
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^{a,*}, В. В. Слепцов^a, Т. В. Ревенок^b, А. О. Дителева^a, Р. А. Цырков^a

^aМосковский авиационный институт,

Волоколамское ш., 4, Москва, 125993 Россия

^bМосковский 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, сверхъемкий 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), сверхъемких 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 энергоемкость существующих ХИТ в промышленном производстве

не растет, а в последних разработках даже существенно снижается. Если рассмотреть перспективу развития ХИТ [3] (см. табл. 2.3), то видно, что удельная энергоемкость 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 толстопленочной 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 энергоемкость

№	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 энергетики РФ с электроникой.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

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

1. Количество лития, участвующего в электрохимическом процессе.

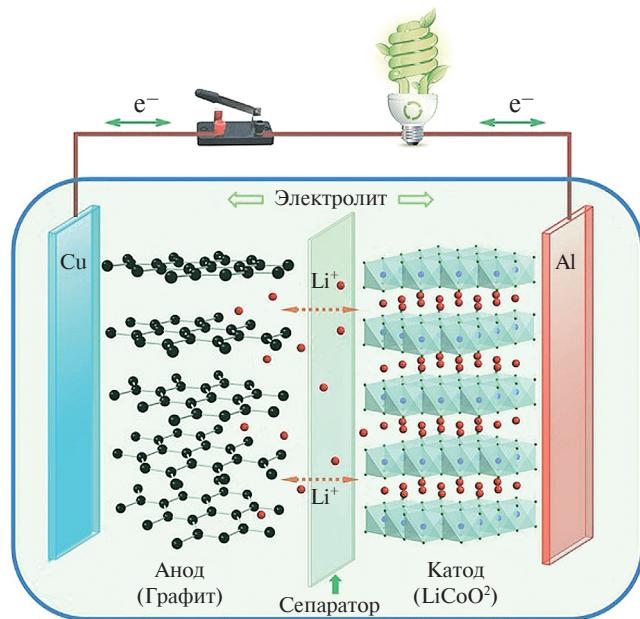
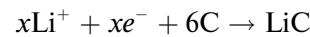


Рис. 1. Принципиальная схема работы ХИТ.

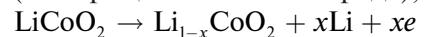
2. Потенциал внедрения лития в анод в процессе заряда и потенциал извлечения его из анода в процессе разряда.

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]:



(на отрицательном электроде),



(на положительном электроде).

Итоговая реакция:



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 LiCoO_2 равна 569.25 Вт·час/кг. Учитывая, что в катодную

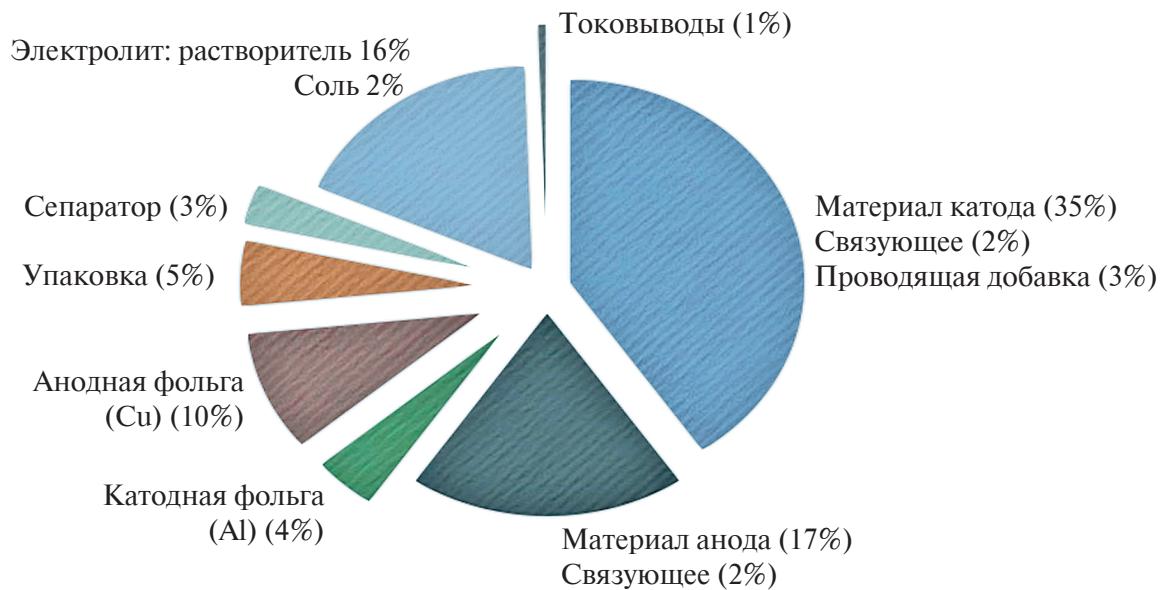


Рис. 2. Массовые доли элементов ХИТ.

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 удается (см. табл. 1).

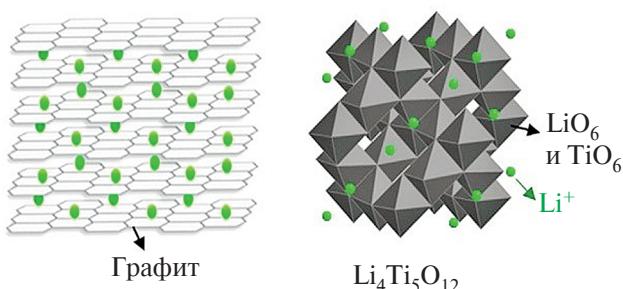


Рис. 3. Анондые материалы на основе графита и титаната лития.

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 толстопленочной 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

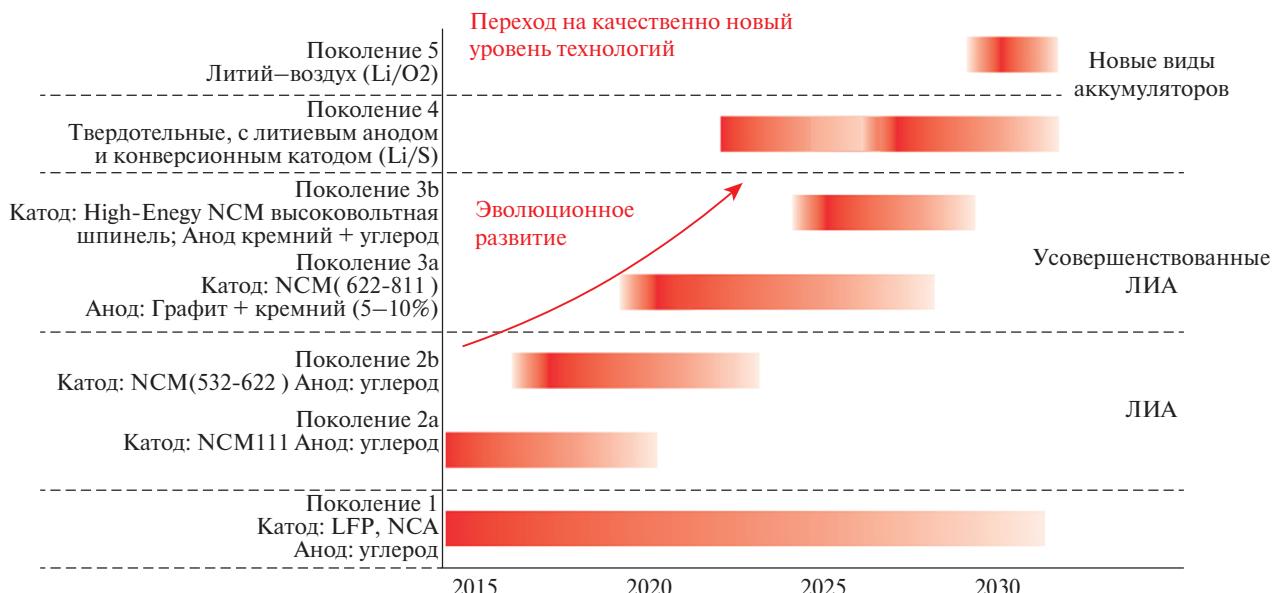


Рис. 4. Дорожная карта развития накопителей энергии по поколениям.

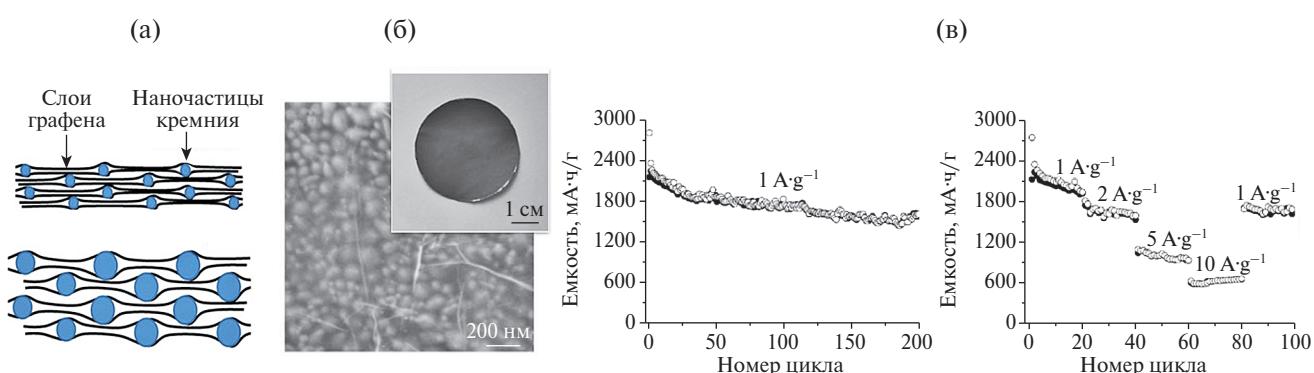


Рис. 5. Структура перспективного анодного материала (а) и его электрохимические характеристики (разрядно-зарядные кривые и диаграммы зависимости удельной емкости от номера цикла нанокомпозита и графен-кремния).

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

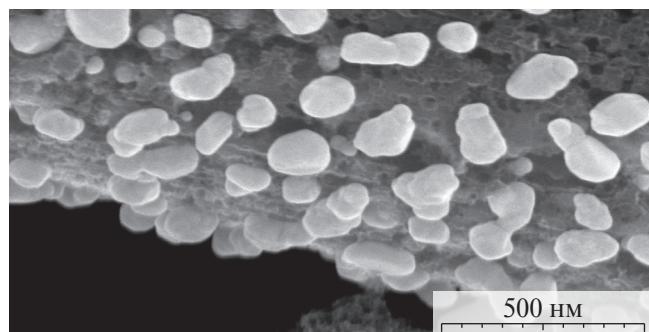


Рис. 6. Снимок с электронного микроскопа углеродной матрицы с наночастицами серебра.

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 лития 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 производства 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 СКС. 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 потенциала 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.