



НАКОПИТЕЛИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА ДЛЯ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТА: НА ПУТИ К ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИМ БАТАРЕЯМ

АЛЕКСАНДР АТРАЩЕНКО
atrashchenko@itmo.ru

Автопроизводители, стремясь улучшить потребительские характеристики электромобилей, сталкиваются с проблемами накопления энергии в таком транспорте. В обзоре рассмотрены актуальные вопросы, связанные с накопителями для электротранспорта, и технологии, позволяющие их решить.

Одна из важных современных тенденций — переход к электрическому транспорту, особенно это заметно по развитым странам. К примеру, в марте 2020 г. в Норвегии доля проданных автомобилей, не имеющих двигателя внутреннего сгорания (ДВС), составила 75,1%, в натуральном выражении — 9 351 шт. [1]. К таким автомобилям относятся полностью электрические (EV) и заряжаемые гибридные автомо-

били (Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV). При этом доля продаж автомобилей с ДВС упала до рекордных 17,7%. В целом в мире наблюдается взрывной рост числа электромобилей: в 2018 г. в личном пользовании было уже более 5 млн шт. (63%-ный рост к предыдущему году), хотя стоит отметить, что это менее 0,5% от общего парка автомобилей. Такой скачок вызван как повышением доступности инфраструктуры

для таких автомобилей (появились быстрые зарядные станции и станции технического обслуживания), так и уменьшением их базовой стоимости и стоимости владения [2].

Электротранспорт уже сейчас является основным потребителем накопителей энергии. В 2018 г. суммарная доля установленных в EV накопителей составила 142 ГВт·ч, при этом к 2030 г. прогнозируется рост до 2623 ГВт·ч [3]. В качестве накопи-

телей в EV, как правило, применяют Li-Ion-батареи, однако иногда также используются суперконденсаторы и топливные элементы.

Суперконденсаторы позволяют достичь сверхвысокой мощности и практически бесконечной циклируемости (с точки зрения жизненного цикла автомобиля), обеспечивают быстрый заряд-разряд, но имеют и свои недостатки — малую удельную энергетическую емкость (порядка 10–20 Вт·ч/кг, в зависимости от применяемого типа суперконденсатора) и достаточно высокую стоимость (в 2–10 раз больше, чем у классических Li-Ion-аккумуляторов). Поэтому они служат вспомогательным накопителем для Li-Ion-батарей, который дает возможность нивелировать скачки потребления/заряда (при старте автомобиля, интенсивном разгоне или рекуперации), продлевая срок службы основной батареи и повышая эффективность использования энергии.

Топливные элементы нашли достаточно широкое применение в автотранспорте. На рынке доступны работающие только на топливных элементах (Fuel Cell Electric Vehicle, FCEV) модели, выпускаемые крупнейшими автопроизводителями и концернами, такие как Toyota Mirai, Hyundai Tucson Fuel Cell и NEXO, Audi A2H2, Honda FCX Clarity, Fuel Cell Black Cab, Kia Borrego FCEV и др. Однако у подобных накопителей есть существенный недостаток — необходимость наличия баллона с горючим, которого хватит на несколько тысяч часов непрерывной работы. Такой баллон занимает полезный объем, часто имеет значительный вес, и его нужно периодически заправлять.

Таким образом, сейчас автопроизводители устанавливают в качестве накопителя электроэнергии в EV именно Li-Ion-батареи, несмотря на то, что у них тоже есть недостатки. Важно учесть, что после отмены субсидий со стороны государств на покупку «зеленого» транспорта для домохозяйств и коммерческих предприятий прирост количества электромобилей не уменьшился. Однако дальнейшему ускорению роста доли продаж электротранспорта мешает в том числе его высокая начальная стоимость, в первую очередь связанная с затратами на один из основных компонентов электроавтомобиля — накопитель энергии.

Основная доля используемых сейчас в электротранспорте накопителей — это различные варианты Li-Ion-батарей, но их применение часто приводит к понижению потребительских характеристик (увеличение стоимости, уменьшение пробега на одной «зарядке», невозможность работы при низких или высоких температурах без потери характеристик, долгая зарядка и т. д.) по сравнению с автомобилями с ДВС. Поэтому очень много исследований, находящихся на разных уровнях технологической готовности (УТГ), направлены либо на улучшение характеристик Li-Ion-батарей (примечательно, что геометрический рост числа публикаций в этой области привел к тому, что первая книга, «написанная» искусственным интеллектом, была посвящена батареям этого типа [4]), либо на переход к другим видам накопителей энергии, в том числе к твердотельным батареям с металлическим (Li) электродом, водородным источникам энергии и др.

В данной статье мы остановимся на современных вариантах используемых в транспорте (коммерческом и частном, без отдельного рассмотрения железнодорожного, авиа- и других видов транспорта) Li-Ion-батарей и требованиях производителей к ним, а также дадим краткий обзор новых решений в области литий-металлических батарей, которые готовятся к выходу на рынок или уже доступны.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ LI-ION-БАТАРЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТЕ

Любой накопитель заряда работает циклически: «накопление энергии — хранение энергии — разряд». На каждом из этапов цикла есть определяющие характеристики: для режима накопления это в первую очередь скорость (мощность) накопления заряда; для этапа хранения энергии это количество энергии, которую может запасти накопитель (произведение мощности на время заряда), а также величина потерь энергии во времени (саморазряд); для разряда важна скорость разряда во времени (мощность). В целом цикл характеризуется энергоэффективностью (отношение отданной энергии к запасенной в накопителе), временем выхода на рабочие параме-

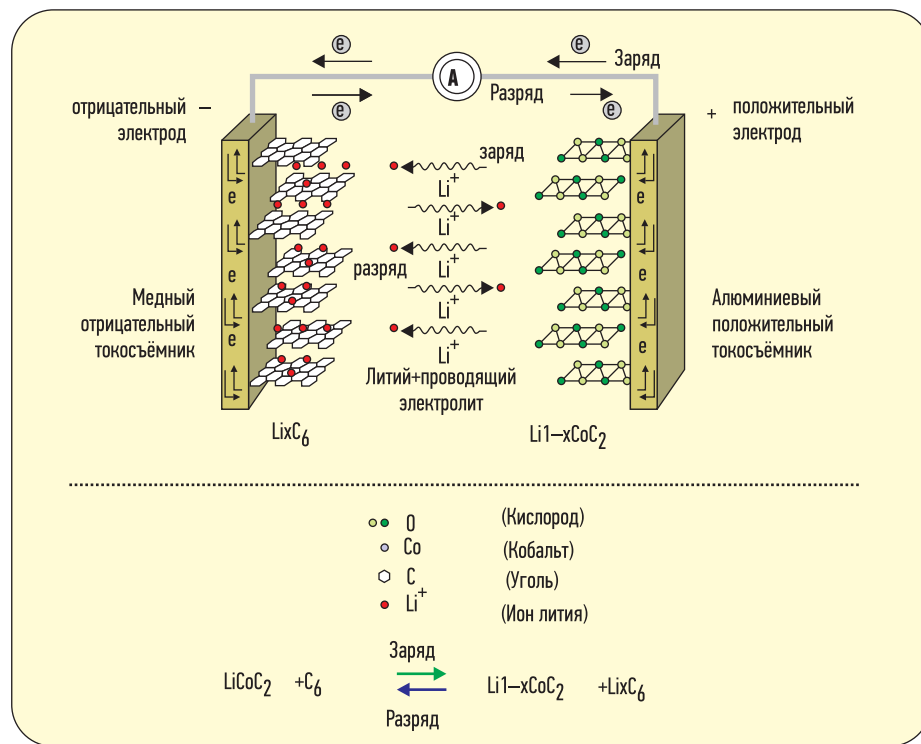
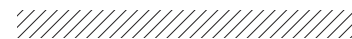
тры и деградацией — количеством циклов заряда-разряда до потери значимой (20–30%) части емкости. Все эти характеристики зависят от эксплуатационных факторов, таких как внешняя температура и режимы заряда-разряда. В спецификациях для накопителей заряда для отражения основных характеристик указывают удельную энергию (Вт·ч/кг), удельную мощность (Вт/кг), плотность энергии (Вт·ч/литр), рабочее напряжение, рабочий диапазон температур, режимы заряда/разряда и др.

Концепция Li-Ion-батарей была предложена еще на заре XX в. и имеет большую историю развития со своими успехами и неудачами [5]. В 2019 г. Нобелевская премия по химии была вручена «За совершенствование (разработку) литий-ионных батарей» Джону Гуденафу (John B. Goodenough), Стэнли Уиттенгему (M. Stanley Whittingham) и Акиру Ёсино (Akira Yoshino) [6], что подчеркивает перспективность дальнейшего развития этой технологии. Мы рассмотрим Li-Ion-батареи, применяемые в электротранспорте и в данный момент доступные на рынке.

Li-Ion-батареи (вторичные химические источники тока¹) можно разделить на несколько подгрупп по характеристикам удельной энергоемкости, количества циклов заряда/разряда и объема мирового производства (доля рынка в EV). В первую группу входят батареи, в составе которых (далее в скобках указаны катод/анод, устоявшаяся аббревиатура): Li-кобальт (LiCoO₂/C, LCO), Li-никель-марганец-кобальт-оксид (LiNiMnCoO₂/C, NMC), Li-марганцевая шпинель (LiMn₂O₄/C, LMO), Li-никель-кобальт-оксид алюминия (LiNiCoAlO₂/C, NCA и NMC-LMO/C). Ко второй группе можно отнести литий-железофосфатные батареи (LiFePO₄/C, LFP). Третья группа состоит из различных вариантов литий-титанатных батарей (NMC/LTO, LMO/LTO).

Все вышеуказанные Li-Ion-батареи работают по одному принципу. Во время разряда к катоду (положительный электрод, оксид металла)

¹ Вторичный химический источник тока — гальванический элемент, который с помощью внешнего источника тока (зарядного устройства) можно перезарядить. Первичный химический источник тока из-за необратимости протекающих в нем химических реакций перезарядить невозможно (к примеру, на рынке доступны литий-тионилоксидные батареи, которые имеют очень хорошие эксплуатационные характеристики (срок хранения, низкий саморазряд, высокое и стабильное напряжение, широкий рабочий диапазон температур, относительная безопасность использования), но отдали свой заряд необратимо).



ЗАПРОСЫ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ К НАКОПИТЕЛЯМ ЭНЕРГИИ

Рассмотрим запросы производителей к накопителям энергии для электротранспорта, а также сравним их со сформулированными в Российской Федерации технологическими барьерами.

В России на базе Национальной технологической инициативы (НТИ) в дорожных картах рынков Аэронет и Автонет определены технологические барьеры (запросы) к накопителям энергии для электротранспорта (табл. 2).

В то же время для легковых автомобилей личного пользования к 2025 г. определены следующие требования к батарее (в сборе для одной ячейки) [12]:

- энергоемкость: не ниже 350 Вт·ч/кг;
- удельная плотность запасаемой энергии: не менее 800 Вт·ч/л;
- мощность (при +25 °С/ при -25 °С): 1400/1000 Вт/кг;
- ток заряда: 300 А;
- циклируемость: более 2000 циклов;
- стоимость: менее \$100/кВт·ч;
- безопасность.

Данные параметры накопителя обеспечивают эксплуатационные и коммерческие характеристики для электромобилей, как у автомобиля

РИС. 1. ▲
Схема работы Li-Ion-батареи на примере LCO

двигаются ионы через электролит и сепаратор от анода (отрицательный электрод, пористый углерод). В процессе заряда движение происходит в обратном направлении. На рис. 1 отражена схема работы и устройства Li-Ion-батареи на примере LCO.

Обобщенные характеристики указанных выше групп батарей в сравнении со свинцовыми аккумуляторами и NiCd, которые все еще распространены на рынке для различных решений, приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. ОБОБЩЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, КОТОРЫЕ В НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ ПРИМЕНЯЮТСЯ В ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТЕ

| Тип батареи | LCO/C, NMC/C, LCA/C, LMO/C, NMC-LMO/C | LFP/C | NMC/LTO, LMO/LTO | Свинцовый (Pb/H ₂ SO ₄) | NiCd |
|---|--|--|--|--|-----------|
| Номинальное напряжение (ячейка), В | ~3,7 | ~3,2 | ~2,3 | ~2,1 | ~1,3 |
| Удельная энергоемкость, Вт·ч/кг | До 250 | До 160 | До 110 | До 40 | До 65 |
| Циклируемость (до потери 20% номинальной емкости, 100%-ный перезаряд), количество циклов заряд-разряд | 300–5000 | 2000–7000 | Более 25000 | ~1000* | До 900 |
| Стоимость (за сборку), 1 кВт·ч, \$ | От 150 | От 200 | Более 1000 | Менее 150 | Менее 150 |
| Доля рынка (EV), % | ~ 90 | ~10 | ~ 1 | – | – |
| Применение и особенности | Легковой электротранспорт. Теряют эксплуатационные характеристики при отрицательных температурах | Коммерческий и легковой электротранспорт | Коммерческий и легковой электротранспорт. Широкий диапазон рабочих температур (-40...+55 °С), безопасные | – | – |
| Дополнительная информация | [3] | [7] | [8] | [9] | – |

Примечание. * 80%-ный цикл перезаряда.

с ДВС, со сроком активной эксплуатации до 10 лет.

Китайский научно-исследовательский институт, который занимается изучением батарей для автомобилей (China Automotive Battery Research Institute, CABRI) [13], в 2020 г. предлагает следующие обоснованные с точки зрения экономической целесообразности характеристики накопителя для легкового EV:

- удельная энергоёмкость: 260 Вт·ч/кг (для полностью собранной батареи с корпусом, системами охлаждения и управления);
- срок службы: 10 лет;
- стоимость: \$140/кВт·ч.

Получается, что решения, доступные сейчас на рынке (табл. 1), не удовлетворяют производителей автомобилей, стремящихся создать продукт (EV) с высокими потребительскими характеристиками, в части удельной емкости, циклируемости и стоимости.

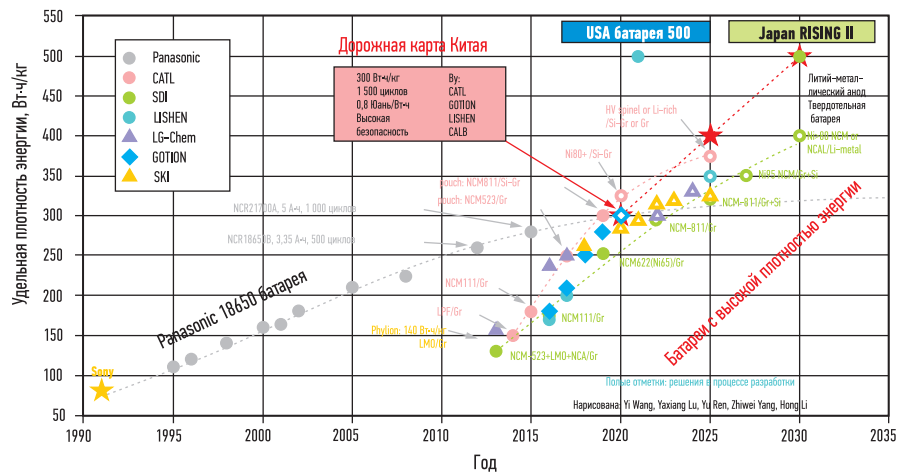
На рис. 2 представлено сравнение удельной энергоёмкости различных аккумуляторов для автомобильной промышленности в ретроспективе развития до текущих коммерчески доступных решений и новых технологий [3], также отмечены цели, поставленные в дорожных картах некоторых стран (Китай, США, Япония), для достижения до 2030 г. Характерно, что все ожидают прорыв при появлении твердотельных батарей с анодом в виде металлического лития. Данные выводы содержатся и в других дорожных картах развития стран и ассоциаций: EASE [14], EMIRI [15], EUCAR [16], SET Plan Action 7 [17], JRC [18], Китай [19], Финляндия [20], Индия [21], Япония [22], США [23].

Рассмотрим существующие решения, которые имеют УТГ выше 6 (есть прототип продукта, позиционируют себя на рынке как стартап) и используют металлический литий⁴ в качестве электрода. Конечно, не стоит забывать о развитии постлитиевых батарей, таких как Na-, Ca-ионные, в первую очередь интересные за счет кратного снижения стоимости материалов при производстве батареи, или Li-S-аккумуляторы (показывающие гигантскую удельную энергоёмкость, но имеющие крайне низкий показатель циклируемости, 150 и менее), однако на данный момент УТГ таких решений не превышает 5.

ТАБЛИЦА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ (ЗАПРОСЫ) РЫНКОВ НТИ К НАКОПИТЕЛЯМ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТА

| Рынок НТИ | Требования к накопителю |
|-----------------|---|
| Аэронавт [10] | <ul style="list-style-type: none"> • Устойчивая работа при температуре окружающей среды $-50...+50$ °C; • общая энергоёмкость не ниже 450 Вт·ч/кг²; • скорость разряда более 2C* при накоплении удельной энергии не менее 200 Вт·ч/кг, либо более 5C и не менее 150 Вт·ч/кг, либо более 20C и не менее 100 Вт·ч/кг |
| Автомобиль [11] | <ul style="list-style-type: none"> • Накопитель энергии должен обеспечивать пробег в 600 км и более на одной зарядке; • время заряда: не более 3 мин (до 80%); • количество циклов заряда: не менее 20 000³; • температурный режим: $-50...+65$ °C) |

Примечание. * Скорость заряда, выраженная в C, означает, что при емкости батареи 1 А·ч ток заряда при 1C будет равен 1 А.



БАТАРЕИ С ЛИТИЕВЫМ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОДОМ

Использование металлического лития в качестве анода при создании Li-Ion-батарей позволило показать, что возможна разработка Li-Ion-аккумулятора с высокими удельными энергетическими характеристиками, однако у такой ячейки были малый показатель циклируемости и низкий уровень безопасности из-за роста дендритов лития во время зарядки-разрядки (1979 г., Дж. Гуденаф). Поэтому долгое время металлический литий не рассматривался в качестве анода в Li-Ion-батареях, хотя металлический литий имеет теоретическую эффективную удельную емкость 3828 мА·ч/г, лучшую среди металлов.

Необходимость повышения удельной емкости Li-Ion-аккумуляторов заставила ученых вернуться к идее использования металлического лития в качестве электрода в батареях для EV, используя при этом различные

защитные покрытия, а также подавляющие образование дендритов добавки в электролит. Этому способствовали следующие причины:

- литий-металлические батареи аккумулируют более чем на 30% больше энергии на единицу веса, чем Li-Ion;
- они значительно легче, потому что в качестве анода в них вместо углерода (плотность объемного углерода составляет порядка 2,1 г/см³, а пористого — менее 1,5 г/см³) используется более легкий литий (плотность 0,53 г/см³);
- более широкое «рабочее окно» по напряжению на ячейке, а сле-

РИС. 2. ▲ Сравнение удельной энергоёмкости различных аккумуляторов для автомобильной промышленности в ретроспективе их развития [3]

² Например, NASA определяет это значение для полностью электрического самолета в 2000 Вт·ч/кг. Подробнее: isa A. Energy Conversion and Storage Requirements for Hybrid Electric Aircraft. 2016. www.nttrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20160010280.pdf.

³ Это требование характерно для коммерческого транспорта, где необходимо большое число циклов заряда-разряда в его жизненном цикле. Подробнее: www.mosgortrans.ru/fileadmin/projects/electrobus/HTC_08.09.2017/Drive_Electro.pdf

⁴ К вопросу безопасности металлического лития с учетом его активности: на данный момент применяются различные методы защиты лития от внешней среды при потере механической целостности батареи (полимеры и защитные покрытия) и технологии, предотвращающие лавинный разогрев батареи при ее работе.

довательно, и базовое увеличение удельной энергоёмкости в Вт·ч/кг. Все эти плюсы наиболее полезны при применении литий-металлических батарей в EV. Рассмотрим характеристики таких батарей от производителей Solid Energy Systems [24], Solid Power [25] и XNRGI [26], которые уже доступны на рынке (табл. 3).

Solid Energy Systems

В настоящее время это один из немногих стартапов, производящих реальные (не прототипы) Li-Ion-батареи, в которых вторым электродом является металлический литий. Важно отметить, что технология производства таких аккумуляторов может быть интегрирована в существующие производства Li-Ion-батарей без существенных изменений в производственной цепочке, поскольку их конструкция принципиально не отличается от коммерчески доступных решений. Ноу-хау компании — особая технология защиты лития тонкой полимерной пленкой, которая имеет высокую ионную проводимость и частично выполняет функцию сепаратора, а также состав электролита, ингибирующий рост дендритов.

Solid Power

Эта компания предлагает решение полностью твердотельной батареи, в которой жидкий электролит заменен на твердый ионопроводящий материал, а анодом является металлический литий. Большим плюсом разрабатываемой технологии служит то, что отказ от жидкого электролита, который практически всегда содержит легковоспламеняющиеся компоненты, позволяет принципиально повысить не только безопасность батарей, но и интегрируемость технологии в процесс производства roll-to-roll.

XNRGI

Данное предприятие разрабатывает батарею, в которой в качестве электродов используются 3D-структурированный пористый кремний с металлическим литием, т. е. применяет решения из полупроводниковой электроники. Это обеспечивает одновременно высокую масштабируемость производства и низкую цену конечного продукта, который уже доступен на рынке. 3D-структура также решает проблему мощности такой батареи.

Крупные фирмы, выпускающие классические Li-Ion-батареи, не отстают от тренда. Samsung заявил, что закончил разработку на базе Samsung Advanced Institute of Technology (SAIT) и Samsung R&D Institute Japan (SRJ) литий-металлической батареи с удельной плотностью энергии 900 Вт·ч/л. В основе разработки лежит защита металлического лития покрытием на основе Ag-C [27]. Аналогичные работы ведут Panasonic (батареи в таблеточном корпусе) и другие производители. Научно-исследовательские институты также активно занимаются разработками в этой области.

ВЫВОДЫ

Прогресс в создании литий-металлических батарей, достигнутый на данный момент, позволяет с уверенностью утверждать, что новыми накопителями энергии для электротранспорта в течение десяти лет станут именно такие батареи. Уже сейчас на рынке доступны решения с удельной энергетической емкостью более 400 Вт·ч/кг и удельной плотностью энергии более 1000 Вт·ч/л, что удовлетворяет и даже превосходит запросы автопроизводителей к накопителям энергии для EV. Стоимость литий-металлических аккумуляторов будет неуклонно снижаться при масштабировании их производства

и сможет достичь 100 \$/кВт·ч и менее, что станет дополнительным драйвером для роста числа электромобилей с такими батареями. ●

ЛИТЕРАТУРА

- www.ofv.no/bilsalget/bilsalget-i-mars-2020,
- www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2019,
- www.battery2030.eu/digitalAssets/860/c_860904-l_1-k_roadmap-27-march.pdf,
- Writer B. Lithium-Ion Batteries: A Machine-Generated Summary of Current Research. Springer, Cham. www.link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-16800-1.
- Николаев А. В., Бурмистров А. В. Исторический обзор и перспективы развития аккумуляторных батарей. Апробация 4 (43), 12-22 (2016). www.elibrary.ru/item.asp?id=26019075.
- www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/.
- www.greatpower.net/cplb/info_159.aspx?itemid=292&cid=25.
- www.scib.jp/en/product/cell.htm.
- www.eti.su/articles/electrotehnika/electrotehnika_312.html,
- www.ni.2035.ru/technology/docs/Tematiki%20konkursa%20Razvitiye%20NTI%202018%20Aeronet.pdf (в рамках конкурса на «связные технологии»).
- Письмо РФ Автонет № А-002/2018 от 15 января 2018 г. «Технологические барьеры дорожной карты Автонет НТИ».
- Andre D., Kim S.-J., Lamp P., Lux S. F., Maglia F., Paschos O., Stiaszny B. Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective // Journal of Materials Chemistry A. 2015. 3(13).
- www.glabat.com,
- EASE & EERA. EASE-EERA Energy Storage Technology Development Roadmap 2017.
- EMIRI. Advanced Materials for Clean and Sustainable Energy and Mobility EMIRI key R&I priorities.
- EUCAR. Battery requirements for future automotive applications. 2019.
- Commission E. Implementation of the Strategic Action Plan on Batteries: Building a Strategic Battery Value Chain in Europe. 2019.
- Tsiropoulos I., Tarydas D., Lebedeva N. Li-Ion batteries for mobility and stationary storage applications. 2018.
- Li H., Ouyang M., Zhan M. New energy vehicles in China R&D of ABAA in China Highlight of progresses on batteries Outlook. Presented at ABAA12 in Ulm. 2019.
- Business Finland. Batteries from Finland. www.businessfinland.fi/49cbd0/globalassets/finnish-customers/02-build-your-network/bioeconomy--cleantech/batteries-from-finland/batteries-from-finland-report_final_62019.pdf.
- India Smart Grid Forum (ISGF). Energy Storage System Roadmap for India: 2019-2032.
- Aayog N. et al. Zero Emission Vehicles (ZEVs): Towards a policy framework.
- U. S. DRIVE. U. S. DRIVE Electrochemical Energy Storage Technical Team Roadmap.
- www.ses.ai,
- www.solidpowerbattery.com.
- www.xnrgi.com,
- www.cleantechica.com/2020/03/10/samsung-reveals-new-solid-state-lithium-metal-battery-with-900wh-l-density/.

ТАБЛИЦА 3. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ, ДОСТУПНЫХ НА РЫНКЕ

| Характеристика/производитель | Solid Energy Systems (energy/life-решения) | Solid Power | XNRGI X-powerchip |
|---------------------------------------|--|-------------|-------------------|
| Удельная энергоёмкость*, Вт·ч/кг | 410/356 | 320–700 | 403 |
| Удельная плотность энергии, Вт·ч/л | 790/644 | 700–1000 | 1600 |
| Циклируемость (до потери 20% емкости) | Менее 200/400 | Более 1000 | ~500 |
| Стоимость, \$/кВт·ч | ~4000 | – | 150 |
| Дополнительная информация | [24] | [25] | [26] |

Примечание. * Готового решения.