
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.319.4, 541.136/.136.88

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ
ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ ДЛЯ СИСТЕМ НАКОПЛЕНИЯ, ХРАНЕНИЯ
И ТРАНСПОРТИРОВКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

© 2025 г. Д. Ю. Кукушкин^{а,*}, В. В. Слепцов^а, Т. В. Ревенок^б, А. О. Дителева^а, Р. А. Цырков^а

^аМосковский авиационный институт,
Волоколамское ш., 4, Москва, 125993 Россия

^бМосковский государственный строительный университет,
Ярославское ш., 26, Москва, 123337 Россия

* e-mail: skyline34@nxt.ru

Поступила в редакцию 15.11.2024 г.

После доработки 16.12.2024 г.

Принята к публикации 02.03.2025 г.

В работе описаны методологические основы проектирования элементной базы для систем накопления, хранения и транспортировки электрической энергии, позволяющие превысить энергетические, эксплуатационные и электрические характеристики существующих систем. Представленные решения основаны на применении наноматериалов и тонкопленочной технологии для создания перспективных накопителей энергии. Приведены перспективные типы накопителей энергии, их конструкции и перспективные материалы.

Ключевые слова: системы накопления энергии, химический источник тока, сверхъёмкий конденсатор, ионистор, гибридный конденсатор, литий ионный аккумулятор, электродный материал, углеродная матрица, тонкопленочная технология, нанотехнологии

DOI: 10.31857/S0044185625020075, EDN: KQUGKF

ВВЕДЕНИЕ

Элементная база для систем накопления электрической энергии состоит из химических источников тока (ХИТ), сверхъёмких конденсаторов (ионисторов или СК) и гибридных конденсаторов (ГК). В ХИТ энергия накапливается за счет протекания электрохимического процесса, в СК она накапливается в двойном электрическом слое (ДЭС), в гибридных конденсаторах энергия накапливается за счет интеграции двух механизмов накопления электрической энергии. Наиболее широко применяемыми сегодня источниками тока являются ХИТ, которые изготавливаются по толстопленочной технологии (см. табл. 1) [1–2].

Из табл. 1 следует, что энергоёмкость существующих ХИТ в промышленном производстве

не растёт, а в последних разработках даже существенно снижается. Если рассмотреть перспективу развития ХИТ [3] (см. табл. 2.3), то видно, что удельная энергоёмкость бензина и лития (табл. 3) практически одинакова, а серийно выпускаемые сегодня ХИТ используют энергетический потенциал лития с малой степенью эффективности (табл. 2).

Поэтому цель данной работы – анализ причин низкой эффективности современных источников тока и разработка методологических основ проектирования и технологии производства элементной базы систем хранения, накопления и транспортировки электрической энергии. Актуальность работы определяется “Стратегией развития электронной промышленности Российской Федерации на период до 2030 года

Таблица 1. ХИТ, которые изготавливаются по толсто пленочной технологии

Система	Li_xC_6 и $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	Li_xC_6 и LiCoO_2	Li_xC_6 и $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	Li_xC_6 и LiMn_2O_4	Li_xC_6 и LiFePO_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
Коммерческая кодировка	G/NCA	G/LCO	G/NMC	G/LMO	G/LFP	LTO/NMC
Начало внедрения	1999	1991	2008	1996	1996	2008
Весовая энергия, Вт·ч/кг	80–260	120–200	140–220	90–150	60–130	50–100
Объемная энергия, Вт·ч/л	210–640	250–490	270–365	250–280	125–300	118–200
Весовая мощность, Вт·ч	1000–1900	600	500–4000	1000	1400–4000	750–1100

Таблица 2. Перспектива развития ХИТ

№	Реакция ионизации	E^0 , В	$Q_{\text{уд.}}^{\text{теор.}}$, А·ч/кг	Относит. цена за 1 А·ч
1	$\text{Li} - e = \text{Li}^+$	–3.04	3850	20
2	$\text{Mg} - 2e = \text{Mg}^{2+}$	–2.37	2100	1
3	$\text{Al} - 3e = \text{Li}^{3+}$	–1.66	2980	0.5
4	$\text{Cd} - 2e + 2\text{OH} = \text{Cd}(\text{OH})_2$	–0.81	440	20
5	$\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$	–0.76	830	1
6	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2e = \text{PbSO}_4$	–0.36	260	2

Таблица 3. Удельная энергоёмкость

№	Горючее	Стандартный электродный потенциал горючего, В	Стандартная удельная энергия горючего, МДж/кг (кВт·ч/кг)
1	H_2	1.23	119.0 (33.1)
2	Li	3.045	42.3 (11.8)
3	Al	2.72	29.16 (8.1)
4	Бензин	—	42.8 (12.0)

по разделу изделия пассивной электронной компонентной базы”, по направлению “Интеллектуальная энергетика”, в которой впервые в явной форме связана проблема развития энергетике РФ с электроникой.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Анализ работы ХИТ (см. рис. 1, 2) позволяет сделать вывод об основных факторах, определяющих их удельную энергоёмкость [3]:

1. Количество лития, участвующего в электрохимическом процессе.

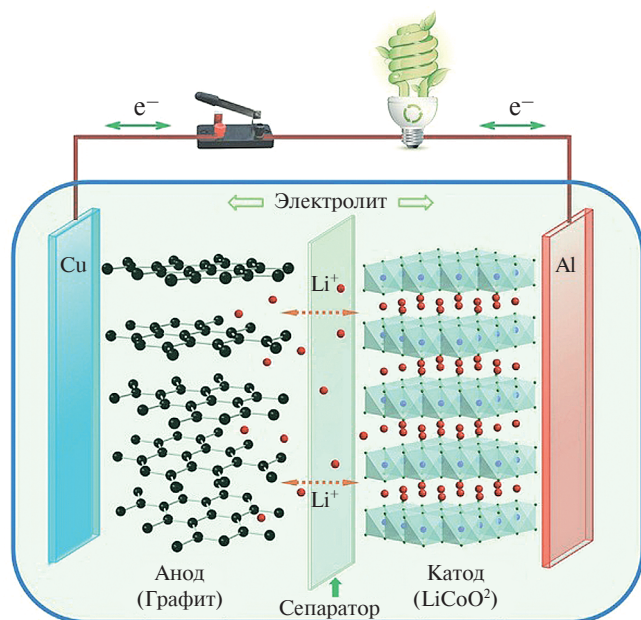
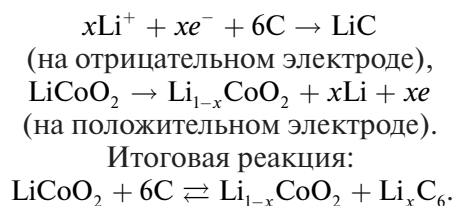


Рис. 1. Принципиальная схема работы ХИТ.

2. Потенциал внедрения лития в анод в процессе заряда и потенциал извлечения его из анода в процессе разряда.

3. Разность электрохимических потенциалов ДЭС анода и катода, которая в первую очередь определяется работой выхода электронов материалов, участвующих в электрохимическом процессе, и для неводных электролитов может достигать значения 4.5 В.

Принцип работы ЛИА с катодом на основе LiCoO_2 можно описать следующими химическими реакциями [4]:



Сочетание LiCoO_2 с углеродом дает разность потенциалов порядка 4 В, обуславливающую высокие величины рабочего напряжения и удельной энергоемкости ЛИА по сравнению с другими аккумуляторами.

Молекулярный вес LiCoO_2 — 81 у.е. Процент содержания Li — 6.7%. Теоретическая энергоемкость составляет 11.8 Вт·час/кг. При процентном содержании Li, равном 6.7%, теоретическая энергоемкость 1 килограмма LiCoO_2 составляет 790.6 Вт·час/кг.

Катод состоит из алюминиевой фольги, составляющей от него 4%, и катодной массы — 96%. Тогда теоретическая удельная энергоемкость катода составляет 759 Вт·час/кг. Полностью извлечь литий из керамики невозможно, в связи с деградацией ее структуры, но экспериментально установлено, что 75% лития можно извлечь без существенных изменений структуры. Тогда практическая энергоемкость катода на основе LiCO_2 равна 569.25 Вт·час/кг. Учитывая, что в катодную

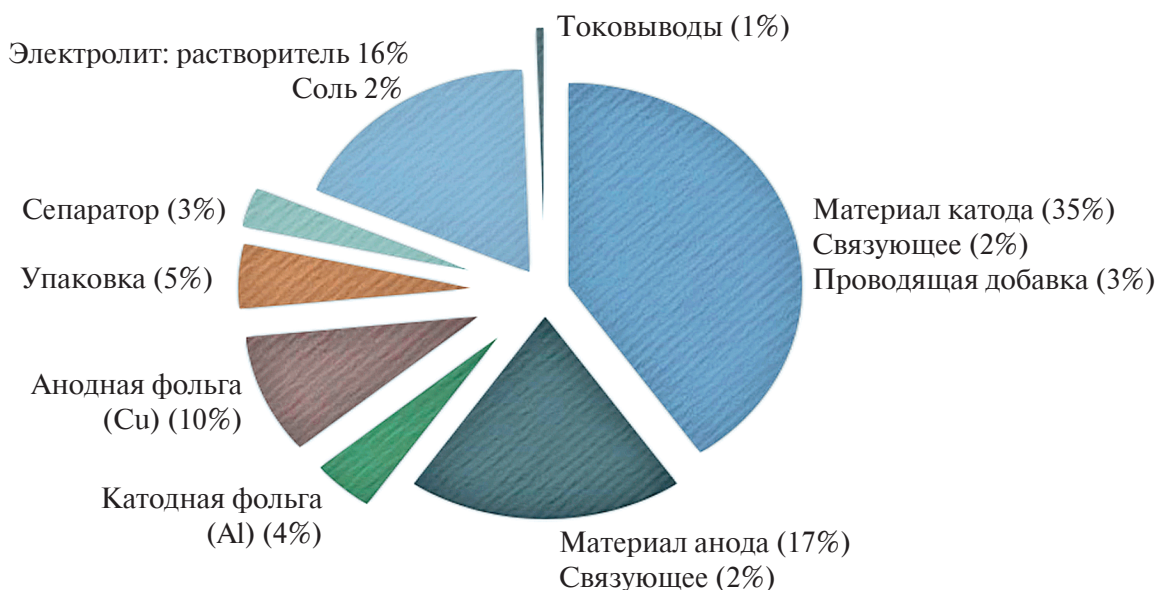


Рис. 2. Массовые доли элементов ХИТ.

Таблица 4. Экспериментальные результаты

№	Материал	Средний потенциал, В	Удельная емкость, мА·ч/г	Удельная энергия, Вт·ч/кг
1	LiCoO_2	3.8–3.9	140–145	546
2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	3.7–3.8	180–200	680–760
3	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	3.7–3.8	160–170	610–650
4	LiMn_2O_4	4.1	100–120	410–492
5	LiFePO_4	3.4–3.45	150–170	518–587

Таблица 5. Электрохимическая система с анодом на основе титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Материал	Потенциал внедрения лития, В	Потенциал извлечения лития, В	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$	Объемные изменения, %
Графит	0.07; 0.1; 0.19	0.1; 0.14; 0.23	$10^{-11} \dots 10^{-7}$	10
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.55	1.58	$10^{-12} \dots 10^{-11}$	0.2

массу до 4% добавляются склеивающие и проводящие добавки (см. рис. 2), это совпадает с экспериментальными результатами (табл. 4).

По толстопленочным технологиям серийно выпускаются ХИТ, в которых используются электродные материалы с небольшой поверхностью ($3 \text{ м}^2/\text{г}$). В последнее время активно развивается электрохимическая система с анодом на основе титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (см. табл. 5) [5–7]. Анод (см. рис. 3) выполнен в виде нанокристаллической структуры, имеющей площадь поверхности около $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Как показала практика, увеличение удельной поверхности анода позволила значительно увеличить скорость перезарядки, повысить уровень безопасной эксплуатации и расширить диапазон рабочих температур, в сравнении с литиевыми ХИТ с углеродным анодом. Среди основных преимуществ литий-титановых ХИТ следует выделить низкое внутреннее сопротивление, сверхбыструю зарядку, высокие

токи зарядки и разрядки (увеличилось число циклов заряд-разряд до 10^4). В связи с этими фактами, можно сделать вывод, что ХИТ, представленные в табл. 1, имеют стабильно работающий катод и количество циклов заряд-разряд можно увеличить за счет снижения деструкции анода. Этот вывод подтверждается также фактом снижения количества циклов при росте удельной энергоемкости ячеек за счет извлечения лития из анода более чем 75%. Существенным недостатком анода на основе титаната лития является высокий потенциал внедрения и извлечения лития в его структуру (см. табл. 5), что значительно снижает удельную энергоемкость ХИТ.

Проведенный анализ позволяет в первом приближении сформировать основные требования для проектирования ХИТ:

1. Удельная энергоемкость ХИТ определяется количеством химически активного материала, участвующего в электрохимическом процессе, и величиной электрического потенциала в электрохимической ячейке.

2. Удельная энергоемкость катода в данной конструкции определяет энергоемкость ячейки.

3. Анод обеспечивает накопление лития и в зависимости от потенциала извлечения лития корректирует удельную энергоемкость электрохимической ячейки.

4. Для увеличения количества химически активного материала можно создавать сложные катоды с добавками других химически активных материалов. Однако принципиального роста удельной энергоемкости в этом случае получить не удастся (см. табл. 1).

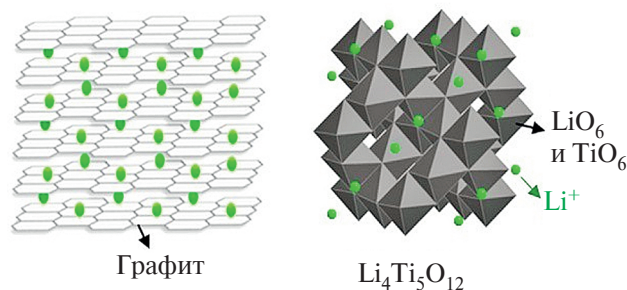


Рис. 3. Анодные материалы на основе графита и титаната лития.

На рис. 4 представлена дорожная карта развития накопителей энергии, разбитая по поколениям. Из нее видно, что перспективный анод поколения 3 (рис. 5) уже может рассматриваться как анод гибридного конденсатора. Матрица на основе углерода может иметь поверхность более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, что обеспечивает накопление энергии в ДЭС, а наночастицы кремния накапливают энергию за счет электрохимического процесса внедрения лития в кремний [8–11].

Таким образом, первой позицией для проектирования элементной базы для систем накопления, хранения и транспортировки электрической энергии является использование в дополнении к традиционной толсто пленочной технологии тонкопленочной рулонной технологии производства электродных материалов для ХИТ и СКС на основе углеродной матрицы с высокой

удельной поверхностью. Одним из вариантов такой матрицы может быть ткань типа “Бусофит”, обладающая высокоразвитой поверхностью более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Ткань типа “Бусофит” — это один из немногих материалов на основе углерода, который производится серийно. На первом этапе она используется в качестве исходной матрицы, которая заполняется наночастицами химически активных и функциональных материалов с целью создания нового поколения электродных материалов для ХИТ, ионисторов, гибридных конденсаторов и конденсаторных структур с тонким слоем диэлектрика в двойном слое ДЭС. В результате появляются, наряду с традиционными базовыми конструкциями (ХИТ и ионисторы), новые перспективные базовые конструкции гибридных конденсаторных структур, в которых интегрируются два механизма накопления электрической

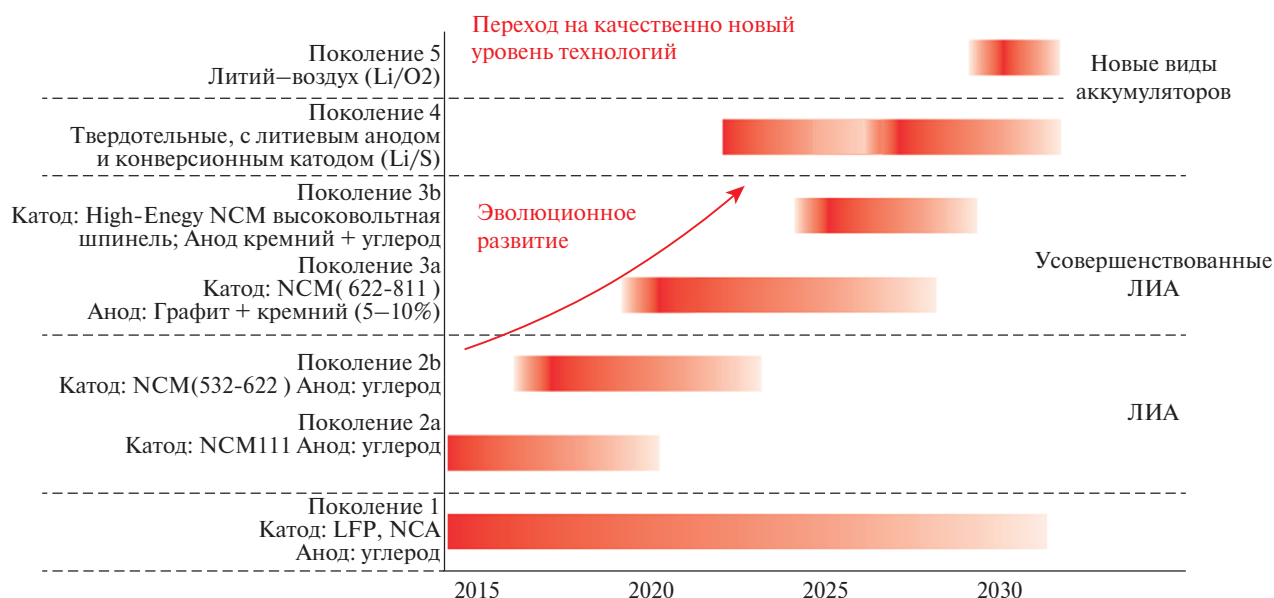


Рис. 4. Дорожная карта развития накопителей энергии по поколениям.

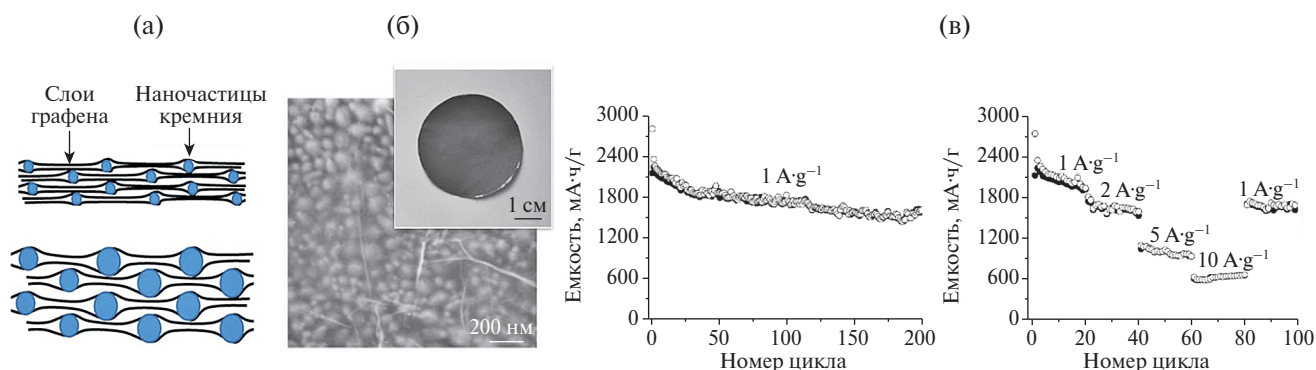


Рис. 5. Структура перспективного анодного материала (а) и его электрохимические характеристики (разрядно-зарядные кривые и диаграммы зависимости удельной емкости от номера цикла нанокompозита и графен-кремния).

энергии (в ДЭС и за счет протекания химических реакций), гибридных конденсаторных структур с тонким слоем диэлектрика в ДЭС, что позволяет увеличивать рабочее напряжение электролитической ячейки выше 4.5 В, а также многослойные керамические конденсаторные структуры с диэлектрической проницаемостью активных материалов 10^6 и выше.

Первая позиция позволяет решать проблему роста энергоемкости и безопасности эксплуатации ХИТ и СКС за счет следующих факторов:

1. Уменьшение количества выделяемого тепла в процессе работы ХИТ. Это происходит в результате снижения толщины химически активной массы, нанесенной на катод электролитической ячейки. Расчеты показывают, что снижение толщины химически активной массы с 400–200 мкм до 0.52 мкм приводит к снижению тепловыделения до 50%. Кроме увеличения количества химической энергии, превращаемой в электрическую, это приводит к снижению температуры ХИТ, что обеспечивает рост безопасности при эксплуатации.

2. Использование электродных материалов с высокоразвитой поверхностью, включая материалы на основе графена, позволяет создавать гибридные источники тока, в которых энергия накапливается как за счет химических процессов, так и в двойном электрическом слое. Это позволяет интегрировать два механизма накопления электрической энергии в электролитической ячейке. В аналитическом обзоре фирмы BMPOWER (США) и в периодической литературе приводятся результаты, позволяющие увеличить энергоемкость СКС в 56 раз. Если учесть, что емкость конденсаторных структур (КС) достигает 50–60 Вт · ч/кг, а в перспективе 70–80 Вт · ч/кг, то можно рассчитывать на получение удельной энергоемкости на уровне 300–400 Вт · ч/кг.

3. Все эти факторы при интеграции в одной ячейке могут обеспечить рост удельной энергоемкости до 350–500 Вт · ч/кг в течение 3–5 лет.

Второй позицией является использование наноматериалов и нанотехнологии при разработке КС. Наночастицы металла в матрице углеродного материала – прототип электродных материалов для источников тока 3–5 поколения (рис. 3). На рис. 6 представлен снимок с электронного микроскопа углеродной матрицы с наночастицами серебра.

Вторая позиция позволяет обеспечить дальнейшее увеличение энергоемкости за счет применения новых наноматериалов и нанотехнологий. Перспективным анодом для ХИТ

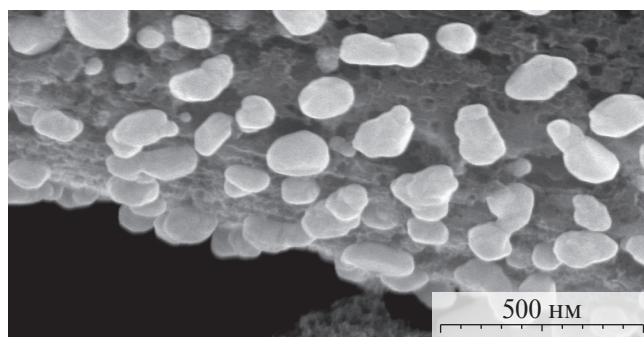


Рис. 6. Снимок с электронного микроскопа углеродной матрицы с наночастицами серебра.

поколения 3а и 3б является наноструктурированный электродный материал, который представляет собой матрицу на основе углерода, заполненную наноструктурированным химически активным материалом. В связи с тем, что гибкая матрица имеет высокую удельную поверхность, накопление энергии в электродном материале происходит по двум механизмам (за счет протекания электрохимической реакции и в двойном электрическом слое ДЭС). В результате электрохимическая ячейка источников тока 3–5 поколения представляет собой гибридный конденсатор. Дальнейшее развитие ХИТ поколения 4 и 5 связано с созданием металл-сернистых и металл-воздушных ХИТ, где такой анод соединяется с катодом, обеспечивающим движение к нему кислорода или серы соответственно. Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и ряд других материалов и их соединений, которые позволяют производить элементную базу накопителей энергии с применением литья и на основе других материалов.

Третья позиция основана на использовании методологии микроэлектроники при разработке и производстве ХИТ и СКС, которая состоит в четком определении количества базовых элементов и базовых технологий и постоянном их совершенствовании. Это позволяет решать дальнейшее увеличение энергоемкости за счет постоянного совершенствования базовых конструкций и технологий производства ХИТ и СКС. Так, например, за счет постоянного совершенствования конструкции и технологии производств в микроэлектронике стоимость транзистора снизилась в 900 раз, а размер – с 510 мкм до 22 нм. Опыт электроники показывает, что за счет совершенствования производства

улучшаются характеристики изделия на 25–30%. Поэтому можно говорить о том, что через 8–10 лет будет достигнута энергоемкость источников тока на уровне 900–1250 Вт·ч/кг. Основные недостатки ХИТ, которые существенно осложняют их эксплуатацию, такие как большое время зарядки, относительно малая мощность и существенное падение энергоемкости при снижении температуры, в значительной мере компенсируются при совместном использовании ХИТ и КС. Использование электродных материалов с высокоразвитой поверхностью позволяет создавать гибридные источники тока, в которых энергия накапливается как за счет ХИТ, так и в ДЭС, при этом в конденсаторах можно достигать существенно более высоких рабочих напряжений (10 В и более), что значительно упрощает конструкции накопителей энергии с высокой энергоемкостью (более 10 кВт·ч).

ВЫВОДЫ

1. Для стабильного развития перспективных систем генерации энергии, транспорта на электродвигателях, систем индивидуального обеспечения электроэнергией жилых и промышленных помещений, систем безопасности и ряда других областей применения эксперты называют удельную энергоемкость для многоразовых ХИТ – 350–500 Вт·час/кг на первом этапе и затем 1000 Вт·час/кг на втором этапе. Эти цифры позволяют сделать заключение о необходимости создания технологического комплекса, обеспечивающего такой высокий потенциал развития ХИТ и источников тока в целом. Поэтому в последнее время большое внимание привлекает тонкопленочная технология производства ХИТ, КС, и гибридных КС на основе унифицированного электродного материала, которая обеспечивает реализацию этого потенциала. Такой подход позволяет снизить внутреннее сопротивление ХИТ, что приводит к уменьшению тепловыделения в процессе работы и, соответственно, к увеличению удельной энергоемкости и безопасности эксплуатации. Уменьшение количества выделяемого тепла в процессе работы ХИТ происходит в результате снижения толщины химически активной массы, нанесенной на катод электролитической ячейки. Для оценки перспективы развития тонкопленочной технологии в дальнейшей работе будет рассмотрена математическая модель гибридного конденсатора, в которой будет показано, что такая технология позволяет использовать более широкий спектр конструктивно-технологических

решений и обеспечивать необходимую динамику роста характеристик источников тока.

2. Данная отрасль имеет высокую концентрацию производств с ограниченным количеством игроков. Это связано с концентрацией в отрасли исходных материалов для накопителей энергии. Степень концентрации производства будет расти дальше, и этому будет способствовать ускоряющаяся гонка технологий. Чтобы не проиграть, необходимо вести масштабные научные и технологические исследования в этой области. По оценкам консалтинговой компании Benchmark, в ближайшие несколько лет в мире запустят 26 мегафабрик по производству накопителей энергии. К категории мегафабрик относят заводы, которые за год производят накопители энергии с общей производительностью 1 ГВт·ч. Объем инвестиций в фабрику с производительностью 1 ГВт·ч составляет \$140 млн (\$140 за 1 кВт·ч). Предлагаемая идеология развития является основой для создания таких мегафабрик.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF-2023–0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo X., Luo Y., Chen Y. // *Materials*. 2020. V. 13. № 18. 4045.
2. Chen F., Chen T., Wu Zh. // *Journal of Power Sources*. 2024. V. 610. 234717.
3. Sunil K., Chacko E., Lal M., Uthaman A., Thomas S. // *Nanostructured Lithium-ion Battery Materials*. 2025. P. 21.
4. Ruffo R., Wessells C., Huggins R. // *Electrochemistry Communications*. 2009. V. 11. № 2. P. 247.
5. Lee S., Kim S., Kang S.H. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. V. 1004. 175768.
6. Acharya T., Pathak A.D., Pati S. // *Journal of Energy Storage*. 2023. V. 67. 107529.
7. Cohen E., Stark D., Kondrova-Guchok O. // *Electrochimica Acta*. 2025. V. 512. 145469.
8. Wang T., Wang Zh., Li H. // *Carbon*. 2024. V. 230. 119615.
9. Zhang H., Wang J., Zhang D. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. 178763.
10. Cheng L., Wang Zh., Wang T. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2024. V. 973. 118670.
11. Бердников А.Е., Геращенко В.Н., Гусев В.Н. // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39. № 7. С. 73.