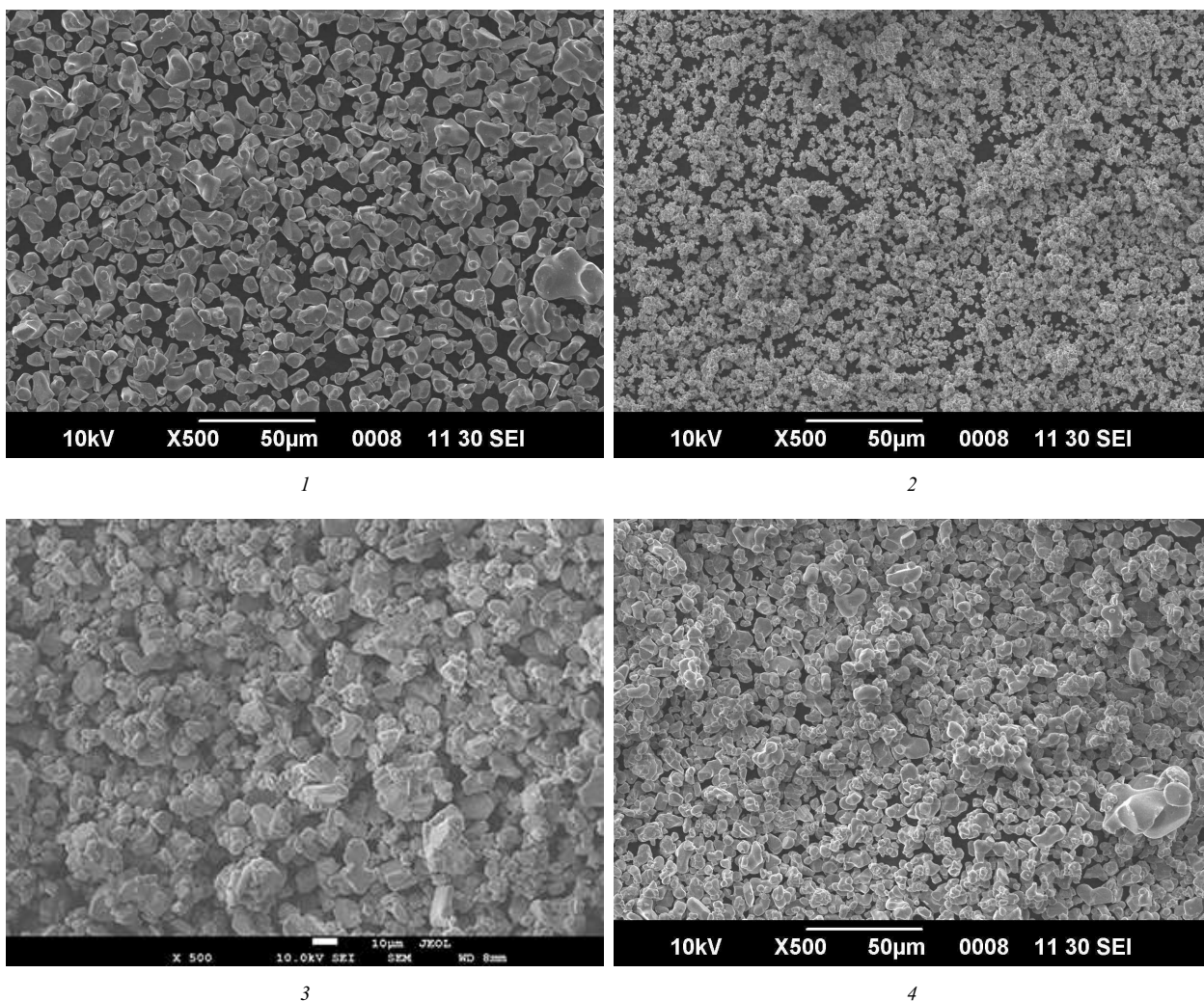


Рис. 1. Микрофотографии образцов LCO

Таблица 2

Данные по объектам испытаний, подвергнутых ресурсным испытаниям

Характеристики	Тип аккумулятора		
	1	2	4
До циклического ресурса			
$C_{2.7В}$, А·ч	63.12	66.29	58.45
$W_{2.7В}$, Вт·ч	228.2	243.8	210.8
$U_{срел.}$, В	3.616	3.678	3.606
После циклического ресурса			
$C_{2.7В}$, А·ч	40.71	55.27	37.32
$W_{2.7В}$, Вт·ч	135.1	203.6	129.6
$U_{срел.}$, В	3.318	3.640	3.473
Ресурс, цикл	214	940*	910
Остаточная ёмкость, %	64.5	83.4	63.8
Остаточная энергия, %	59.2	83.5	61.5

*Циклический ресурс продолжается.

Для объяснения причин такой низкой ресурсоспособности аккумулятора был применён метод импульсной хронопотенциометрии.

Анализ данных, полученных методом хронопотенциометрии, осуществлялся графоаналитическим способом с применением линейной аппроксимации. На хронопотенциометрической кривой находили линейный участок *cd*, а затем аппроксимировали его уравнением прямой, используя метод наименьших квадратов. Экстраполяцией этой прямой на вертикальную прямую *ef*, соответствующую моменту включения импульса тока, находили скачок напряжения, соответствующий поляризационному перенапряжению (рис. 2, *a*).

Эту же величину можно найти и с помощью рис. 2, *б* по разнице хронопотенциометрической кривой и прямой, проведённой через участок *cd*. Использование в этом расчёте аппроксимации линейного участка *cd* уравнением прямой позволяет исключить вклад разряда аккумулятора в процессе измерения хронопотенциограммы в поляризационное перенапряжение.

Омический скачок в момент включения импульсного тока $\Delta U_{\text{ом}}$ определялся по разнице значений всего скачка напряжения и поляризационного перенапряжения.

По формулам (1) и (2) рассчитывали составляющие внутреннего сопротивления аккумулятора — омическое сопротивление в момент включения импульса тока и поляризационное сопротивление при данной силе тока:

$$R_{\text{ом}} = \frac{\Delta U_{\text{ом}}}{I_{\text{имп}}}, \quad (1)$$

$$R_{\text{пол}} = \frac{\Delta U_{\text{пол}}}{I_{\text{имп}}}, \quad (2)$$

где $R_{\text{ом}}$ и $R_{\text{пол}}$ — омическое и поляризационное сопротивления, $I_{\text{имп}}$ — сила тока импульса.

Омическое сопротивление включает в себя контактное сопротивление, сопротивление тоководов, активных масс и электролита в момент включения импульса тока. Поляризационное сопротивление характеризует процессы, связанные с появлением концентрационных изменений на границе электрод — раствор.

Расчёт составляющих внутреннего сопротивления проводился для всех типов аккумуляторов. Для аккумуляторов типа 1 и 2 внутренние сопротивления были рассчитаны как до, так и после ресурсных испытаний, тогда как для аккумулятора типа 4 были получены только данные после ресурсных испытаний.

Следует отметить, что аккумулятор типа 1, имеющий anomalно низкий циклический ресурс

по сравнению с другими аккумуляторами, имеет наибольшее значение поляризационного сопротивления как до, так и после ресурсных испытаний. Тогда как для аккумулятора типа 2, имеющего наибольший циклический ресурс (940 циклов), исходное сопротивление примерно в пять раз меньше, чем у аккумулятора типа 1. В отличие от поляризационного сопротивления омическое сопротивление аккумуляторов практически не зависит от их циклического ресурса (табл. 3).

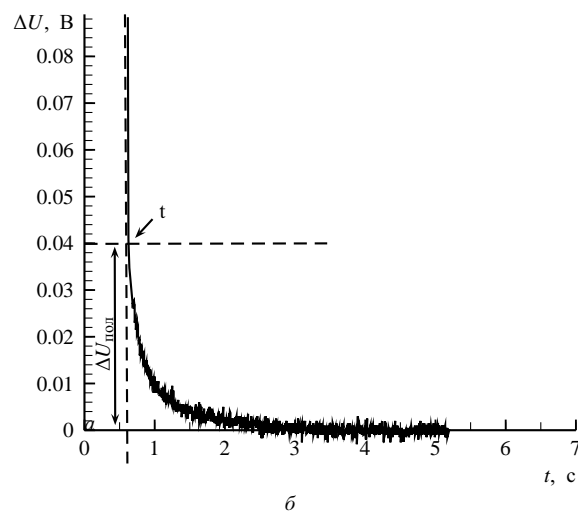
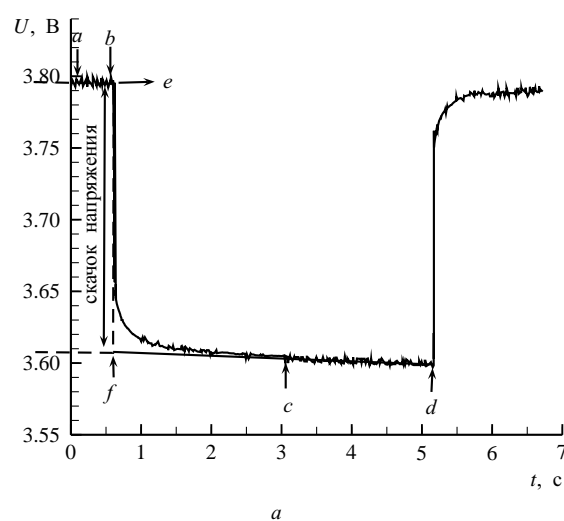


Рис. 2. Типичный вид хронопотенциометрической кривой (*a*) для исследуемого аккумулятора (тип 1) при напряжении конца заряда 3.8 В и плотности импульсного тока 0.005 А/см² и определение поляризационного перенапряжения (*б*)

В дополнение к хронопотенциометрическому исследованию был использован метод электрохимического импеданса. На рис. 3 представлен вид типичного спектра импеданса для исследуемых аккумуляторов, измеренного в отсутствие постоянного тока.

Таблица 3

Сопротивления аккумуляторов, определённые методом хронопотенциометрии

Характеристики	Тип аккумулятора					
	1		2		3	4
	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный*
N , циклов	0	214	0	940	0	910
$R_{\text{внут}}$, мОм	4.59	7.74	3.89	3.76	4.16	6.90
$R_{\text{ом}}$, мОм	3.54	2.43	3.66	3.56	3.67	4.40
$R_{\text{пол}}$, мОм	1.05	5.31	0.22	0.33	0.49	2.50

*Измерения проводились после окончания циклического ресурса с последующим хранением.

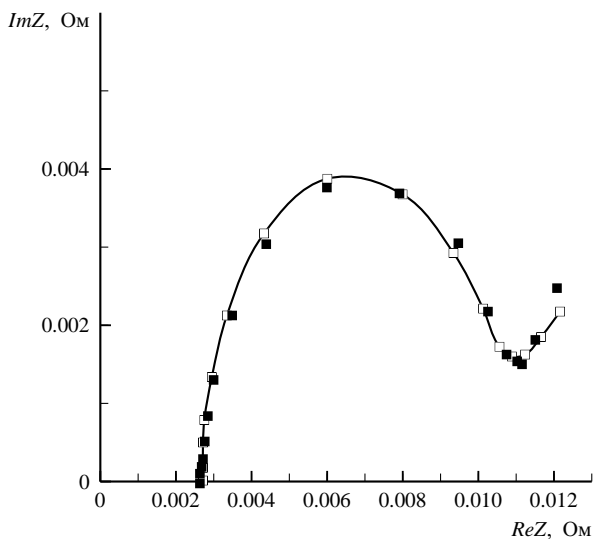


Рис. 3. Типичный спектр импеданса аккумулятора (тип 1): ■ – экспериментальные точки, □ – расчётная линия

Известно, что для литий-ионного аккумулятора спектр импеданса имеет вид двух чётко разделяющихся полуокружностей и наклонной линии под углом 45° [3, 4]. Принято считать, что первый полуокруг в области высоких и средних частот характеризует процесс переноса иона лития через поверхностную плёнку, второй полуокруг в области средних и низких частот – процесс переноса заря-

да, а наклонная линия в области низких частот характеризует процесс диффузии [3, 4]. Однако спектры импеданса исследуемых аккумуляторов содержат только одну полуокружность, вероятно, из-за того, что на высоких частотах вносит вклад индуктивность, возникающая из-за особенностей конструкции аккумуляторов. Поэтому для аппроксимации спектров импеданса применялась упрощённая эквивалентная схема и уравнение (3) [11]:

$$Z = R_{\text{ом}} + \frac{1}{j\omega C_{\text{дэс}} + \frac{1}{R_{\text{пол}} + (1-j)\frac{W}{\sqrt{\omega}}}}, \quad (3)$$

где $R_{\text{ом}}$ и $R_{\text{пол}}$ – омическое и поляризационное сопротивление, $C_{\text{дэс}}$ – ёмкость двойного электрического слоя, W – импеданс Варбурга (рис. 4).

Из табл. 4 видно, что сопротивления аккумуляторов, полученные разными методами, имеют сопоставимые значения.

Для определения вклада положительного и отрицательного электродов во внутреннее сопротивление аккумулятора была проведена разборка ресурсного аккумулятора типа 1 и собраны три электрохимические группы электродов (катод–анод–катод) с литиевым электродом сравнения в мягком

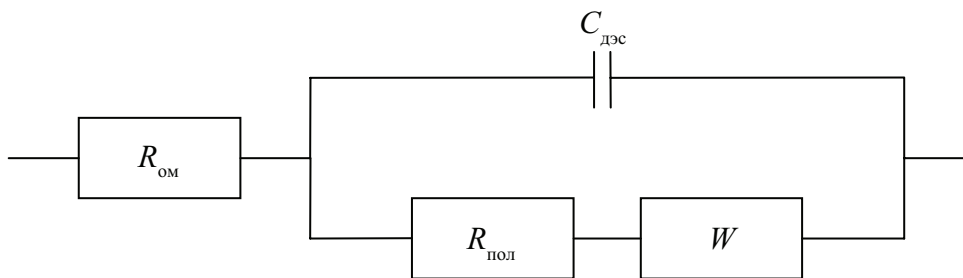


Рис. 4. Эквивалентная схема

Сопротивления аккумуляторов, измеренные методами импеданса и хронопотенциометрии, мОм

Характеристики	Тип аккумулятора		
	1	3	4
	Ресурсный	Исходный*	Ресурсный**
Метод хронопотенциометрии ($U_{к. з.} = 3.8 \text{ В}$, $i = 0.005 \text{ А/см}^2$)			
$R_{внут}$	7.74	3.55	6.90
$R_{ом}$	2.43	2.22	4.40
$R_{пол}$	5.31	1.33	2.50
Методом электрохимического импеданса ($U_{к. з.} = 3.8 \text{ В}$)			
$R_{внут}$	10.22	3.41	6.41
$R_{ом}$	2.70	2.10	4.06
$R_{пол}$	7.51	1.30	2.36

*Измерения проводились после хранения; **Измерения проводились после окончания циклического ресурса с последующим хранением.

корпусе². Эти электрохимические группы были исследованы методами электрохимического импеданса и хронопотенциометрии.

Как видно из рис. 5, различия по напряжению хронопотенциометрических кривых для аккумулятора и электрохимической группы не превышают 0.03 В. Это означает, что характеристики группы близки к характеристикам аккумулятора в пересчёте на одну группу.

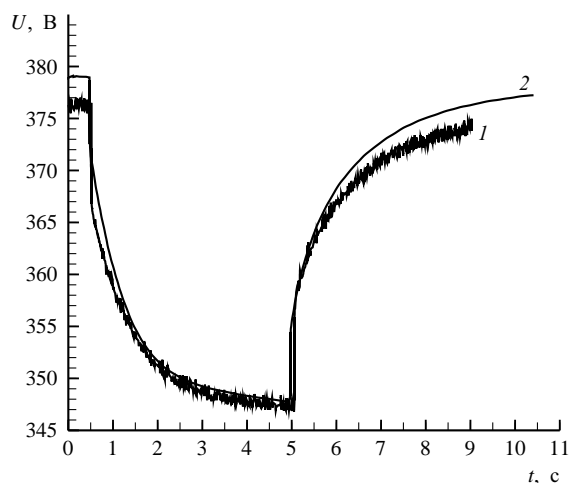


Рис. 5. Хронопотенциометрические кривые аккумулятора типа 1(I) и электрохимической группы (2)

Частотные спектры импеданса и хронопотенциометрические кривые электрохимических групп были обработаны тем же способом, что и для аккумулятора (табл. 5). Все значения сопротивлений

были пересчитаны на сопротивление аккумулятора по формуле (4) и усреднены для трёх групп:

$$R_{акк} = \frac{R_{эл.гр}}{N}, \quad (4)$$

где N — количество электрохимических групп в аккумуляторе.

Из данных, приведённых в табл. 5, видно, что основной вклад в сопротивление группы вносит катод, тогда как сопротивление анода на 1.5–2 порядка меньше. Это означает, что с достаточно высокой точностью результаты измерения характеристик аккумуляторов методом хронопотенциометрии и импедансметрии в данной работе определяются характеристиками катодов.

Результаты исследования аккумуляторов методом импульсной хронопотенциометрии позволяют оценить локализацию в электрохимической группе аккумулятора той области, в которой происходят концентрационные изменения, приводящие к появлению переходного процесса на хронопотенциограмме после включения импульса тока.

Процесс нарастания поляризационного напряжения после включения импульса тока происходит в течение одной (см. рис. 2, б) или нескольких первых секунд (см. рис. 5). Учитывая, что процесс нарастания $U_{пол}$ хорошо описывается экспоненциальной функцией, обозначим постоянной времени τ такое время, за которое поляризационное напряжение достигает значения, равного $U_{пол}(1 - e^{-1})$. Предположим, что процесс нарастания поляризационного напряжения контролируется диффузией ионов

²Разработка и изготовление конструкции электрохимической группы в мягком корпусе осуществлялась С. И. Щеколдиным, Е. А. Павленко, А. Н. Петровым.

Таблица 5

Сопротивления электрохимических групп, измеренные методами импеданса и хронопотенциометрии, мОм

	Электрохимическая группа	Катод	Анод
Метод хронопотенциометрии ($U_{к. з.} = 3.8 \text{ В}, i = 0.004 \text{ А/см}^2$)			
$R_{\text{внут}}$	11.48	10.60	0.74
$R_{\text{ом}}$	3.41	2.86	0.14
$R_{\text{пол}}$	8.06	7.74	0.59
Методом электрохимического импеданса ($U_{к. з.} = 3.8 \text{ В}$)			
$R_{\text{внут}}$	13.20	12.22	0.71
$R_{\text{ом}}$	3.09	2.66	0.41
$R_{\text{пол}}$	10.11	9.56	0.30

лития в некоторой области длиной L (характеристическая диффузионная длина). Тогда постоянная времени τ , коэффициент диффузии ионов лития D_{Li^+} и длина L области, в которой происходят концентрационные изменения, связаны уравнением (5):

$$L = \sqrt{D_{\text{Li}^+} \tau}. \quad (5)$$

Используя литературные данные (табл. 6), можно оценить диффузионную длину и постоянную времени процесса формирования поляризационного напряжения (табл. 7).

Диффузионная длина в фазе LCO (0.21–0.31 мкм) меньше размера гранул (4.9–9.3 мкм) кобальтата лития, использованного при изготовлении аккумуляторов (см. табл. 7). Диффузионная длина в фазе раствора (21–31 мкм), находящегося в порах сепаратора (см. табл. 7), также меньше толщины сепаратора (40 мкм). Это позволяет сделать вывод, что процесс нарастания поляризационного напряжения может определяться процессами, происходящими как в электролите, так и в тонком поверхностном слое активного материала.

Известное значение толщины плёнки на поверхности активного материала LCO (см. табл. 7) [12] позволяет оценить постоянную времени τ диффузионного процесса в плёнке. Расчёт показывает, что время установления концентрационного профиля в этой плёнке (1.5 мс) на 3 порядка меньше, чем постоянная времени, определяемая в эксперименте. Это означает, что плёнка на поверхности активного материала LCO не является областью, в которой происходят концентрационные изменения, приводящие к появлению переходного процесса на хронопотенциограмме после включения импульса тока.

Так как исследованные в данной работе аккумуляторы имеют разное поляризационное сопро-

тивление и разную ресурсоспособность, была исследована взаимосвязь между этими характеристиками аккумуляторов и структурными параметрами разных образцов кобальтата лития.

Сопоставление табл. 1 и 3 показывает, что макроструктурные характеристики — размер частиц кобальтата лития и удельная поверхность — не влияют на поляризационное сопротивление и ресурс аккумулятора. Для того чтобы установить, влияют ли микроструктурные параметры на характеристики аккумуляторов, был проведён рентгенофазовый анализ 1, 2 и 4 исходных образцов материалов в ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, ОАО «НЗХК», г. Новосибирск и образца 3 в ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет» ООО «Два Тэта», г. Ростов-на-Дону.

По данным рентгенофазового анализа, выявлены различия в кристаллической структуре образца кобальтата лития 1 и его несоответствие эталону LiCoO_2 . При этом образцы кобальтата лития 2, 3 и 4 наиболее соответствуют эталону LiCoO_2 .

Используя данные рентгенофазового анализа, предоставленные ИХТТ УрО РАН и ООО «Два Тэта», было рассчитано отношение интенсивностей I_{003}/I_{104} и R -фактор. Отношение интенсивностей I_{003}/I_{104} указывает на степень катионного смешения, и его оптимальным значением должно быть 1.2 [7, 8]. Также не следует исключать, что на отношение интенсивностей может влиять текстура порошка [14]. Для всех образцов LCO отношение I_{003}/I_{104} имеет значение больше, чем 1.2 (табл. 8). Следует отметить, что образец материала 1 имеет отношение, значительно превышающее оптимальное. Кроме того, R -фактор считается показателем гексагональной упорядоченности и чем меньше его значение, тем выше гексагональная упорядоченность [6–8].

Таблица 6

Коэффициенты диффузии ионов лития в областях электрохимической группы литий-ионного аккумулятора и толщина [12, 13]

Параметры	Значения
Коэффициент диффузии ионов лития D_{Li^+} , см ² /с	
в грануле LCO	≈10 ⁻⁹
в растворе электролита 1M LiPF ₆ , EC:DMC	≈10 ⁻⁵
в плёнке на поверхности активного материала LCO	1×10 ⁻⁹
Толщина плёнки на поверхности активного материала LCO, нм	40

Таблица 7

Результаты расчёта характеристической диффузионной длины области в аккумуляторе, в которой происходят концентрационные изменения

Характеристики	Тип аккумулятора					
	1		2		4	
	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный
N , циклов	0	214	0	940	0	910
τ , с	0.56	0.78	0.65	0.66	0.98	0.43
L в фазе LCO, мкм	0.24	0.28	0.25	0.26	0.31	0.21
L в фазе электролита, мкм	24	28	25	26	31	21

Таблица 8

Данные рентгенофазового анализа образцов кобальтата лития

Характеристики	Тип аккумулятора					
	2	3	1	2	4	1
	Исходный	Исходный	Исходный	Ресурсный	Ресурсный	Ресурсный
N , циклов	0	0	0	940	910	214
I_{003}/I_{104}	1.2	2.2	5.3	1.2	1.7	5.3
R -фактор	0.76	0.64	1.38	0.76	0.71	1.38

Анализ зависимостей между результатами рентгенофазового анализа и поляризационным сопротивлением и ресурсоспособностью аккумуляторов (рис. 6) показывает, что аккумуляторы, изготовленные с применением кобальтата лития с близкими к оптимальным значениями I_{003}/I_{104} и R -фактора, имеют меньшее поляризационное сопротивление (см. рис. 6, $a-z$) и больший циклический ресурс (см. рис. 6, d).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что поляризационное сопротивление как исходных, так и ресурсных литий-ионных

аккумуляторов зависит от структурных параметров кобальтата лития, определённых методом рентгенофазового анализа. При этом, чем выше гексагональная упорядоченность материала и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление аккумулятора. Обнаружено также, что чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс. Использование этой зависимости позволяет на начальной стадии испытаний выявить аккумуляторы с потенциально низким ресурсом, а поляризационное сопротивление использовать как параметр диагностики ресурсоспособности аккумулятора. Для

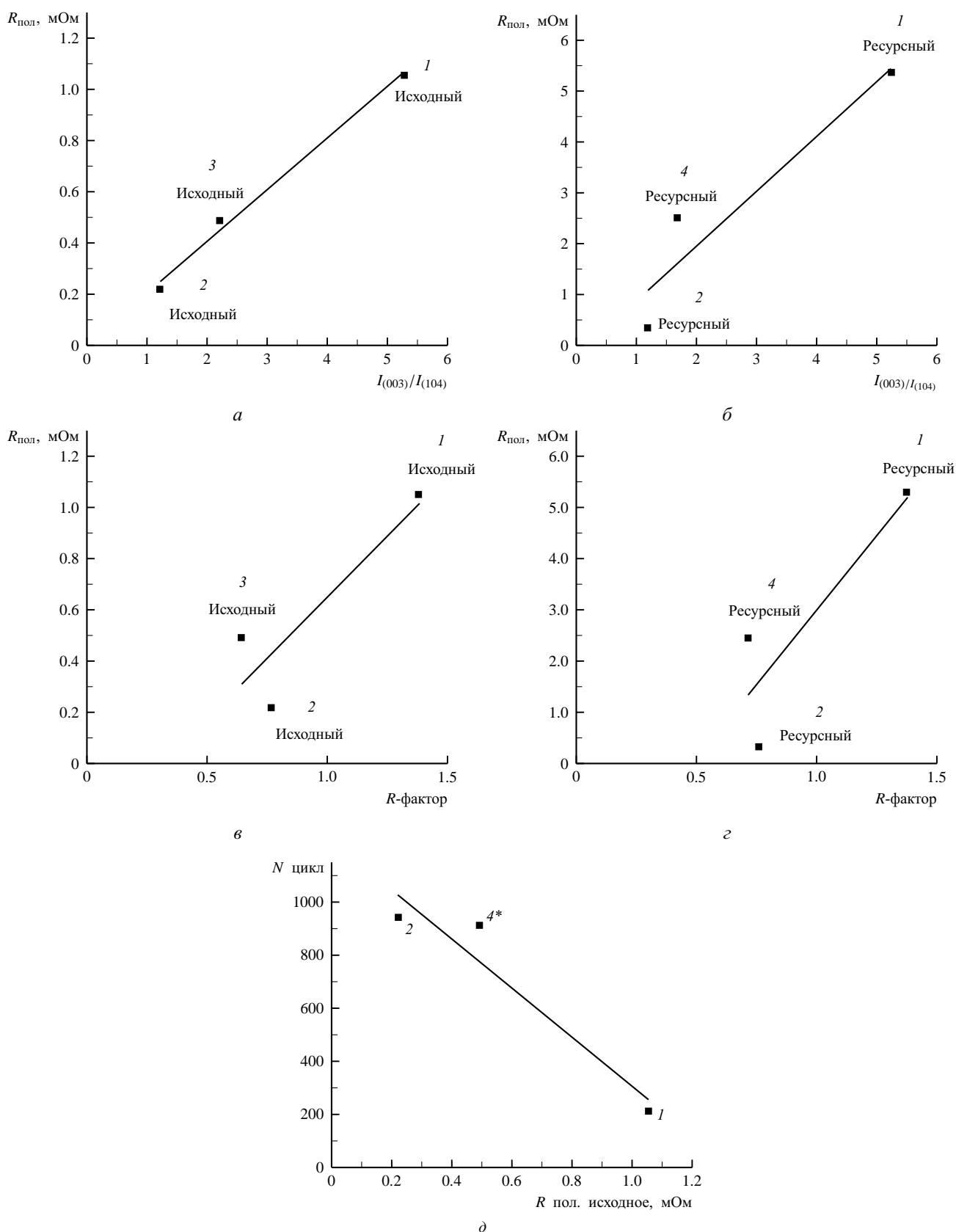


Рис. 6. Зависимость поляризационного сопротивления аккумулятора от соотношения интенсивностей и R -фактора для исходных (а, в) и ресурсных (б, г) аккумуляторов и зависимость количества циклов от исходного поляризационного сопротивления (д). * — исходное поляризационное сопротивление аккумулятора типа 4 принято равным исходному поляризационному сопротивлению аккумулятора типа 3 поскольку применённые в них образцы кобальтата лития близки по макро- и микроструктурным параметрам

увеличения ресурса литий-ионных аккумуляторов необходимо в технические условия для кобальтата лития включать требования максимального соответствия параметров I_{003}/I_{104} и R -фактора оптимальным значениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: Платина, 2002.
2. Walter A. van S., Scrosati B. Advances in lithium-ion batteries. N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2002.
3. Zhou J. Lithium metal microreference electrodes and their applications to Li-ion batteries. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2007.
4. Zhang Y., Wang C.-Y. // J. Electrochem. Soc. 2009. Vol. 156. P. 527–535.
5. Резвов С. А., Мухин В. В., Рожков В. В., Кулова Т. Л., Скундин А. М. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы X Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2008. С. 168–170.
6. Fey T.-K. G., Wang Z.-F., Lu C.-Z., Prem Kumar T. // J. Power Sources. 2005. Vol. 146. P. 245–249.
7. Hu C.-Y., Guo J., Du Y., Xu H.-H., He Y.-H. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2011. Vol. 21. P. 114–2120.
8. Sulaiman M. A., Hasimah H., Azes N. I. A., Mat A., Sulaiman K. S. // Solid State Science and Technology. 2010. Vol. 18, № 1. P. 424–436.
9. Weijun G., Zechang S., Xuezhe W., Haifeng D. // J. Automotive Safety and Energy. 2011. Vol. 2. № 2. P. 145–149.
10. Сахно Е. В., Холодов Е. В., Шельдешиов Н. В. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XII Междунар. конф. Краснодар, 2012. С.198.
11. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.
12. Dees D., Gunen E., Abraham D., Jansen A., Prakash J. // J. of The Electrochemical Society 2008. Vol. 155, № 8. P. 603–613.
13. Park M., Zhang X., Chung M., Less G. B., Sastry A.-M. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 26.
14. Wang G. X., Zhong S., Bradhurst D. H., Dou S. X., Liu H. K. // J. Power Sources. 1998. Vol. 76. P. 141–146.