

Современные технологии аккумулирования энергии, включая гибридные системы

**Тарасенко А.Б.
ОИВТ РАН**

Школа молодых ученых - 2024

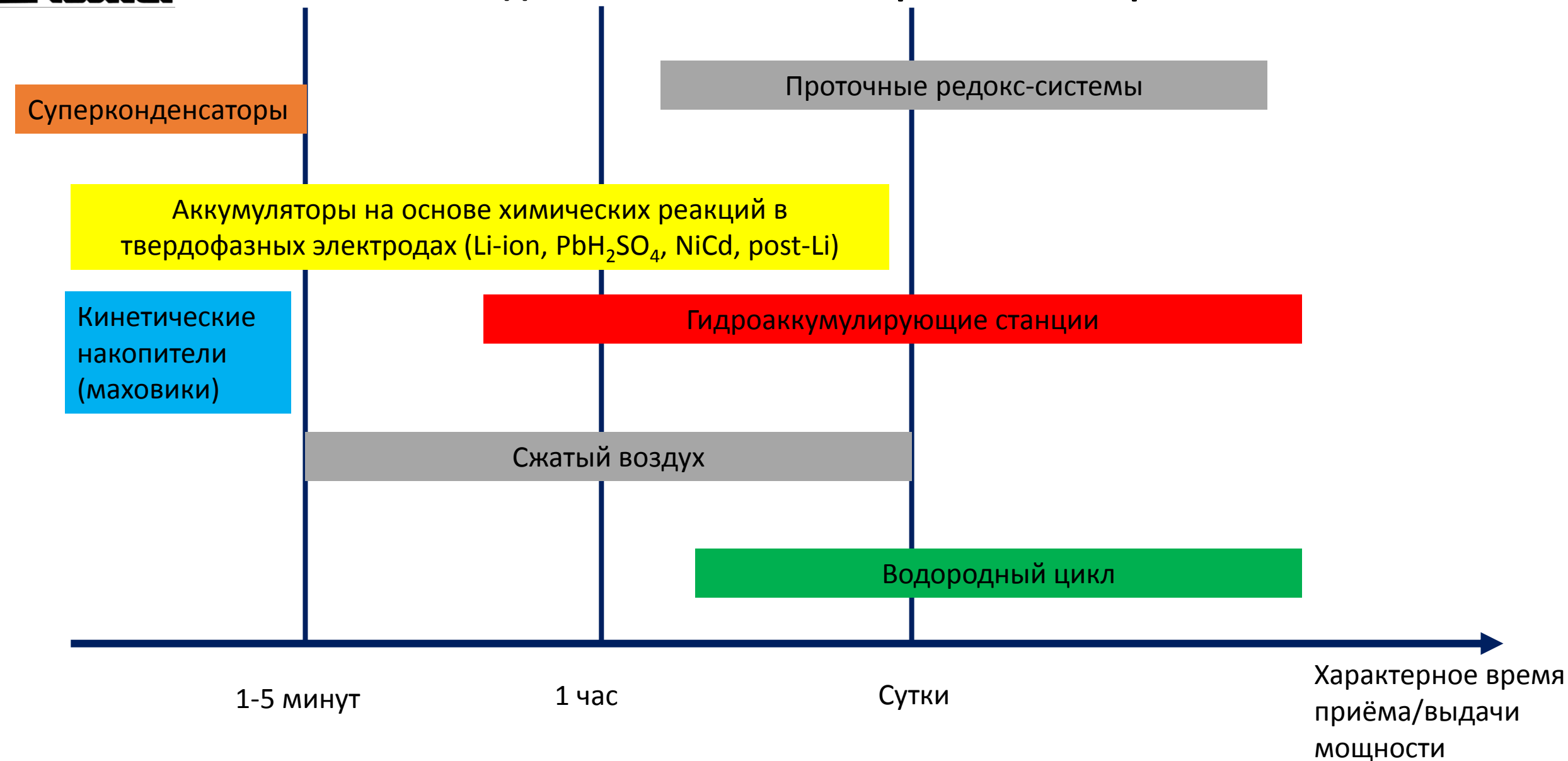
**«Роль возобновляемой энергетики при переходе к углерод-нейтральной
экономике»**

ИНЭИ РАН – НИЛ ВИЭ МГУ

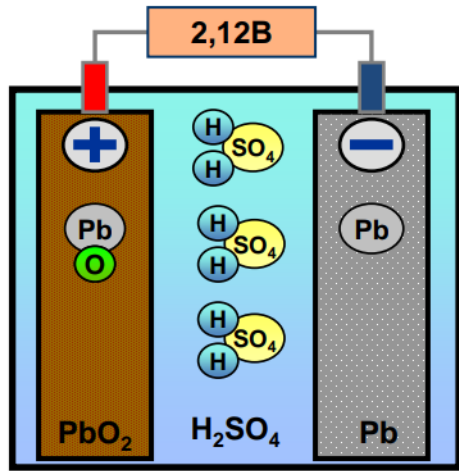
Основные направления использования накопителей электрической энергии:

- Энергетические установки электрических и гибридных транспортных средств;
- Запуск и питание собственных нужд различных систем с двигателями внутреннего сгорания, как транспортных, так и стационарных;
- Источники аварийного, резервного и бесперебойного питания;
- Регулирование мощности и частоты в централизованных электрических сетях;
- Буферное аккумулирование энергии в системах с возобновляемыми источниками.

Основные виды накопителей электрической энергии



Гибридные или комбинированные системы позволяют объединить разные временные диапазоны



Наиболее освоенная электрохимическая система аккумулирования.

Разновидности:

- Заливные;
- Герметизированные;
- Гелевые.

Специальные аккумуляторы для систем с ВИЭ отличаются толстыми электродными пластинами



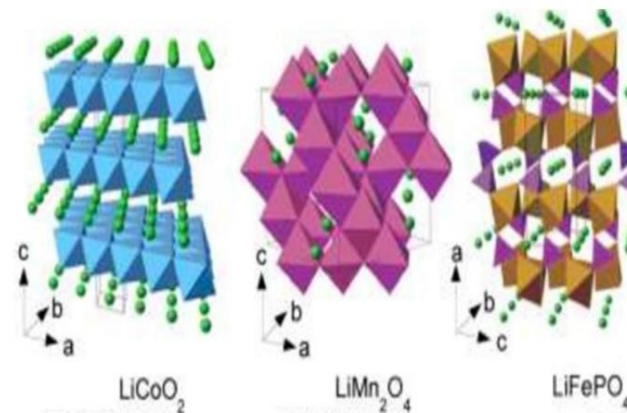
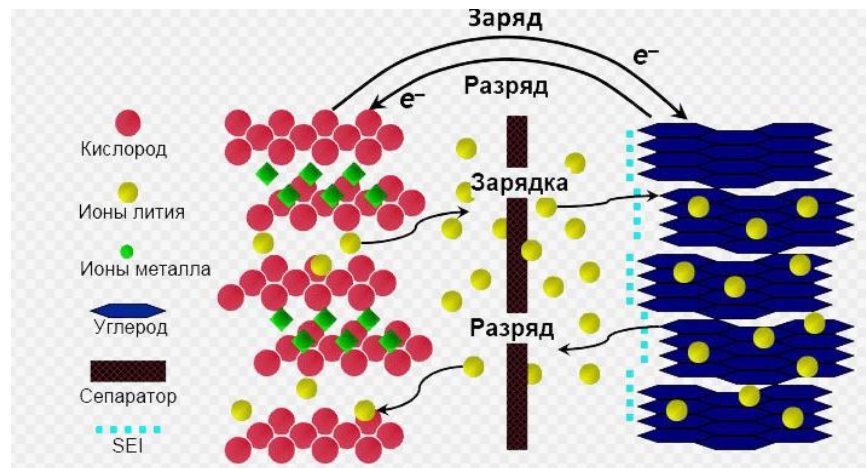
Основные проблемы:

- Малая удельная энергоёмкость;
- Малая допустимая глубина разряда при приемлемых ресурсных показателях;
- Ограничения по рабочим токам.

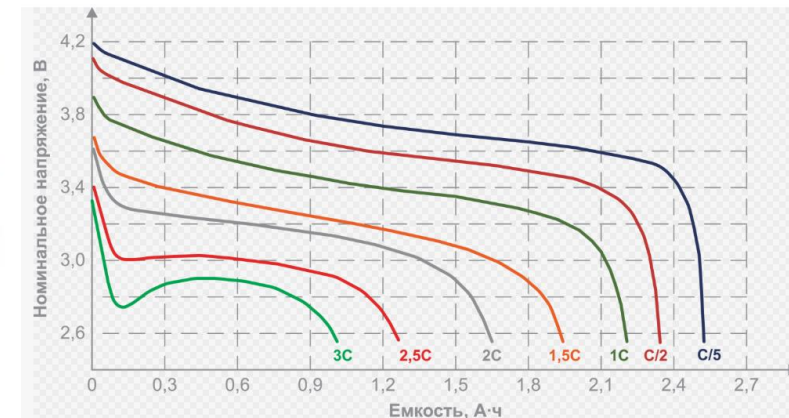
Достоинства:

- Цена;
- Отработанная схема всего жизненного цикла.

Литий-ионные аккумуляторы



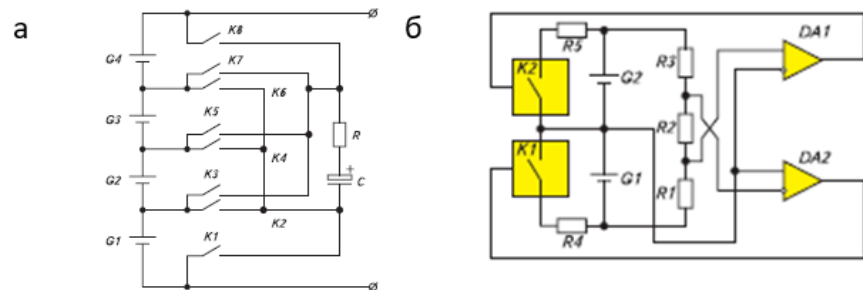
Визуализация кристаллической структуры различных катодных материалов



Примеры разрядных кривых при различных значениях силы тока

Принцип действия основан на интеркаляции ионов лития в различные материалы

Энергоемкость от 70 до 300+ Втч/кг, ресурс от 400 до 10000 циклов



Примеры схмотехнических решений активной (а) и пассивной (б) систем балансировки ЛИАБ [А.Рыкованов, Системы баланса литий-ионных батарей// Силовая электроника, 1 (2009), С. 52-55;].

Балансировка напряжений на элементах батареи – неотъемлемое условие безопасной и ресурсной эксплуатации ЛИА



Внешний вид накопителя Tesla энергоемкостью 50 МВтч в Австралии

Основные материалы

Положительный электрод	Активный катодный материал	LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), LiFePO_4/C (LFP), $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{c-x}\text{O}_{2-x}$ $0 < x < 0,05$, $a+b+c=1$, обозначается как NCM (A:B:C), где $a=\text{A}/(\text{A}+\text{B}+\text{C})$, $b=\text{B}/(\text{A}+\text{B}+\text{C})$, $c=\text{C}/(\text{A}+\text{B}+\text{C})$. NCM (1:1:1) = $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Al}_g\text{O}_2$ $e+f+g=1$; $0,8 < e > 0,92$, $0,015 < g < 0,05$
	Связующее	Поливинилиденфторид (ПВДФ)
	Проводящая добавка	Технический углерод, ацетиленовая сажа, графит, углеродные волокна
	Алюминиевая фольга	10-25 мкм, 3003, 1070, 1085 и др., могут быть покрыты функциональным слоем.
Отрицательный электрод	Активный анодный материал	Искусственный графит (AG), натуральный графит, покрытый углеродом (NG-core), графитируемый углеродный материал (Soft Carbon), неграфитируемый углеродный материал (Hard Carbon). Мезофазный углерод (Mesophase carbon microbeads, MCMB, графит или неграфитированный углерод), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Si}(\text{SiO})/\text{C}$ композит, $\text{Sn}/\text{Co}/\text{C}$.
	Связующее	Карбоксиметилцеллюлоза (СМС)+ стиролбутадиеновый каучук (SBR), латекс, ПВДФ
	Проводящая добавка	см. положительный электрод
	Медная фольга	6-20 мкм, электролитическая или катанная
Электролит	1-1,5M LiPF_6 в смеси этиленкарбоната (EC), пропиленкарбоната (PC), диметилкарбоната (DMC), этилметилкарбоната (EMC) и др. добавки: соли лития и органические вещества (виниленкарбонат (VC), фторэтиленкарбонат (FEC) и др.	
Сепаратор	Пористые плёнки полиэтилена (PE), полипропилена (PP), PP/PE/PP, которые могут быть покрыты частицами оксида алюминия, бемитом, плёнкой ПВДФ, целлюлозный сепаратор и др., толщина 7-40 мкм в зависимости от применения.	

Рост энергоёмкости обеспечивается увеличением доли никеля в катодном материале

Материал тройного катода	NCM111	NCM523	NCM622	NCM811	NCA
Емкость разряда 0,1С мАч / г (3,0 4,3 В)	166	172	181	205	



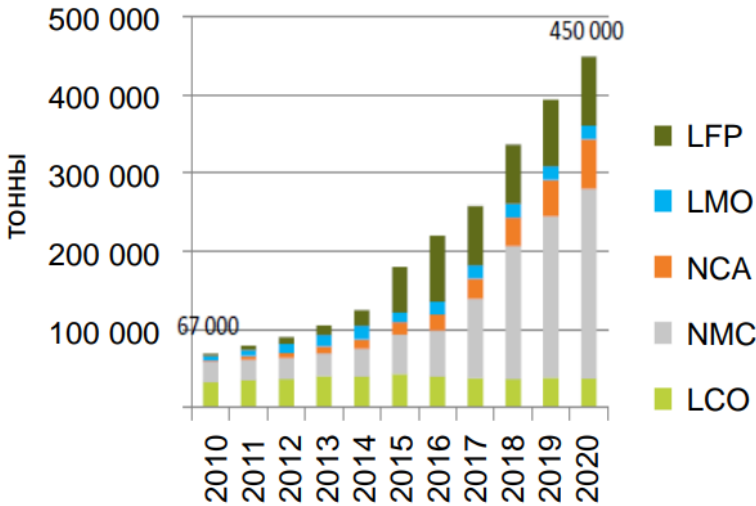
Доля материалов в стоимости ЛИА при серийном производстве более 50%

Амортизация оборудования в стоимости ЛИА около 15%

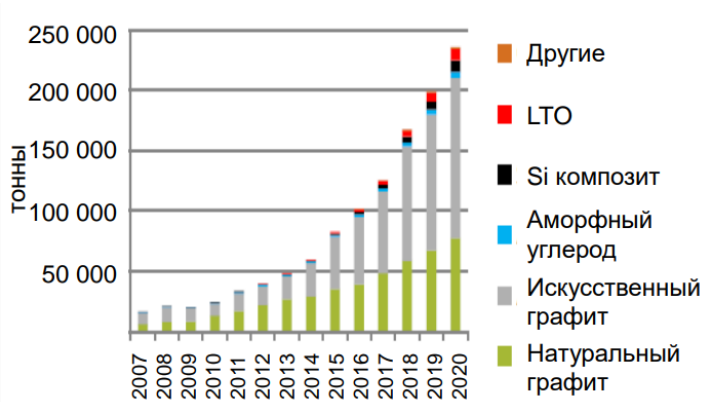
Структура цены элемента [Жданов В.В., Обзор современного уровня промышленных литий-ионных аккумуляторов, Доклад на конференции Русбат 2023]

Структура мирового производства материалов

[Жданов В.В., Обзор современного уровня промышленных литий-ионных аккумуляторов, Доклад на конференции Русбат 2023]



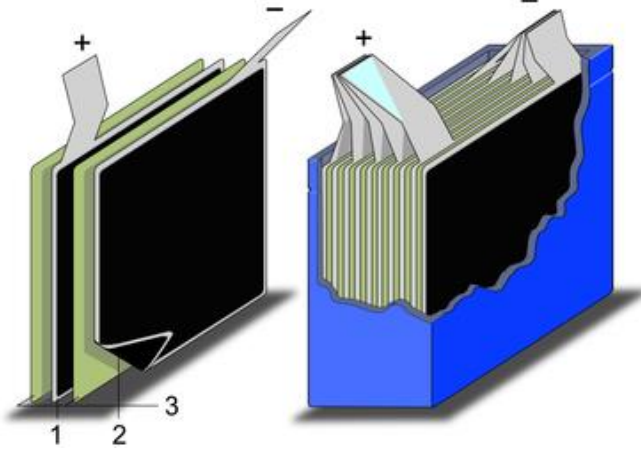
Катод



Анод

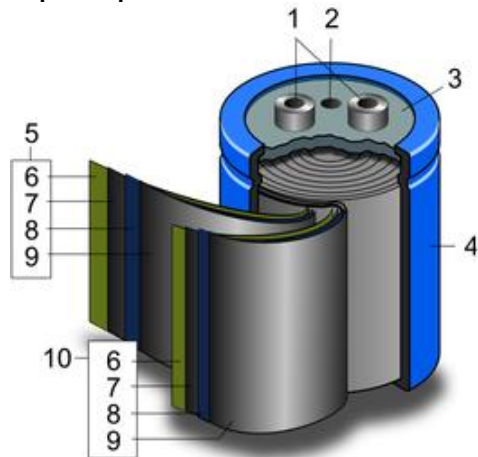
Конструктивные исполнения литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов

Призма



1. положительный электрод, 2. отрицательный электрод, 3. сепаратор

Цилиндр



1. клеммы, 2. предохранительный клапан, 3. уплотнительный диск, 4. Алюминиевый корпус, 5. положительный полюс, 6. сепаратор, 7. углеродный электрод, 8. коллектор, 9. углеродный электрод, 10. отрицательный полюс

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \parallel \text{LiNMC}$

$\text{LiC}_6 \parallel \text{LiFePO}_4$

$\text{LiC}_6 \parallel \text{LiNMC}$



Внешний вид литий-ионных аккумуляторов

Цилиндрическая конструкция характерна для высокомоощных изделий, призматическая – для высокеемких.



**ДИНАМИКА
ПЕРЕРАБОТКИ
КРУПНЫХ
LI-ION АКБ ОТ EVS**



2020
400 кг

2021
1900 кг

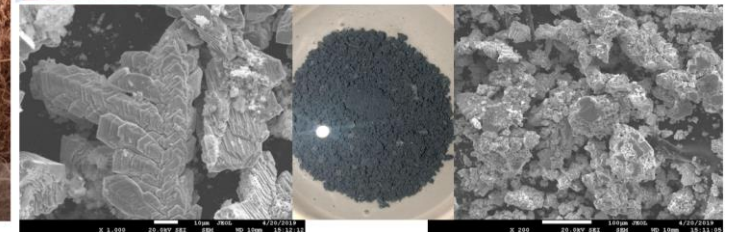
2022
12 000 кг



Наиболее востребованными продуктами переработки являются порошки марганца, никеля и кобальта [Мацюк В.В., Хранение, транспортирование и переработка отходов Li-ion батарей, Доклад на конференции Русбат 2023]

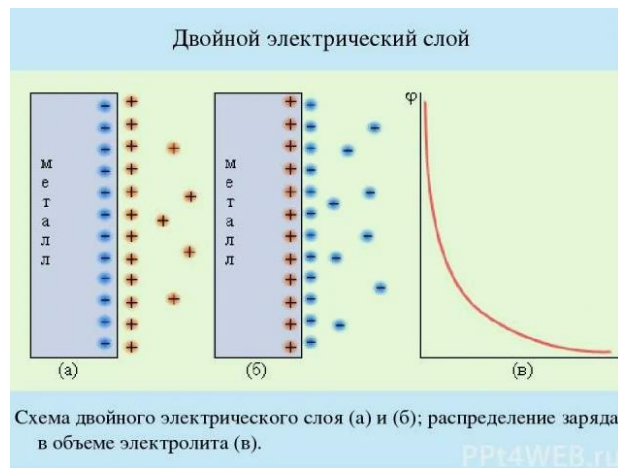


Исходное сырьё



Продукты переработки

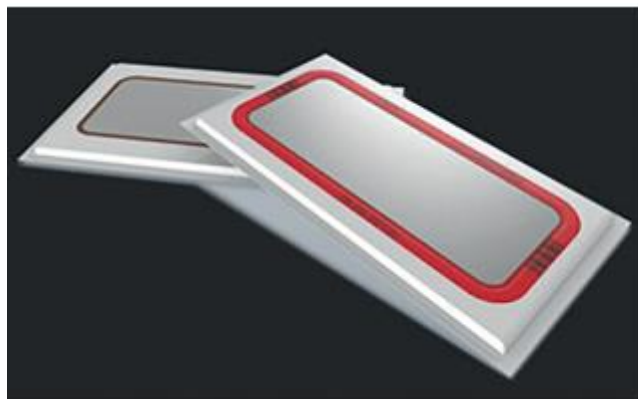
Переработка литий-железофосфатных батарей на данный момент в России не выгодна – нет спроса на получаемые продукты.



Принцип действия основан на заряде и разряде двойного электрического слоя на границе пористого электропроводного электрода и жидкого электролита

В роли электролитов ранее обычно выступали водные растворы кислот и щелочей, впоследствии – растворы органических солей (TEA-BF_4 , TEMA-BF_4) в ацетонитриле, пропиленкарбонате и других органических электролитах. Наиболее распространённый материал электрода – активированный уголь с добавками сажи

Основные достоинства – широкий диапазон рабочих температур (есть элементы с нижним пределом в минус 60 С), высокий ресурс (до 1 млн. циклов), высокая удельная мощность (до 5 кВт/кг)



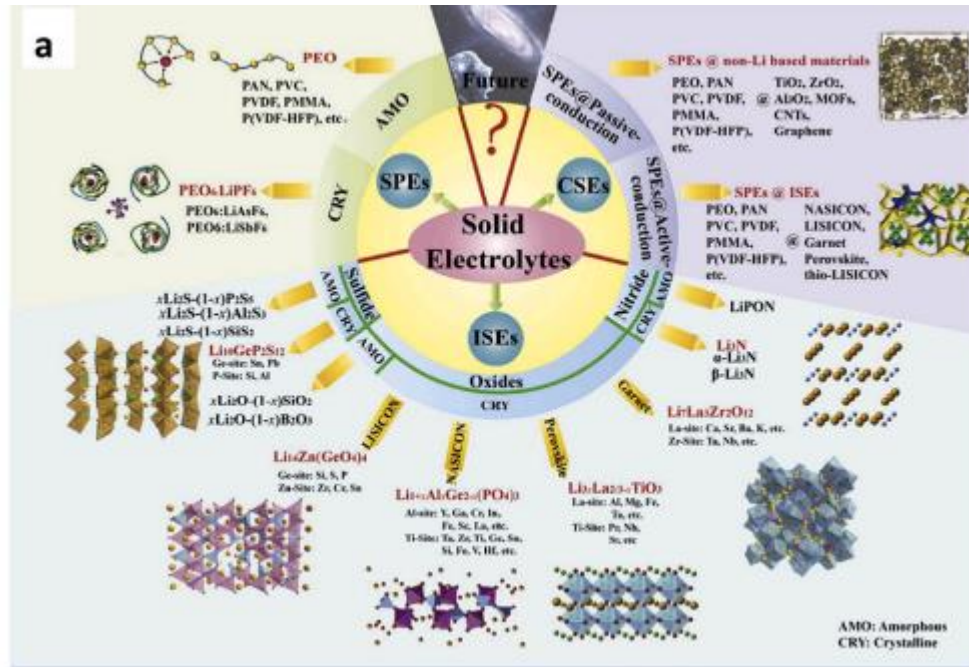
Различные варианты конструктивного исполнения суперконденсаторов

Весьма простая взаимозависимость напряжения, степени заряда и запасенной энергии

$$W = C(U_2^2 - U_1^2)/2$$

Где C – емкость суперконденсатора, U_2 – начальное и U_1 – конечное напряжения разряда

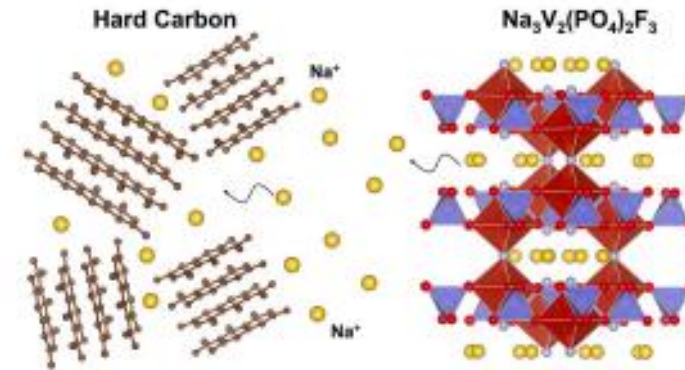
Твердотельные литий-ионные аккумуляторы



S. Kundu and Y. Ein-Eli, Journal of Power Sources 553 (2023) 232267

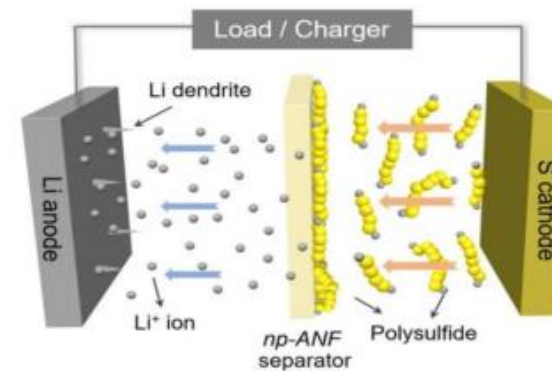
Массовая плотность энергии, Втч/кг	не менее 150
Объемная плотность энергии, Втч/л	не менее 400
Количество циклов заряд-разряд	не менее 800

Натрий-ионные аккумуляторы

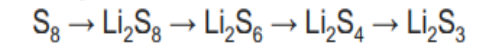


L.H.B. Nguyen et al., Journal of Power Sources 529 (2022) 231253

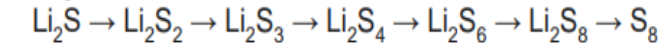
Литий-серные аккумуляторы



Разряд



Заряд



Удельная весовая энергия	Вт·ч/кг	≥ 300	≥ 400	≥ 260
Удельная объемная энергия	Вт·ч/л	≥ 330	≥ 440	≥ 280
Удельная весовая мощность	Вт/кг	60-300	40	520-1040
Удельная объемная мощность	Вт/л	66-330	44	560-1120

[Лозовая О.В., Разработка «пост-литиевых» источников тока в компании РЕНЭРА, Доклад на конференции Русбат 2023]



Коммерчески доступные системы: V|V, Zn|Br

Проблемы: токсичность, температурный диапазон, малая удельная энергоёмкость.

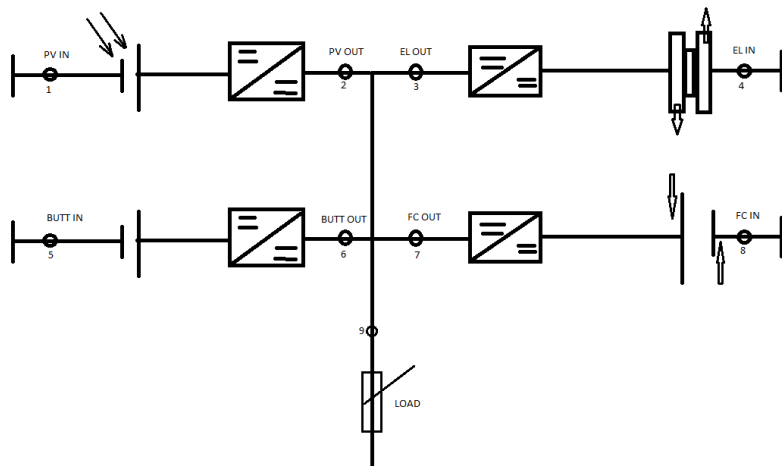
Возможные пути развития – переход к органическим реагентам

Эксплуатационные характеристики некоторых полностью органических проточных редокс- батарей

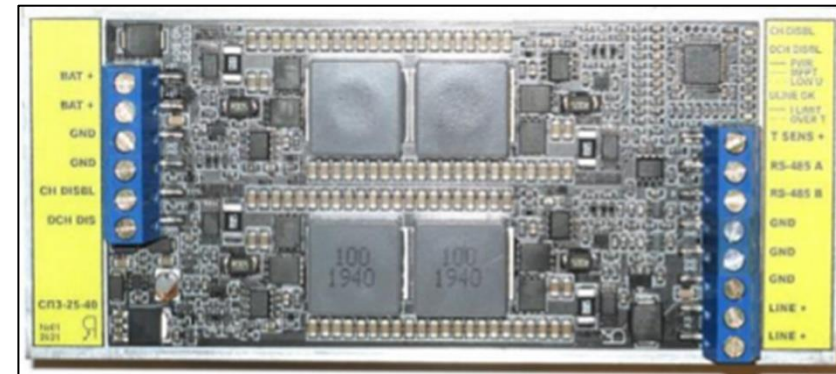
Редокс-система	Отрицательный электрод		Положительный электрод		Напряжение Разомкнутой цепи (НРЦ), В
	Электролит	E_{-} , В	Электролит	E_{+} , В	
V/V	$V^{3+} + e^{-} \rightarrow V^{2+}$	-0,255	$V^{5+} + e^{-} \rightarrow V^{4+}$	0,991	1,2
Fe/Cr	$Cr^{3+} + e^{-} \rightarrow Cr^{2+}$	-0,407	$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$	0,771	1,2
Br/S	$S + 2e^{-} \rightarrow 2S^{2-}$	-0,480	$Br_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Br^{-}$	1,087	1,5
Zn/Br ₂	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0,763	$Br_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Br^{-}$	1,087	1,9
Ti/O	$Ti^{3+} + e^{-} \rightarrow Ti^{2+}$	-0,900	$O_2 + 4H^{+} + e^{-} \rightarrow 2H_2O$	1,229	2,1
Cr/O	$Cr^{3+} + e^{-} \rightarrow Cr^{2+}$	-0,407	$O_2 + 4H^{+} + e^{-} \rightarrow 2H_2O$	1,299	1,6

Редокс-система	Отрицательный активный материал (в разряженном состоянии)	Положительный активный материал (в разряженном состоянии)	Электролит	Компоненты ячейки	Прибл. Экспер. НРЦ, В	Прибл. % Эффективность системы	Кол-во циклов
Антрахинон/бензохинон (кислотная)			1 М H ₂ SO ₄ ; 0,2 М активных материалов	Копировальная бумага / Nafion 117	0,76	Кулоновская: > 95% (8-10 мА·см ²)	>12
Хинокалин/бензохинон (щелочно-кислотная)			0,2 М KOH + 0,067 М KCl + 0,5 М K ₂ SO ₄ ; 0,4 М H ₂ SO ₄ + 0,5 М K ₂ SO ₄ ; 0,1 М активных материалов	Углеродный войлок/ литированного Nafion 117	1,4-1,5	Кулоновская: > 70% (0,35 мА·см ²)	>10
Виологен на полимерной основе/ TEMPO (нейтральная)			2 М NaCl; 15 мл отрицательных активных веществ; 10 мл положительных активных веществ	Углеродные войлоки/ диализная мембрана на основе целлюлозы	1,1	Кулоновская: 99 Энергия: >75 (20-40 мА·см ²)	10
Метилловый виологен/ гидроксил- TEMPO (нейтральная)			1 М NaCl; 0,1 М активных веществ	Углеродные войлоки/ Selemion	1,25	Кулоновская: 99 Энергия: 45-82 (20-100 мА·см ²)	100

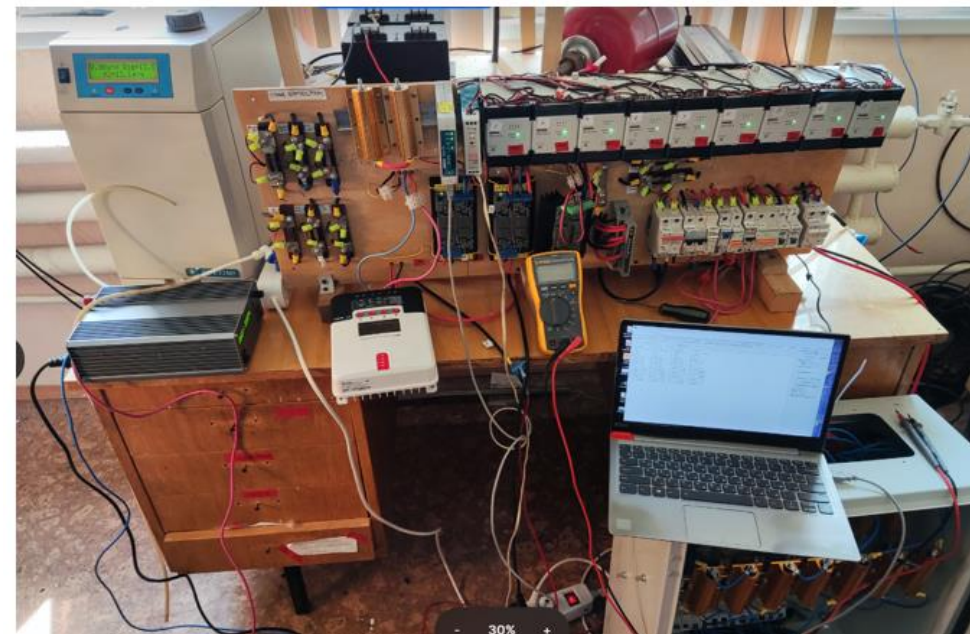
Годяева М. В., Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Олискевич В. В., Остроумов И. Г. Проточные батареи на основе органических редокссистем для крупномасштабного хранения электрической энергии //Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, No 2. С. 59–85. <https://www.doi.org/1018500/1608–4039-2021-21-2-59-85>



Блок-схема гибридной системы с общей шиной постоянного тока



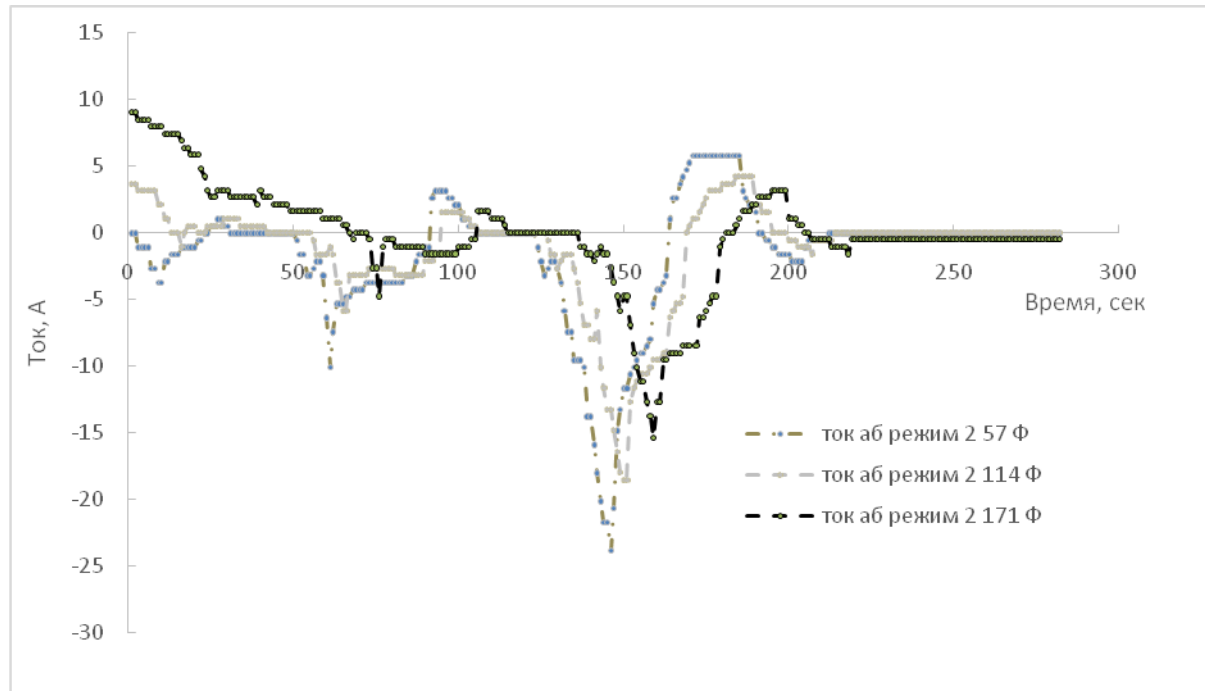
Внешний вид экстремального регулятора СПЗ 25-40



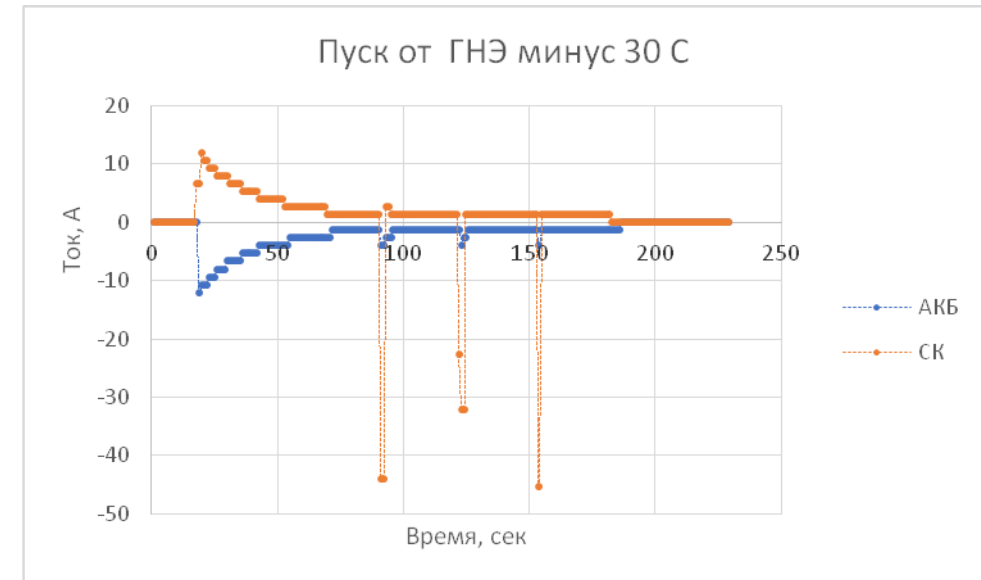
Внешний вид испытательного стенда

Аккумуляторная батарея дополняется суперконденсаторной.

- Снижение предельных токов нагрузки АКБ;
- Возможности холодного запуска ДВС



Зависимость тока аккумуляторной батареи от времени для режима 2 при различной емкости суперконденсаторной батареи



Циклограмма имитации запуска от гибридного накопителя. Ток перекачки – 3,5 С на этапе подзаряда СК, 1,2 С – при разряде.
 $\text{LiC}_6 \parallel \text{LiNMC}$ (Liitokala)

Работоспособность аккумуляторов при низких температурах

Модельные испытания в климатической камере с использованием зарядно-разрядного устройства

Результаты разряда предварительно заряженных аккумуляторов при температуре минус 30 °С повышенными токами

Аккумулятор	Сила тока, С	Отданная энергоемкость, Ач	Отданная энергоемкость, Втч	Отданная энергоемкость в % от номинальной
Microvast LcPO Gen2	0,25	0,001	0,003	0,01
Microvast LcPO Gen2	0,3	0,001	0,002	0,01
Microvast LcPO Gen2	0,45	0	0	0,00
Microvast LcPO Gen2	0,7	0	0	0,00
Microvast LtPO Gen1	0,5	0,5	0,9	4,55
Microvast LtPO Gen1	0,7	0,01	0,017	0,09
Toshiba ScIB	0,75	1	1,73	5,00

Ток разряда 0,8 С (6 А). СКА Delta 7 Ah

Температура, °С	Остаточная энергоемкость, Ач	Остаточная энергоемкость , Втч	Остаточная энергоемкост ь Втч (% от НКУ)
-40	0,39	4,2	8,3
-30	1,03	11,36	22,3
-20	1,58	17,91	35

Ток разряда 0,11 С (5 А). ЛИА Microvast Gen4

Температура, °С	Остаточная энергоемкость, Ач	Остаточная энергоемкость , Втч	Остаточная энергоемкост ь Втч (% от НКУ)
-40	30,87	94,3	54,3
-30	29,5	93,5	53,9
-20	32,7	110	63,4

Расчётные параметры гибридных накопителей на основе аккумуляторов и суперконденсаторов для холодного запуска ДВС

Результаты расчетов по с учетом экспериментальных данных для пускового тока в 7 С.

Параметры						
Пусковой ток, С	7	7	7	7	7	7
Температура, С	-40	-40	-30	-30	-40	-40
Аккумулятор	СКАБ	СКАБ	СКАБ	СКАБ	ЛИАБ	ЛИАБ
Суперконденсатор	присутствует	отсутствует	присутствует	отсутствует	присутствует	отсутствует
Масса, кг	163,1	463,8	163,1	463,8	144,4	1089,3
Объем, л	134,2	252,9	134,2	252,9	73,7	314,4
Стоимость, руб.	100995,8	65625,0	100995,8	65625,0	224174,5	2055454,5
Энергоемкость АКБ по энергетике, Ач	52,3	4,3	19,2	19,2	6,9	3,8
Энергоемкость АКБ по току, Ач	199,3	1662,5	199,3	1662,5	1185,5	13300
Емкость единичного СК по энергетике, Ф	9169,5	0	9169,5	0	3457,6	0
Емкость единичного СК по току, Ф	1856	0	1856	0	1897	0

Результаты расчетов по с учетом экспериментальных данных для пускового тока в 3 С.

Параметры						
Пусковой ток, С	3	3	3	3	3	3
Температура, С	-40	-40	-30	-30	-40	-40
Аккумулятор	СКАБ	СКАБ	СКАБ	СКАБ	ЛИАБ	ЛИАБ
Суперконденсатор	присутствует	отсутствует	присутствует	отсутствует	присутствует	отсутствует
Масса, кг	69,9	198,8	69,9	198,8	61,9	466,8
Объем, л	57,5	108,4	57,5	108,4	31,6	134,7
Стоимость, руб.	43283,9	28125,0	43283,9	28125,0	96074,8	880909,1
Энергоемкость АКБ по энергетике, Ач	22,4	1,8	8,2	8,2	3,0	1,6
Энергоемкость АКБ по току, Ач	85,4	712,5	85,4	712,5	508,1	5700
Емкость единичного СК по энергетике, Ф	3929,8	0	3929,8	0	1481,8	0
Емкость единичного СК по току, Ф	796	0	796	0	813	0

Заключение:

- Подбор технологии аккумулирования электрической энергии должен как можно полнее отвечать особенностям ниши применения накопителя;
- В ряде случаев целесообразно использовать комбинацию нескольких технологий аккумулирования