

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛІСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет інженерії та енергетики

Кафедра електрифікації, автоматизації виробництва та інженерної екології

Кваліфікаційна робота
на правах рукопису

Прищепа Дмитро Вікторович

УДК 621.359.4

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Перспективи розвитку електрохімічних систем акумулювання енергії
(тема роботи)

141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка»

(шифр і назва спеціальності)

Подається на здобуття освітнього ступеня бакалавр

кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Прищепа Д. В.

(підпис, ініціали та прізвище здобувача вищої освіти)

Керівник роботи

Соколовський Олег Феліксович

(прізвище, ім'я, по батькові)

к.т.н., доцент кафедри електрифікації,

автоматизації виробництва та інженерної екології

(науковий ступінь, вчене звання)

Житомир – 2026

АНОТАЦІЯ

Прищепя Д. В. Перспективи розвитку електрохімічних систем акумулювання енергії. Кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня бакалавра за спеціальністю 141 – Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка – Поліський національний університет, Житомир, 2026.

Метою даної роботи є всебічний огляд сучасних систем акумулювання енергії, який включає всі основні системи такого роду, що використовуються сьогодні, а також аналіз перспективних систем.

Ключові слова: акумулювання енергії, відновлювані джерела енергії, електрохімічні системи, акумулятори, саморозряд, оборотні паливні елементи.

ABSTRACT

Pryshchepa D. V. Prospects for the development of electrochemical energy storage systems. Qualification work for the bachelor's degree in specialty 141 - Electric power engineering, electrical engineering and electromechanics - Polissia National University, Zhytomyr, 2026.

The purpose of this work is a comprehensive review of modern energy storage systems, which includes all the main systems of this kind used today, as well as an analysis of promising systems.

Keywords: energy storage, renewable energy sources, electrochemical systems, batteries, self-discharge, reversible fuel cells.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ ЗАПАСАННЯ ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ	6
1.1 Проблеми акумуляування енергії	6
1.2. Огляд електрохімічних системах запасання електроенергії	8
Висновки по розділу 1	14
РОЗДІЛ 2 ОГЛЯД ПЕРСПЕКТИВНИХ СИСТЕМ АКУМУЛЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ	15
2.1 Перспективні системи акумуляування енергії	15
2.2 Огляд саморозряд різних акумуляторних систем	19
Висновки по розділу 2	27
РОЗДІЛ 3 ВОДНЕВІ ТЕХНОЛОГІЇ І ОБОРОТНІ ПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ	28
3.1 Накопичення енергії на основі водневого паливного елементу	28
3.2 Електрохімічний пристрій на основі оборотного паливного елемента	30
Висновки по розділу 3	35
ВИСНОВКИ	36
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	37

ВСТУП

Акумуляування енергії сьогодні є надзвичайно важливим завданням. Пов'язано це насамперед із тим, що за останні 25 років у Західній Європі, США, Австралії та інших країнах почали з досить високим темпом впроваджуватиметься відновлювані джерела енергії (ВДЕ) та, насамперед, вітряна та сонячна енергетика. Встановлені потужності вітроустановок і полів сонячних батарей у тій же Німеччині на сьогодні складають багато десятки Гігават, але при цьому вони мають переривчасту генерацію, з коефіцієнтом використання встановленої потужності (КВПП) в 4-5 разів нижче, ніж у традиційної енергетики (ТЕС, ГЕС, АЕС). Наприклад, для генеруючих об'єктів сонячної енергетики КВВП для кліматичних умов України визначається в середньому в 13-19%. [3]. У перерахунку на рік це означає, що 1 кВт встановленої потужності станції генерує від 1150 до 1600 кВт·год електроенергії.

Ключові фактори, які впливають на КВВП в Україні:

- Регіон розташування: Південні області (наприклад, Одеська, Миколаївська або Херсонська) мають більшу кількість сонячних годин, тому там КУВП може досягати 17–19%. У північних чи західних регіонах цей показник ближчий до 13–15%.
- Кут нахилу та орієнтація: Найвищий виробіток дають панелі, орієнтовані на південь під кутом від 30° до 35°.
- Тип конструкції: Станції зі статичним (нерухомим) кріпленням мають менший КУВП, ніж станції з трекерами, які автоматично повертають панелі за сонцем протягом дня.
- Сезонність: Сонячна генерація в Україні є дуже сезонною. Понад 70-80% від річного обсягу станції виробляють у період із квітня до вересня, тоді як осінньо-зимові місяці дають мінімальну генерацію.

У останні роки, коли резервні потужності традиційної енергетики стали десь менше, ніж встановлені потужності ВДЕ, це призвело, як і слід було

очікувати, до кризових явищ в енергосистемах. Енергетичні проблеми, пов'язані з нераціональним використанням ВДЕ, вже мали місце у Каліфорнії, Південній Австралії.

Усі ці небажані явища можна було б уникнути, якби були адекватні системи акумулювання енергії, що отримується від ВДЕ. При цьому електростанції на ВДЕ стали б повноцінним електростанціями, що постачають в мережу якісну безперебійну електроенергію.

Відповідно до зазначеного **метою роботи** є всебічний огляд сучасних систем акумулювання енергії, який включає всі основні системи такого роду, що використовуються сьогодні, а також аналіз перспективних систем.

Методи дослідження При написанні роботи був проведений аналіз публікацій вітчизняних та зарубіжних фахівців в області сучасних систем акумулювання енергії та перспектив їх розвитку.

Перелік публікацій автора за темою дослідження:

Прищеп Д. В. ПЕРСПЕКТИВНІ СИСТЕМИ АКУМУЛЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ

Матеріали науково-практичної конференції факультету інженерії та енергетики «НАУКОВІ ЧИТАННЯ за підсумками І-го туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт з галузей знань і спеціальностей» 29 квітня 2026 року. Житомир: Поліський національний університет, 2026.- С 195-198.

Соколовський О. Ф., Прищеп Д. В. АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПРИСТРОЮ НА ОСНОВІ ОБОРОТНОГО ПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТА

Матеріали науково-практичної конференції факультету інженерії та енергетики «НАУКОВІ ЧИТАННЯ за підсумками І-го туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт з галузей знань і спеціальностей» 29 квітня 2026 року. Житомир: Поліський національний університет, 2026.- С 195-198.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ ЗАПАСАННЯ ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ

1.1 Проблеми акумуляування енергії

На сьогоднішній день єдиним не лімітованим по енергоємності способом зберігання енергії ВДЕ великої потужності є гідроакумуючі електро - станції (ГАЕС), здатні акумулювати у верхньому напірному гідробасейні енергію води, яка може довгий час «зберігати». акумулювання енергії відомі на сьогоднішній день. В Україні функціонують три основні ГАЕС: Київська, Ташлицька та Дністровська (найпотужніша), які забезпечують стійкість ОЕС України. Гідроакумуючі електростанції (ГАЕС) України є ключовими об'єктами для балансування енергосистеми, які працюють у режимі «накопичення» (споживання) та «генерації» (виробництва) електроенергії.

Недоліком цих систем є те, що густина зберігання енергії на ГАЕС надзвичайно низька. Так, на найбільшій Дністровській ГАЕС при натисканні 100 метрів вона становить 0,3 Вт·г/кг, що більш ніж у 100 разів менше, ніж у свинцевих акумуляторів. Звідси й величезні розміри ГАЕС та величезні капітальні витрати на них. Саме це і стало основною причиною того, що в Західній Європі і США розвиток ВДЕ не супроводжувалося адекватним будівництвом ГАЕС.

У зв'язку з цим виникає необхідність у створенні та вдосконаленні більш компактних і дешевих систем акумулювання енергії, і, насамперед, систем акумулювання електричної енергії, у тому числі систем меншої енергоємності та потужності. Якщо йдеться про механічні системи зберігання енергії, то на сьогодні непогано розроблені супермаховики, здатні за рахунок конструктивних особливостей та властивостей міцності сучасних матеріалів зберігати в кінетичній енергії обертання до 500 Вт·год (1,8 МДж) на кілограм ваги. У СРСР зачинателем створення супермаховиків був інженер Н.В. Ст. Гулія ще 1964 року [2]. Компанія Beacon Power, заснована в США у 1997 році,

зробила суттєвий крок, розробивши серію великих стаціонарних супермаховиків на високоеластичних вуглецевих волокнах для застосування у промислових енергомережах. Супер маховики виробництва Beason Power були здатні запасати енергію в 6 та 25 кВт·год залежно від моделі та мали потужність в 2 та 200 кВт, відповідно [4]. Тим не менш, ці супермаховики через свою складність та дорожнечу у тому числі, виявилися незатребуваними, і компанія Beason Power, яка отримала державний кредит на 43 млн.\$, вже 30 жовтня 2011 року заявила про банкрутство.

Нижче наведена зведена таблиця щільності енергії, що акумулюється в кВт·год/кг для деяких пристроїв і матеріалів (Табл. 1.1) [[10-13].

Таблиця 1.1. Щільність акумульованої енергії в різних пристроях і матеріалах*

Пристрій (матеріал)	Щільність енергії кВт·г/кг без урахування ККД та маси двигуна*	ККД, %	Щільність енергії кВт·год/кг з урахуванням ККД
Водень	38.0	50-60	20.0-23.0
Бензин	13.0-14.0	25-30	3.25-4.2
Свинцево-кислотний акумулятор	0.025-0.04	96-98	0.02-0.039
Гідроємність	0.0003	64	0.0002
Сталевий маховик	0.05	96-98	0.049
Маховик з вуглецевого волокна	0.215-0.5	96-98	0.21-0.49
Маховик з кварцового скла	0.9	96-98	0.88
Кільцевий маховик	1.4-4.17	96-98	1.36-4.0
Стиснене повітря	2 (на 1 м ³)	30-40	0.6-0.8

* вага мотора і генератора, вага балонів і двигунів не враховано

З неї видно, що до механічних систем акумулювання енергії можна також віднести електрогенератори та резервуари високого тиску для зберігання стисненого повітря. Маючи складну і громіздку конструкцію, системи на стислому повітрі мають досить низьку питому енергетику, і поширення не отримали. Тут можна ще відзначити досить екзотичні поки що системи з накопиченням електроенергії в котушці індуктивності зі властивостями надпровідності, які до практичного застосування ще не доведені.

На сьогоднішній день, як легко зрозуміти з Табл. 1.1 , запасена в вуглеводах енергія (нафта, бензин, дизельне паливо) є основним джерелом (і способом зберігання) енергії для нашої цивілізації.

1.2. Огляд електрохімічних системах запасання електроенергії

Нижче наше увагу буде зосереджено на електрохімічних системах запасання електроенергії, оскільки вони мають свої безперечні переваги для вирішення згаданої задачі. Справа в тому, що електрика дуже універсальна у використанні, тому що це високоупорядкована форма енергії, яка може бути ефективно перетворена на інші форми. Тому питома щільність енергії в тому ж бензині (Див. Табл. 1.1) з урахуванням ККД перетворення теплової енергії його згоряння в механічну/електричну енергію становить лише 3.2 – 4,2 кВт·год/кг, що не настільки перевищує питому щільність зберігання енергії у кращих електрохімічних системах сьогодення.

Електрохімічні системи акумулювання енергії накопичують енергію в електрохімічній (хімічній) формі, і це найбільш використовуваний пристрій для зберігання енергії з усього їхнього різноманіття. Насправді, для компактних систем акумулювання електроенергії сьогодні немає альтернативи. Розрізняють три основні типи хімічних (електрохімічних) джерел струму – первинний гальванічний елемент, який незворотно перетворює хімічну енергію на електричну, вторинний або елемент який перезаряджається (акумулятор), і окрему категорію виділяють паливні елементи. Поодинокі електрохімічні елементи зазвичай з'єднують у батарею з метою збільшення загальної напруги та ємності. Електрохімічна реакція у вторинній батареї оборотна. Після розрядження її можна зарядити від зовнішнього джерела. Інтерес до акумуляторних батарей високої ємності виник останнім часом у зв'язку з розробкою електромобілів. Американська компанія Tesla сьогодні серійно випускає повноцінні електромобілі з ємністю літій-іонної батареї до 85 кВт·год, що забезпечує довжину пробігу на підзарядці на новому акумуляторі до 430 км. Вага акумуляторної батареї Tesla Model S - 450 кг, а в зборі з необхідною електронною обв'язкою її вага сягає

540 кг. Але на сьогоднішній день виробництво електромобілів компанією Tesla поки що збиткове.

Існують принаймні п'ять головних типів перезаряджуваних електрохімічних акумуляторів, які доступні на сьогодні:

- свинцево-сірчаноокислотний, $U_{\text{ном ел}} = 2$;
- нікель-кадмієвий (NiCd), $U_{\text{ном ел}} = 1.2-1.3$;
- нікель-металогідридний (NiMH), $U_{\text{ном ел}} = 1.2-1.3$;
- літій-іонний (Li-ion), $U_{\text{ном ел}} = 3.6$; (літій-іонний (Li-ion) з електродом на основі ферофосфату літію, $U_{\text{ном ел}} = 3.3$);
- літій-полімерний (Li-pol), $U_{\text{ном ел}} = 3.7$;

На рисунку 1.1 цих п'яти типів електрохімічних систем представлені питома енергія (на одиницю маси) і щільність енергії (на одиницю обсягу). Як видно, найбільш популярні літій-іонні і літій-полімерні акумулятори помітно перевершують більшість аналогів за цими параметрами. Так, літій-полімерний акумулятор має щільністю енергії до 300 Вт г/л і питоною енергією до 200 Вт · год/ кг.

Найакуратніші акумулятори на сьогоднішній день - це свинцево-кислотні $(-)\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2(+)$.

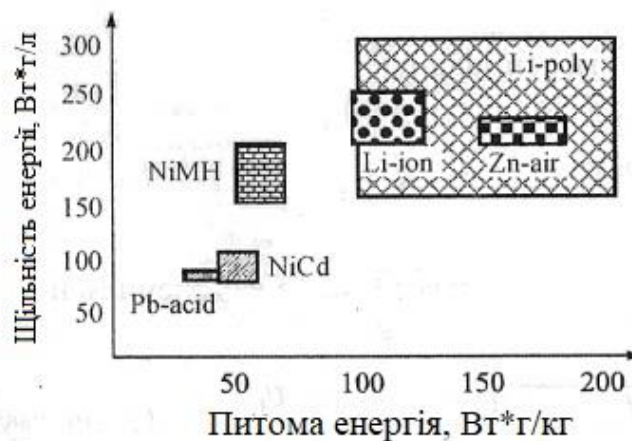


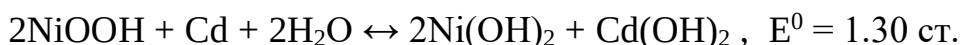
Рисунок 1.1. Питома енергія і щільність енергії різних електрохімічних акумуляторів [7].

Незважаючи на свої низькі питомі характеристики (питома енергія до 40 Вт·г/кг), свинцево-кислотні акумулятори володіють найнижчою вартістю

кіловат-години електроенергії, що запасається, і тому досі безальтернативно використовуються як акумуляторні батареї стартових генераторів для автотранспорту.

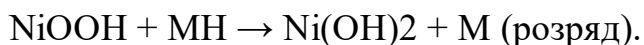
Нікель-кадмієві акумулятори мають більш високу питому енергоемність, ніж свинцево-кислотні акумулятори – до 65 Вт/год/кг. Нікель-кадмієві акумулятори зберігають працездатність і за температур нижче нуля. Ресурс акумуляторів складає 100 – 500 циклів, термін служби 8 - 10 років.

Струмоутворююча оборотна реакція для таких акумуляторів:



Катодом є гідрат окису нікелю Ni(OH)_2 з графітовим порошком, електролітом - гідроксид калію (KOH) іноді з додаванням LiOH (для утворення нікелатів літію та збільшення ємності на 21–25 %), анодом - гідрат окисами кадмію Cd(OH)_2 або металевий кадмій Cd (у вигляді порошку). В даний час ведуться дослідження по підвищення кількості циклів зарядки-розрядки та зниження гістерезису [5,6], проте рівень питомої потужності літієвих акумуляторів за питомими характеристиками досягти навряд чи не вдасться.

Нікель-металогідридний акумулятор (Ni-MH) - вторинне хімічне джерело струму, в якому анодом є водневий металогідридний електрод (зазвичай гідрид нікель-лантану або нікель-літію), електроліт - гідроксид калію, катод - оксид нікелю. Ці акумулятори почали розроблятися ще 1970 року як заміна нікель-кадмієвим акумуляторам, але спочатку не вдавалося отримати достатньо стійкі металогідридні сполуки. Такі з'єднання для використання в акумуляторах були розроблені до 1980 року. Починаючи з кінця 1980-х років, NiMH-акумулятори постійно вдосконалювалися, головним чином за щільністю енергії, що запасається. Вони мають приблизно на 20 % велику ємність при тих же габаритах, ніж нікель-кадмієві акумулятори, але менший термін служби - від 200 до 300 циклів заряду/розряду. Саморозряд приблизно в 1.5-2 рази вище, чим у нікель-кадмієвих. Загальна реакція в Ni-MH акумуляторі:

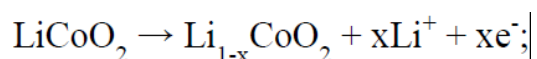


При зарядці на негативному електроді метал перетворюється в гідрид.

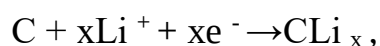
При розрядці відбувається зворотний процес. Головним матеріалом, що визначає характеристики Ni-MH акумулятора, водень- абсорбуючий сплав, який може поглинати об'єм водню, що у 1000 разів перевищує свій власний об'єм. Найбільшого поширення набули сплави типу LaNi_5 , в яких частина нікелю замінена марганцем, кобальтом та алюмінієм для збільшення стабільності та активності сплаву. Для зменшення вартості деякі фірми-виробники замість лантану застосовують міш-метал, який являє собою суміш рідкісноземельних елементів, їх співвідношення в суміші близьке до співвідношення в природних рудах, що включають, крім лантану, також церій, празеодим і неодим [7,8].

Серед найефективніших акумуляторів особливе місце посідають **літій-іонні**. Літій найактивніший відомий відновник. Він має величезний ресурс зберігання енергії. 1 кг літію здатний зберігати 3860 ампер-годин. Літій-іонні (полімерні) акумулятори - найпопулярніший тип акумуляторів у таких пристроях як стільникові телефони, ноутбуки, цифрові фотоапарати, відеокамери та електромобілі. Перший літій-іонний акумулятор випустила корпорація Sony у 1991 році. Розрядна напруга літій-іонних акумуляторів може досягати 3.7 Ст. Їхня питома енергоємність практично максимальна з широко використовуваних типів акумуляторів, і лежить в діапазоні 110-250 Вт·г / кг, що у 6-7 вище, ніж у свинцево-кислотних акумуляторів.

При зарядці літій-іонного акумулятора відбуваються реакції: на позитивному електроді:



на негативному електроді:



де x – ступінь інтеркаляції. Тобто, при розряді літій-іонного акумулятора

відбувається деінтеркаляція (витяг) іонів літію з вуглецевого матеріалу (на негативному електроді) і інтеркаляція іонів літію в кобальтат літію (на позитивному електроді). При заряді процеси йдуть у зворотному напрямку. Отже, у всій системі відсутній металевий (нуль-валентний) літій, а процеси заряду та розряду зводяться до перенесення іонів літію з одного електрода на інший. Однак це не повністю вирішувало проблему безпеки акумуляторів цього типу.

Зараз, поряд з раніше найпоширенішими LiCoO_2 та деякими іншими дорогими електродними матеріалами, все більше застосування знаходить дешевший літій-залізофосфат (див. нижче), який допускає більше високу швидкість зарядки, але напруга таких акумуляторів нижче $U_{\text{ном}} = 3.3$ (рис. 1.2). Будь-який літій-іонний акумулятор вимагає спеціального контролера заряду, що призводить до відомих незручностей та збільшення ціни літій-іонних акумуляторів. Це необхідно тому, що такі акумулятори дуже чутливі до перезаряду та глибокого розряду, внаслідок чого можливе зростання дендритів (кристалітів) літію на електродах, що призводить до замикання електродів і можливого загоряння/вибуху літійового акумулятора. Так, акумулятор для автомобіля Tesla Model S на 85 кВт·год коштує 45000 доларів США - фактично половину вартості всього автомобіля, тоді як вартість свинцево-кислотних акумуляторів на таку саму ємність становить лише 5-6 тис. доларів США.

До цього часу в масовому виробництві літій-іонних акумуляторів, в основному використовуються кобальт . літію LiCoO_2 і тверді розчини на основі ізоструктурного йому нікелату літію. Сумарний процес в акумуляторі такого типу:



Застосування кобальтату літію викликало багато нарікань, пов'язаних з дослідженнями щодо заміни літію на більш доступний натрій і створень натрій-іонних акумуляторів [27-29], це зв'язано дорожнечою та токсичністю кобальту. Також кобальт може віддати при розрядці не більше половини інтеркалованого літію, після чого починається відновлення кобальту, який утворює дендрити, що з урахуванням утворення кисню при перезарядці може

призводити до короткого замикання і самозаймання. Для усунення цього серйозного недоліку сьогодні інтенсивно ведуться дослідження щодо заміни кобальту літію на більш доступний і дешевий, і менш токсичний та вибухонебезпечний матеріал [19,20].

Дуже перспективним є літій-залізо фосфат (LiFePO_4). У 2003 році в Массачусетському Технологічному університеті (MIT) стали експериментувати зі зменшенням розмірів окремих частинок LiFePO_4 до 100 нанометрів (глибина інтеркаляції літію в кристалічну структуру LiFePO_4 становить 50 нм). Завдяки збільшеній у тисячі разів площі активній поверхні та поліпшенню електропровідності за рахунок покриття LiFePO_4 наночастинками вугле роду, батареї з катодом з нано-структурованого LiFePO_4 перевершували звичайні з катодом з кобальтату літію по струмах розряду (рис. 1.2), причому кристалічна структура LiFePO_4 при циклюванні практично не змінювалася, тому кількість робочих циклів батареї зросла до 5000. При цьому вони були здатні ефективно працювати при знижених температурах. Електрохімічні процеси в таких акумуляторах наведені нижче:

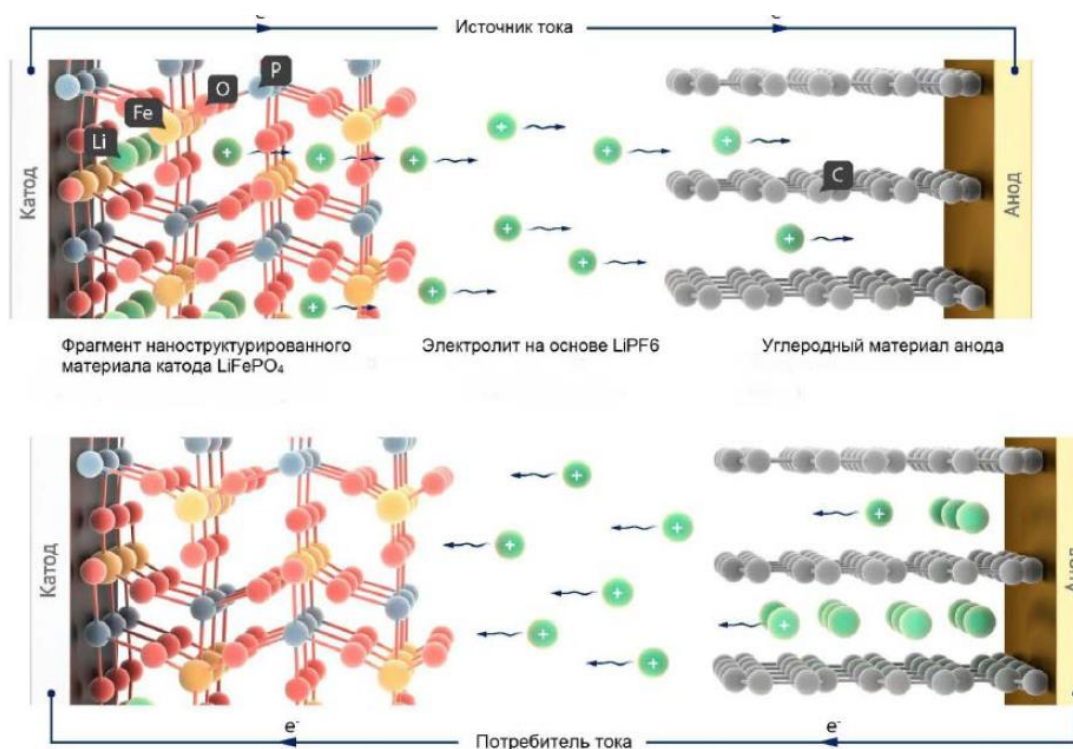


Рисунок 1.2. Принципова схема роботи літій-залізофосфатного акумулятора із наноструктурованим матеріалом катода [12]



Дослідження щодо поліпшення способів синтезу наноструктурованих матеріалів катода літій-ферофосфатних акумуляторів продовжуються [2], у тому числі і в Україні [6].

Оскільки літій - дорогий та рідкісний матеріал, сьогодні активно ведуться роботи по розвитку літій- полімерних акумуляторів.

Літій-полімерний акумулятор - це вдосконалена конструкція літій-іонного акумулятора . Як електроліт використовується твердий полімерний матеріал з включеннями гелеподібного літій-провідного наповнювача. Не маючи рідкого електроліту, він може працювати за низьких температур до -20°C . Вдосконалення полімерних електролітів для цих батарей ведеться в галузі введення добавок, що пригнічують утворення дендритів [10] та створення нових полімерних нанокомпозитів з покращеними характеристиками [11].

Висновки по першому розділу

Серед найефективніших акумуляторів особливе місце посідають літій-іонні. Літій найактивніший відомий відновник. Він має величезний ресурс зберігання енергії. 1 кг літію здатний зберігати 3860 ампер-годин. Літій-іонні (полімерні) акумулятори - найпопулярніший тип акумуляторів у таких пристроях як стільникові телефони, ноутбуки, цифрові фотоапарати, відеокамери та електромобілі .

РОЗДІЛ 2

ОГЛЯД ПЕРСПЕКТИВНИХ СИСТЕМ АКУМУЛЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ

Існує і розвивається цілий клас хімічних джерел струму – метало-повітряні елементи. Єдиним -впровадженим у промислове виробництво його представником є зараз цинково-повітряні гальванічні елементи з цинковим анодом, що витрачаються, що випускаються обмеженими серіями. Ці елементи живлення невеликого розміру продають компанії Duracell, Eveready, Varta, Matsushita, GP. Інші метало-повітряні системи – насамперед алюміній-повітряні, літій-повітряні, натрієво-повітряні перебувають у стані розробок. Ведуться спроби створення повітряно-цинкових елементів, що перезаряджаються (аккумуляторів) [13], в яких при підключенні зовнішнього джерела струму на аноді буде протікати реакції відновлення цинку [14]. Такі джерела струму, особливо літій- повітряні [5,6] і натрій-повітряні [77], можуть мати в перспективі хорошу стабільність та низький ступінь саморозряду при тривалому зберіганні, але є суттєві проблеми у технології, серед яких значна втрата енергії за рахунок теплового розсіювання при зарядці (до 30%) та відносно швидка деградація ємності.

2.1 Перспективні системи акумулювання енергії

Редокс-аккумулятор (від англ. Redox - REDuction (відновлення) + OXidation (окислення)) або проточний аккумулятор складається з ємностей з електролітами (розчини солей або інших хімічних сполук з різними ступенями окислення одного або декількох елементів), допоміжних вузлів (насоси для прокачування електроліту по контурам анодів і катодів) і оборотних електрохімічнихосередків з іонообмінними мембранами.

Принцип роботи аккумулятора (рис. 2.1) полягає в тому, що на одному з електродів протікає оборотна реакція окислення одного з елементів пари з передачею електрона (через зовнішній ланцюг) та протона (через іонообмінну мембрану) на другий електрод, де відбувається зворотний процес - відновлення другого елемента, що знаходиться в розчині. Безперечним плюсом даної системи є те, що енергоємність і потужність розділені і масштабуються незалежно: енергоємність визначається запасом розчинів солей, а потужність - кількістю та площею електрохімічних

осередків. Перезарядження системи здійснюється за рахунок запуску процесу в зворотну бік (з подачею зовнішнього напруги на комірки) або перезавантаження ємностей свіжими розчинами. Це в принципі дозволяє використовувати такі системи в як потужні накопичувачі енергії для ВДЕ, які можуть перевищувати тільки гідроакumuлюючі електростанції.

Великі системи проточних акумуляторів сумарною потужністю більше 100 кВт були в експлуатації у Японії вже в 1996 року. Потужність ж сучасних установок сягає десятків мегават, наприклад, у Японії існує система регулювання частоти струму потужністю 60 МВт.

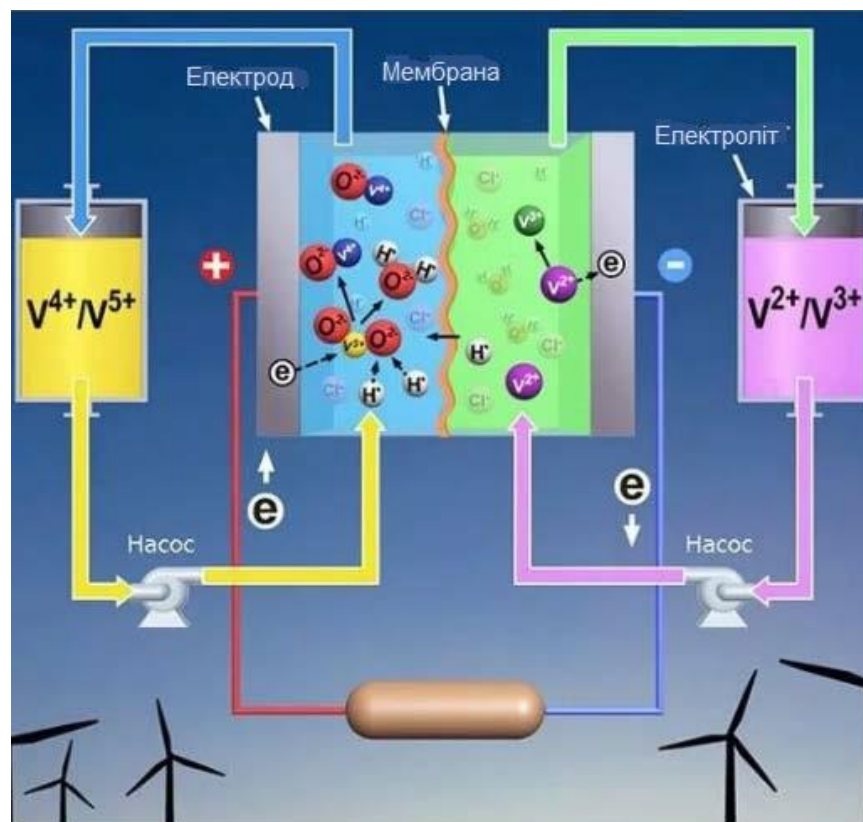


Рисунок 2.1. Принцип роботи редокс-акумулятора [15]

Найбільшого поширення набула система з використанням ванадію [11]. У ванадієвих та інших редокс-накопичувачах використовуються вуглецеві неткані матеріали з розвиненою поверхнею як електроди, вуглець-полімерні композитні біполярні пластини та перфторовані протоніообмінні мембрани типу Nafion (у разі сірчанокислотного електроліту). Каталізатори на електродах відсутні, хоча в ряді досліджень, спрямованих на підвищення щільностей струму, розглядаються наноструктуровані системи на основі

рутенію та паладію. ККД системи становить 75-80%. З недоліків даної системи можна відзначити, що гранична концентрація солей ванадію в сірчаній кислоті обмежує енергоємність системи до 32 Вт·г/кг, що можна порівняти зі свинцево-кислотними акумуляторами. Крім того, висока вартість існуючих систем: 3000-4000 \$/кВт, що робить їх на сьогоднішній день одиничними та унікальними.

Як високотемпературні акумулятори слід відзначити акумулятори на основі електрохімічних систем типу натрій-сірка, літій-сірка, літій-алюміній-сульфід заліза, що працюють з твердим або розплавленим електролітом при температурах 300-450°C. При цих температурах у найбільш поширених сірчано-натрієвих акумуляторах сірка, натрій та продукти реакції -сульфіди натрію Na_2S_x при $x \geq 3$ знаходяться у розплавленому стані.

Струмоутворююча реакція: $2\text{Na} + x\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_x$.

Процес відновлення сірки зазвичай проводять до Na_2S_3 . При подальшому відновленні утворюються продукти, які при температурах 300-350°C знаходяться в твердому стані, що ускладнює роботу акумулятора. Незважаючи на досягнутий прогрес, питання про практичне використання батареї на базі цієї системи залишається проблемним. Основними факторами, що стримують, є малий ресурс сепаратора, дорогі матеріали ущільнення та електроліту, складність забезпечення необхідного теплового режиму і т.д. Дані щодо досягнутої питомої енергії таких систем коливаються не більше 85-150 Вт·г/кг при питомій потужності 30-40 Вт/кг. На сьогоднішній день є повідомлення про реалізацію Na-S акумулятора на основі сепаратора з твердого електроліту на основі β -окису алюмінію (глинозему) тетра-етилен-гліколь-диметил-ефірного електроліту та композитного S/C катода, працюючого за кімнатних температур [10].

Ще один перспективний вигляд систем запасання енергії – так звані суперконденсатори або іоністори.

Іноді їх називають двошаровими електрохімічними конденсаторами. Суперконденсатор – це конденсатор з органічним або неорганічним

електролітом, «обкладками» в якому служить подвійний електричний шар на межі розділу електрода та електроліту. За характеристиками займає проміжне становище між конденсатором і хімічним джерелом струму. Для досягнення максимальної ємності необхідно забезпечити якомога більшу поверхню контакту електроліту з електронним провідником. Широко використовуються вуглецеві нанотрубки і наноструктурований вуглець з високорозвиненою поверхнею пір як матеріал електродів, т.к. вони мають велику площу поверхні, що змочується електролітом, високу електронну провідність, хорошу хімічну та електрохімічну стабільність та досить низьку ціну. Місткість таких пристроїв на порядки вища за ємність сучасних сухих та електролітичних конденсаторів.

Подвійношаровий суперконденсатор (ПСК) складається з двох пористих електродів з електроннопровідних матеріалів, розділених заповненим електролітом сепаратором (рис. 2.2). Процес запасання енергії в ДБК здійснюється за рахунок поділу заряду на двох електродах з досить великою різницею потенціалів між ними. Електричний заряд ДБК визначається ємністю подвійного електричного шару. Подвійний електричний шар на поверхні кожного електрода є окремим конденсатором. Між собою вони з'єднані послідовно через електроліт, що є провідником з іонною провідністю.

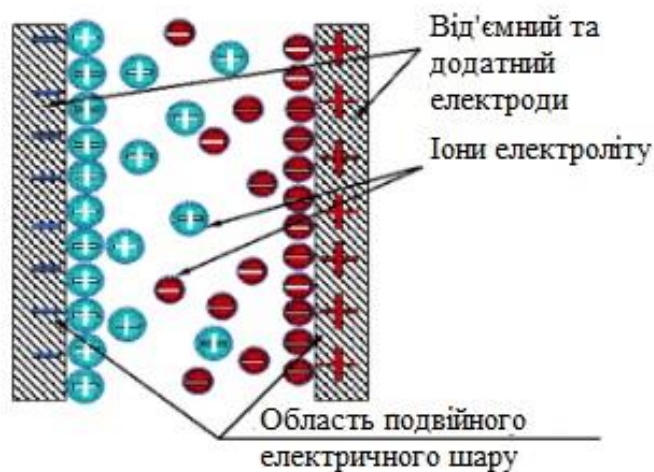


Рисунок 2.2. Схематичне зображення подвійношарового

суперконденсатора

Крім симетричних супер конденсаторів розрізняють ще асиметричні або гібридні суперконденсатори. У гібридних конденсаторах використовують електроди різних типів. Наприклад, як позитивний електрод виступає оксид металу, а негативний електрод являє собою активований вуглецевий матеріал. Принципово існує два типи гібридних конденсаторів: з водним і неводним електролітом. Вони один з електродів (негативний) виконаний з активованого вугілля, а другий - «Фарадійський електрод» з оксидів металів (наприклад, NiOOH/KOH/C , $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}$) або матеріалів, оборотних у неводних електролітах. Робоча область потенціалів конденсатора складає 0.6- 2.1 В. Питома енергія гібридних конденсаторів вище, ніж в ДСК, але нижче, ніж в акумуляторів [14].

Суперконденсатор від акумуляторів різних типів відрізняється значно меншою енергоємністю (комерційні зразки 6-10 Вт·г/кг або 5-8 Вт·г/л, новітні розробки на основі графена [12] у лабораторних умовах до 83 Вт·год/кг або 60 Вт·год/л), підвищеною питомою потужністю (2-10 кВт/кг), високим ресурсом порівняно з акумуляторами (до 100000 циклів і більше) та відсутністю обмежень по глибині розряду. Підвищена питома потужність дозволяє використовувати суперконденсатори в додатках, де потрібно короткочасно різко підвищувати робочу потужність, наприклад, в автомобілях на водневих паливних елементах або акумуляторах, щоб не робити паливний генератор/акумулятор надмірно потужним. Так, тридцятикілограмовий суперконденсатор може подавати на електродвигун потужність 100 кВт протягом 10 секунд.

Однак для систем акумулювання енергії вкрай важливою величиною є ефективність збереження накопиченої енергії, тобто. низький саморозряд у разі вищезгаданих систем.

2.2 Огляд саморозряд різних акумуляторних систем

Будь-яку акумуляторну систему характеризує здатність утримувати накопичену енергію протягом часу. Подібна властивість характеризується так

званим саморозрядом акумуляторної системи і є наслідком фізико-хімічних процесів, лежачих в основі її складу та конструкції. Саморозряд не слід плутати з терміном служби акумулятора, який зазвичай характеризується кількістю циклів заряду-розряду або безпосередньо годинами служби, перш ніж ємність акумуляуючої системи падає до неприйняттого значення, яким зазвичай вважається 80% від початкової ємності нового акумулятора. Очевидно, що найнижчий саморозряд мають системи, де робоча речовина, що акумулює енергію, знаходиться в окремій герметичній ємності або резервуарі. Тобто за визначенням гідроакumu ліруючі станції і традиційні системи на вуглеводневому паливі мають найнижчий саморозряд з можливих. Сюди ж слід віднести і регенеративні водневі системи, про які йтиметься нижче, де водень, що виробляється шляхом електролізу, накопичується в балонах високого тиску або металевих/інтерметалевих гідридах [13,14] для подальшого вироблення електрики паливними елементами.

Першими з розглянутих вище електрохімічних систем були свинцево-кислотні акумулятори. Їхній саморозряд багато в чому обумовлюється перебігом побічної реакції розчинення свинцю в сірчаній кислоті з виділенням водню.

Виділення водню має місце при зберіганні зарядженого **свинцево-кислотного акумулятора** [5]. Швидкість саморозряду залежить від температури, обсягу електроліту та його концентрації, але найбільше від чистоти компонентів. Є й інші побічні реакції, що призводять до саморозряду, наприклад, мимовільна реакція відновлення діоксиду свинцю на позитивному електроді. У процесі експлуатації саморозряд свинцево-кислотного акумулятора може збільшуватися і через утворення дендритних містків з металевого свинцю або утворення великих кристалів сульфату свинцю на негативному електроді [66]. Втрати ємності свіжовиготовленого акумулятора за рахунок саморозряду, як правило, не перевищують 2-3% на місяць. Але під час експлуатації вони швидко збільшуються. При температурі 20 °C середня втрата ємності на місяць зазвичай вказується в 5% для герметичного

свинцевокислотного акумулятора, що не обслуговується.

Саморозряд **герметичних Ni-Cd акумуляторів** визначається в першу чергу термодинамічною нестійкістю позитивного оксидно-нікелевого електрода. Вплив на саморозряд мікровитік між різнополярними електродами порівняно мало на початку експлуатації, але зростає з часом. При відключенні акумулятора від зарядки високий потенціал поверхні зарядженого оксидно-нікелевого електрода поступово знижується. Рівні зарядженості поверхневих та глибинних шарів електрода вирівнюються, і швидкість саморозряду знижується. Через відхилення в рецептурі та технології швидкість саморозряду та рівень стабілізації залишкової ємності в акумуляторів різних серій навіть одного виробника можуть суттєво відрізнятися. Процес саморозряду веде і до загального зниження напруги (на 30-50 мВ) [7].

Типовий характер зміни втрат ємності Ni-Cd акумуляторів зображено на рис. 2.3 . Зберігання акумуляторів при низькій температурі знижує втрати: зазвичай саморозряд при 0°C вдвічі менше, ніж за 20°C. З рис. 2.3 видно, як з часом знижується швидкість саморозряду. Загалом, вважається, що середнє значення саморозряду - на 15-20% при 20 °C на місяць є досить великою величиною.

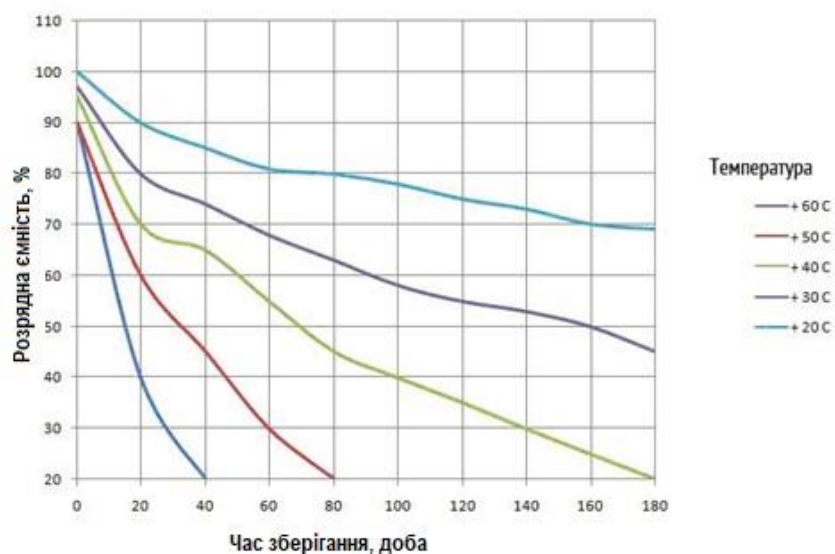


Рисунок 2.3. Саморозряд герметичного нікель-кадмієвого акумулятора при різних температурах зберігання [8].

Слід зазначити, що вихідний гідроксид нікелю в Ni-Cd акумуляторі може існувати в різних формах, що певною мірою впливає на саморозряд [9].

У **нікель-металогідридних акумуляторів** немає "ефекту пам'яті", властивого Ni-Cd акумуляторам, але їм також характерний саморозряд. Через місяць при кімнатній температурі втрата ємності становить до 20-30 %, що є дуже значною величиною, але при подальшому зберіганні втрати зменшуються до 3-7 % на місяць. Таким чином, через рік зберігання у традиційного Ni-MH акумулятора зазвичай залишається менше 10% від початкової ємності. Швидкість саморозряду підвищується зі збільшенням температури. Типовий графік саморозряду Ni-MH акумулятора представлений на рис. 2.4. Нікель- металогідридні акумулятори з низьким саморозрядом (Англ. *low self-discharge nickel-metal hydride battery* , LSD NiMH), вперше були представлені в листопаді 2005 року фірмою Sanyo під торговою маркою Eneloop . Пізніше багато світових виробників представили свої LSD NiMH-акумулятори. Для них між заряджанням та використанням акумулятора може пройти більше трьох тижнів. Звичайні NiMH-акумулятори втрачають до 10 % ємності заряду протягом перших 24 годин після заряду, потім струм саморозряду стабілізується лише на рівні до 0.5 % ємності на день. Для LSD NiMH цей параметр зазвичай знаходиться в діапазоні від 0.04 % до 0.1 % ємності на день. Виробники стверджують, що покращивши електроліт і електрод, вдалося досягти кратних переваг LSD NiMH щодо класичної технології. [10].

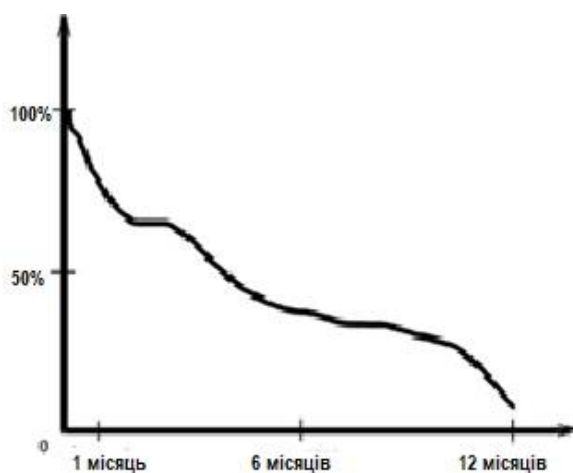


Рисунок 2.4. Типовий графік саморозряду Ni-MH акумулятора [11]

Літій-іонні акумулятори, які мають рекордну питому щільність зберігання енергії, мають ще й порівняно низький саморозряд. Саморозряд Li-ion акумуляторів складає 4-6 % за перший місяць (при 100 % (за меншою зарядкою, відповідно, і менший саморозряд), потім саморозряд істотно менше: за 12 місяців акумулятори втрачають 10-20% запасеної ємності. Втрати ємності у Li-ion акумуляторів у кілька разів менші, ніж у нікель-кадмієвих акумуляторів, як при 20°C, так і при 40°C. Ресурс літій-іонних акумуляторів: 500-1000 циклів заряд-розряд.

На рисунку 2,5 представлений графік саморозряду літій-іонного акумулятора на основі кобальтату літію. Максимальна швидкість саморозряду спостерігається у першому місяць (у найгірших варіантів акумуляторів до 10%), а потім швидкість саморозряду істотно зменшується, так що за рік зберігання сучасний літій-іонний акумулятор може зберегти 75-80% своєї початкової ємності, якщо був заряджений на всі 100% [12, 13]. Саморозряд літій-іонного акумулятора залежить від температури. Знижуючи температуру, можна знизити і саморозряд літій-іонного акумулятора, але зі зниженням температури різко знижується і швидкість основної струмоутворюючої реакції, що призводить до помітної втрати потужності та працездатності акумулятора вже при температурах нижче 4 °C. Для придушення саморозряду сьогодні ведуться дослідження спеціальних добавок у електроліт літій-іонних акумуляторів, наприклад, добавок триметилборату до карбонатного електроліту [14].

Первинні джерела струму зберігають запасену енергію найкраще, наприклад, всі літієві елементи відрізняються малими швидкостями саморозряду, тобто гарним збереженням. Найкраще зберігання серед первинних джерел струму мають елементи системи літій-йод, у яких втрата ємності за рахунок саморозряду не перевищує 10% за 10 років зберігання [16]. Втрата ємності за рахунок саморозряду елементів інших систем складає 0.5-3% на рік, літій-марганцеві первинні джерела струму зберігають енергію

протягом кількох років [7, 8]. Для звичайних побутових «алкалінових» (лужних) батарейок саморозряд становить лише 3.5 % на рік. Сьогодні ведуться дослідження з виготовлення гнучких плівкових перезаряджуваних батарей цієї системи [59], хоча майже значних результатів немає.

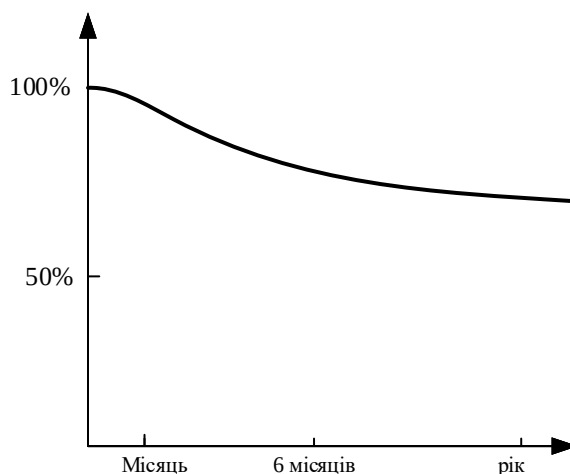


Рисунок 2.5. Типовий графік саморозряду сучасного літій-іонного акумулятора на основі кобальтату літію (LiCoO_2) при 20°C [5].

У табл. 2.1 представлені дані щодо очікуваного саморозряду деяких хімічних джерел струму. Там також наведено дані щодо саморозряду високотемпературних літій-сірчаних акумуляторів, які в різних джерелах достатньо суперечливі: 34 % протягом 80 днів зберігання [10], 36% після 360 днів зберігання [61], що пов'язано з глибиною заряду акумулятора та складом електроліту, що використовується [6].

Таблиця 2.1. Очікуваний саморозряд хімічних джерел струму при зберіганні (20°C).

Електрохімічна система	Саморозряд
Первинний літійовий елемент	10% за 5 років
Первинні лужні елементи	2-3% в рік
Свинцево-кислотні герметизовані акумулятори	5 % в місяць
Нікель-металгідридні та нікель-кадмієві акумулятори	10–15 % за перші 24 год, потім 10-15 % в місяць
Літій-іонні акумулятори	5 % за перші 24 год, потім 1-2% в місяць
Літій-сірчані акумулятори	3 - 12% в місяць

Саморозряд всіх джерел струму збільшується за більш високої температури [13]. Як правило, саморозряд збільшується в 2 рази зі збільшенням температури на 10°C (рис. 2.6).

Багато циклів також збільшує саморозряд всіх систем. Наприклад, для металогідридних систем саморозряд збільшується після 300-400 циклів, тоді як для нікель- кадмієвих акумуляторів підвищений саморозряд спостерігають після 1000 циклів. Для літій-іонних акумуляторів саморозряд залежить від кількості циклів. Суттєвіший вплив на саморозряд надає температура і зберігання у стані повного заряду. Саморозряд літій-іонних акумуляторів збільшується зі збільшенням температури та підвищенням ступеня зарядженості (табл. 2.2).

Таблиця 2.2. Вплив температури і ступеня зарядженості на саморозряд літій-іонних акумуляторів на місяць

Ступінь зарядженості	0°C	25°C	60°C
Повний заряд	6 %	20 %	35 %
40-60% заряд	2 %	4 %	15 %

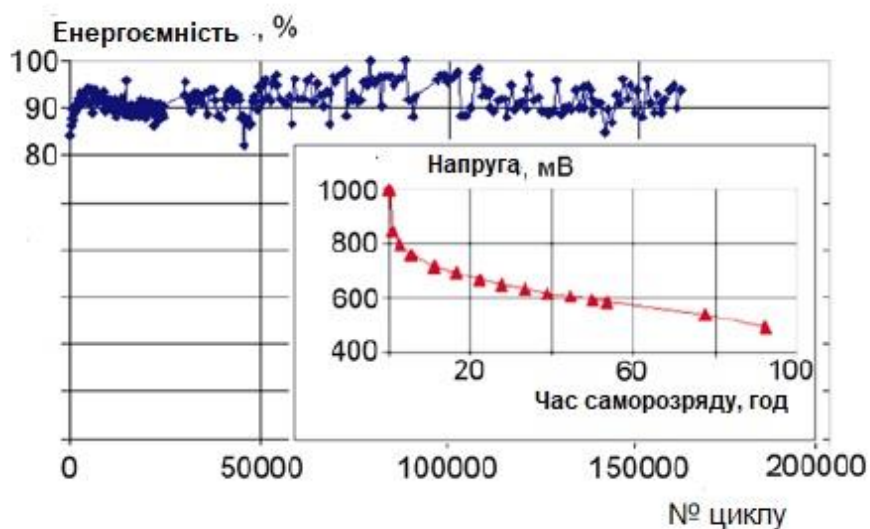


Рисунок 2.6. Ресурсні випробування та саморозряд одиничного осередку суперконденсатора на основі активованого вугілля з деревини з сірчаний кислотою в якості електроліту [14]

Суперконденсатори мають перевагу перед електрохімічними системами по потужності, що віддається в одиницю часу, і з точки зору спільного

використання з іншими системами. Якщо тривалі піки і спади генерації можуть бути компенсовані електрохімічними акумуляторами, то короткі, але потужні флуктуації в генерації доцільніше компенсувати суперконденсаторами [14]. Тому для тих цілей, для яких зазвичай застосовують суперконденсатори, швидкість їхнього саморозряду не має істотного значення. Зазвичай струм саморозряду малопотужних іоністорів на органічному електроліті (здатних тримати напругу до 2.5 В) вказується в 1 мкА. Зазвичай вважається, що добрий суперконденсатор на органічному електроліті втрачає половину запасеної енергії за місяць.

Струми саморозряду суперконденсаторів на водних розчинах кислот або лугів (напруга до 1.2 -до напруги розкладання води) зазвичай вказуються порядку 10 мкА. У роботі [14] наведено графіки ресурсних випробувань і саморозряду (рис. 2,6). Авторами цієї роботи було проведено 160 000 циклів заряду/розряду, і, як видно з малюнка, характеристики суперконденсатора знаходяться на стабільному рівні і не погіршуються з часом. З наведеного на рис.2.6 графіка також видно, що суперконденсатор, що вивчається, розрядився з 1000 до 500 мВ за 92 години.

Таким чином, явища саморозряду найбільш виражені у суперконденсаторах з кислотними електролітами, найдешевшими та найпростішими у виготовленні. У загальному випадку причиною саморозряду суперконденсаторів можуть бути струми витоку, електрохімічне розкладання активних електродних матеріалів і компонентів електроліту, корозія матеріалу струмознімання, а також небажані окислювально-відновні процеси на поверхні електродів.

Дослідження щодо механізму саморозряду суперконденсаторів та способів зменшення саморозряду ведуться у багатьох країнах [15-17]. Багатообіцяючі результати з погляду та збільшення ємності та зменшення струмів саморозряду дають дослідницькі роботи з суперконденсаторів з полімерними електролітами з електронною провідністю (поліанілін) [8] та протонною провідністю (перфторсуль-фополімер під торговою маркою

Nafion) [9].

Висновки по другому розділу

Явища саморозряду найбільш виражені у суперконденсаторах з кислотними електролітами, найдешевшими та найпростішими у виготовленні. У загальному випадку причиною саморозряду суперконденсаторів можуть бути струми витоку, електрохімічне розкладання активних електродних матеріалів і компонентів електроліту, корозія матеріалу струмознімання, а також небажані окислювально-відновні процеси на поверхні електродів.

РОЗДІЛ 3

ВОДНЕВІ ТЕХНОЛОГІЇ І ОБОРОТНІ ПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ

Особливе місце у ряду перспективних акумуляторних систем займають системи, пов'язані з водневою енергетикою. Пов'язано це, перш за все, з високою питомою енергоємністю водню (табл. 1.1). При цьому застосування так званого водневого циклу, що включає електролізер води, систему зберігання водню та паливного елемента, що дозволяє накопичувати енергію як на короткі (Годинник і дні), так і на тривалі (дні, місяці і більше) проміжки часу [10].

3.1 Накопичення енергії на основі водневого паливного елемента

Паливні елементи. ПЕ – електрохімічний пристрій, подібний до гальванічного елемента, але відрізняється від нього тим, що речовини для електрохімічної реакції подаються до нього ззовні — на відміну від обмеженої кількості енергії, запасеної в гальванічному елементі або акумуляторі. Паливні елементи не мають такого обмеження на коефіцієнт корисної дії (ККД), як у теплових машин. У зв'язку з цим вони можуть мати дуже високий коефіцієнт перетворення хімічної енергії в електричну.

Конструкція будь-якого паливного елемента складається з двох електродів (катода та анода) і шару електроліту, що знаходиться між ними — середовища, яке забезпечує переміщення іонів від одного електрода до іншого та блокує рух електронів. Для того, щоб реакція відбувалася з більшою швидкістю, в електродах часто використовують каталізатори. Робота паливних елементів підтримується шляхом подачі двох компонентів, що використовуються для підтримання реакції - палива та окислювача. Залежно від типу паливного елемента як паливо можуть використовуватися газоподібний водень, природний газ (метан), а також рідке вуглеводневе паливо (наприклад, метиловий спирт). В ролі окислювача зазвичай виступає кисень, що міститься в повітрі, а деякі типи паливних елементів можуть працювати тільки з чистим киснем.

Принцип дії паливного елемента (перетворення хімічної енергії водню в

електроенергію) показано на рис. 3.1

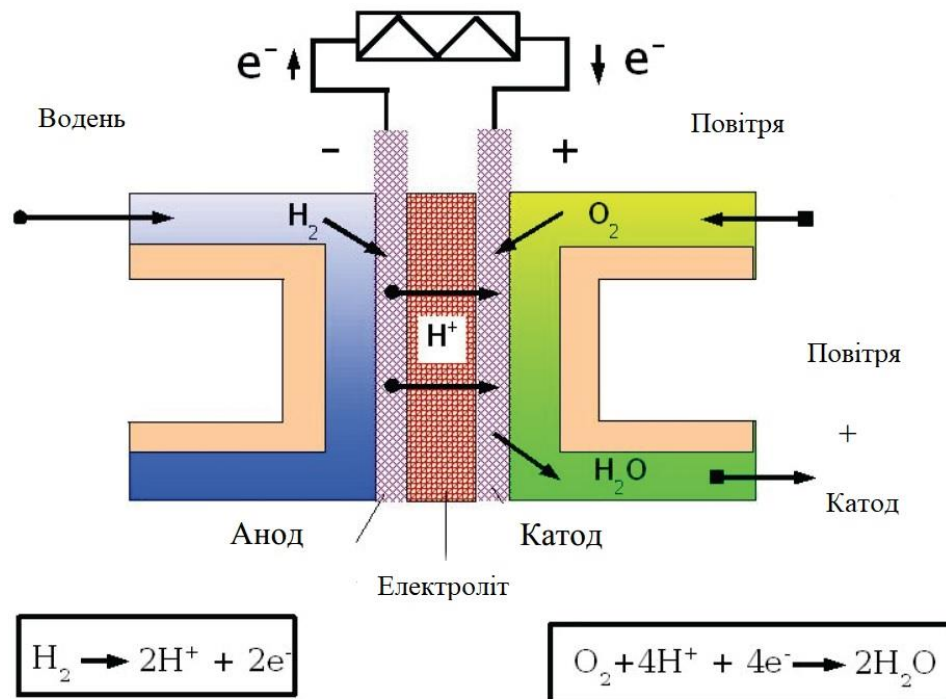


Рисунок 3.1. Принцип дії паливного елемента (перетворення хімічної енергії водню в електроенергію).

У світі прийнято наступна класифікація паливних елементів:

- PEM – паливний елемент з протон-обмінною мембраною (Proton Exchange Membrane Fuel Cell);
- AFC – лужний паливний елемент (Alkaline Fuel Cells);
- DMFC - топливний елемент прямого дії на метанолі (Direct Methanol Fuel Cell);
- PAFC - топливний елемент на фосфорної кислоти (Direct Methanol Fuel Cell);
- MCFC – паливний елемент на розплаві карбонату (Molten Carbonate Fuel Cell);
- SOFC – паливний елемент на твердому оксиді (Solid Oxide Fuel Cell).

Електрохімічні реакції в різних типах паливних елементів тпоказані на рис. 3.2.

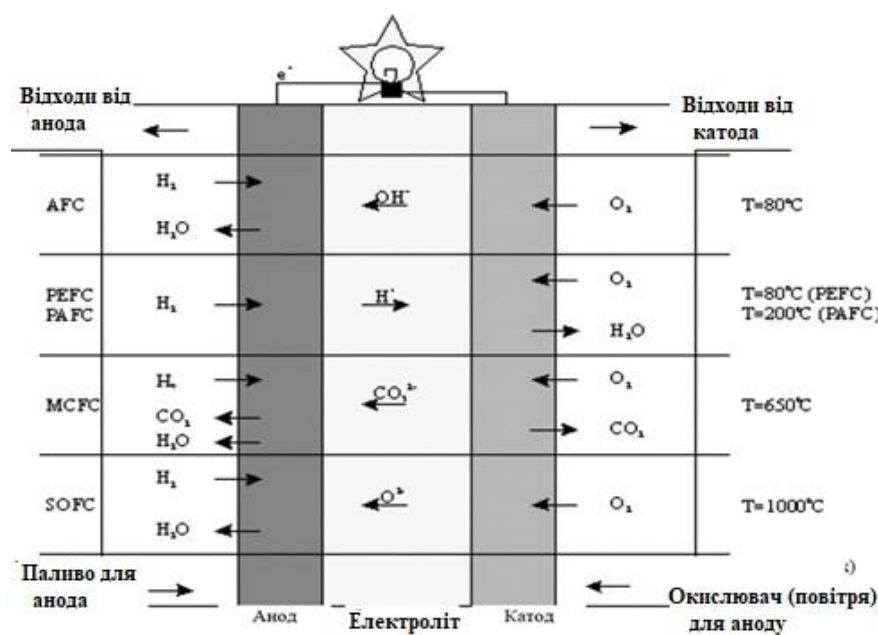


Рисунок 3.2. Електрохімічні реакції в різних типах паливних елементів.

Переваги паливних елементів. У паливних елементах немає перетворення хімічної енергії палива на теплову та механічну, як у традиційній енергетиці. У зв'язку з цим КПД топливних елементів значно вищий, ніж у традиційних енергоустановок, і може досягати 90%. Є можливість практично миттєвого відновлення їх енергоресурсу – для цього досить точно встановити нову ємність (картридж) з паливом. Застосування електродів, що не витрачаються в процесі реакції, дозволяє створювати паливні елементи з дуже великим терміном служби.

Витратним матеріалом для паливних елементів служити лише ємності з паливом, а основним продуктом реакції є звичайна вода.

Заміна батарей і акумуляторів, що використовуються в даний час, на паливні елементи дозволить значно скоротити обсяг підлягаючих переробці відходів, містять отруйні та шкідливі для довкілля речовини.

3.2 Електрохімічний пристрій на основі оборотного паливного елемента

До основних переваг накопичувачів енергії на основі водневих технологій відносяться відсутність саморозряду, самозбалансованість, велика кількість циклів заряду-розряду та можливість накопичення дуже

великої кількості енергії у формі водню. При цьому зниження вартості, маси та габаритів системи на 30-40 % можливе за допомогою об'єднання електролізера води та паливного елемента в біфункціональне електрохімічне пристрій - так званий, оборотний (регенеративний) паливний елемент (ОПЕ), що працює поперемінно то в режимі електролізера (виробляючи водень), то в режимі паливного елемента (виробляючи електричну енергію та, у разі потреби, тепло) [10]. Компактними акумуляторами електроенергії можуть бути такі системи на основі протонообмінної твердо- полімерної мембрани (твердополімерний електроліт-ТПЕ) (рис. 3.3). Хороший огляд таких систем зроблено на роботах [13].

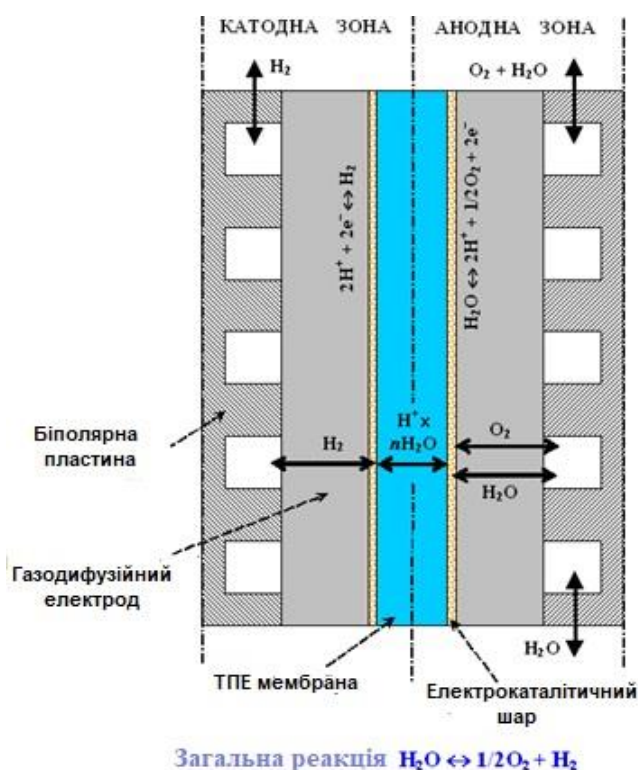


Рисунок 3.3. Схема оборотного паливного елемента з твердополімерним електролітом.

Електрохімічні системи з ТПЕ характеризуються коротким часом відгуку, високими значеннями питомої потужності і електричного ККД (біля 50% для паливних елементів та більше 85% для електролізерів), мінімальним часом старту, а також екологічною чистотою та безпекою. Ці переваги дозволяють вважати, що технологія на основі ТПЕ є оптимальною для

створення низькотемпературних ОПЕ.

Вочевидь, що у короткостроковій перспективі акумуляторні батареї показують кращу продуктивність, т. я. їхній загальний ККД зазвичай становить близько 80 % і більше [14]. Однак, у довгостроковій перспективі (особливо при зміні сезону), водневі системи виявляються куди більш продуктивними (з урахуванням високоефективних систем зберігання [16]), ніж акумуляторні батареї, ККД яких може впасти до 0% за рахунок саморозряду, наприклад, якщо батарея не отримує заряд протягом декількох тижнів.

ПЕ мають широкий діапазон можливих застосувань, наприклад, на заправних станціях для автомобілів, рухових установках для супутників, а також для накопичення електричної енергії у складі різних енергоустановок, що працюють спільно з відновлюваними джерелами енергії [7]. Для організації роботи ОПЕ можуть бути використані як хімічно оборотні кисневі та водневі електроди, так і електроди, які не змінюють своєї окислювальної або відновної функції при перемиканні режимів роботи ОПЕ (рис. 3.4).

У першому випадку (А) при зміні режиму роботи ОПЕ гази, що виробляються або споживані внаслідок електрохімічної реакції на даному електроді, залишаються незмінними. Наприклад, електрод, на якому відбувалося виділення водню в режимі електролізера, також використовується для окислення водню в режимі паливного елемент. Дана схема організації роботи ОПЕ має перевагу, яка полягає у відсутності необхідності продування електродних камер при зміні режиму роботи системи. Однак при використанні такої схеми неминуче виникають складнощі, пов'язані з корозією та затопленням кисневого електрода.

Друга схема (Б) передбачає, що окислення завжди йде по одному електроді, а відновлення – іншому, незалежно від режиму роботи осередку. Ця схема вимагає деяких витрат на продування електродних камер при зміні режиму роботи елемента, проте допускає застосування традиційних для систем з ТПЕ матеріалів ГДЕ: титану пористого на аноді і вуглецевої тканини

або паперу на катоді.

Електрокаталізатори та електро-каталітичні шари значною мірою визначають ефективність роботи електрохімічних систем з ТПЕ [15].

Електрокаталізатори для ОПЕ повинні мати такі властивості як висока каталітична активність, тривалий термін служби, достатня електронна провідність і, що дуже важливо, бути корозійностійкими до кислого середовища та високим анодним потенціалом [16].

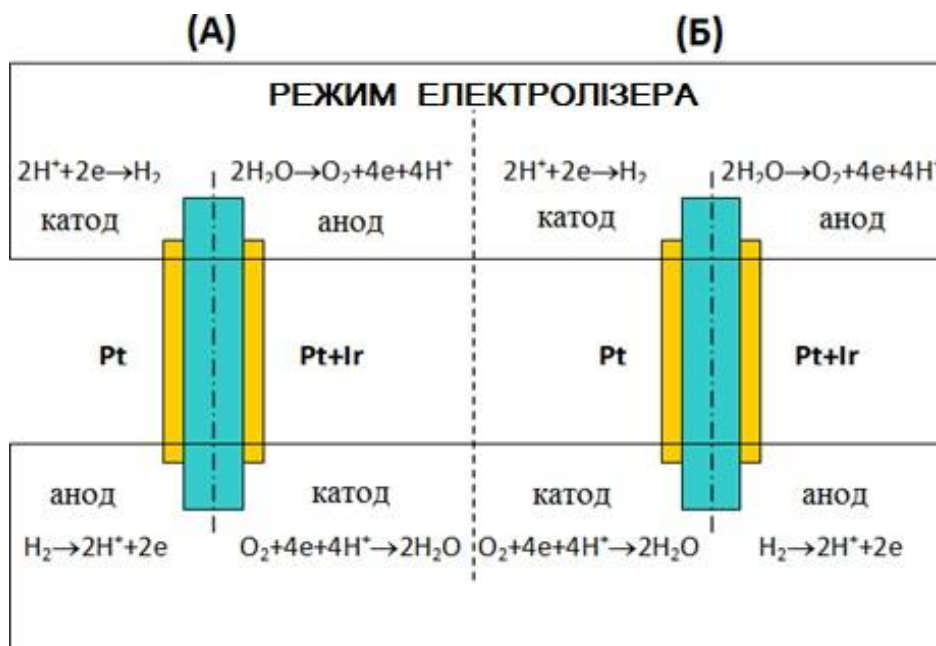


Рисунок 3.4. Схема мембранно-електродного блоку ОПЕ для:

А - електрохімічно оборотних електродів, Б - електродів, не міняючих своєї окислювально-відновної функції при перемиканні режиму роботи комірки.

Однак найбільше придатними для цих цілей електрокаталізаторами є дорогоцінні метали та їх оксиди, наприклад, Pt, Ir, Ru, IrO_2 і RuO_2 [14], що веде до збільшення вартості ОПЕ. У цілому нині, робочі параметри ОПЕ з ТПЕ аналогічні робочим параметрам дискретних пристроїв (електролізу та паливного елемента). Наприклад, ОПЕ LLNL, описані в огляді [15], мають активну площу 46 см^2 і працюють при $40-82^\circ\text{C}$ (рис. 3.5) та атмосферному тиску в обох режимах, режимі паливного елемента газ з воложить при 75°C . Максимальний робочий тиск біфункціонального елемента LLNL

становить 0.55 МПа для водню та 1.1 МПа для кисню.

Як окислювач в ОПЕ може бути використаний як чистий кисень, вироблений в режимі електролізу [15,16], так і кисень атмосферного повітря [15]. У першому випадку вольтамперні характеристики модуля ОПЕ, що працює в режимі паливного елемента, значно вищі (див. для порівняння [15]), проте при цьому потрібна наявність системи зберігання кисню.

Слід зазначити доцільність роботи ОПЕ як електролізу під тиском, по крайнього заходу, не нижче 3.0 МПа. В цьому випадку можливе безпосереднє заправлення різних систем зберігання водню. Порівняння ОПЕ з різними типами акумуляторів [16] показує їх певні переваги

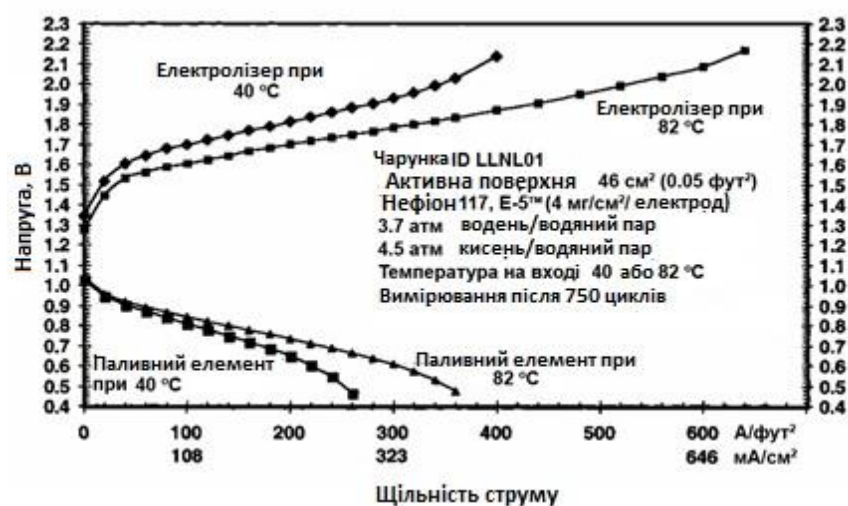


Рисунок 3.6 . Вольтамперні характеристики ОПЕ, розробленого LLNL

Як гібридна конструкція , що представляє собою комбінацію класичного акумулятора і оборотного паливного елемента, можна відзначити - нікель-водневий акумулятор. Позитивний електрод NiH_2 акумулятора виготовляють із спеченого нікелевого пористого диска, який містить гідроксид нікелю. У негативному водневому електроді використовують пов'язаний фторопластом платиновий каталізатор із сепаратором із цирконієвих ниток. Електроліт – розчин лугу. При заряді на водневому електроді генерується водень, що накопичується під тиском в герметичному корпусі. Тиск при цьому пов'язані з ступенем заряду лінійним співвідношенням.

Твердофазний електрод поводить ся так само, як у нікель-кадмієвому

аккумуляторі. При розряді водень споживається на водневому електроді, і за повного розряду тиск стає рівним вихідному, відповідному початку заряду.

Нікель-водневий акумулятор (NiH_2), як оборотне хімічне джерело струму, що складається з нікелевого та водневого електродів, відрізняється від нікель-металогідридного акумулятора використанням водню в газоподібній формі, що зберігається в стислому стані в комірці при тиску згори 8.0 МПа. NiH_2 осередки з використанням 26%-ного розчину гідроксиду калію (KOH) як електроліт досягають терміну експлуатації в 15 років і більше. Щільність енергії складає 75 Вт г/кг. Напруга на контактах зарядженого осередку - 1.55 В. Але ці акумулятори мають недолік - відносно високий саморозряд, який пропорційний тиску водню в осередку.

Висновки по третьому розділу

У порівнянні з іншими акумуляторами нікель-водневі акумулятори мають добрими електричними властивостями, що роблять їх привабливими для зберігання енергії на космічних апаратах. Наприклад, МКС, Messenger, Марс Одиссей та Mars Global Surveyor були обладнані нікель-водневими акумуляторами. Батареї NiH_2 успішно працювали у складі понад 200 космічних апаратів та постачаються до різних країн. Телескоп "Хаббл" протягом 19 років використовував NiH_2 батарею до її заміни.

ВИСНОВКИ

Робота присвячена сучасним системам акумулювання енергії та включає всі основні системи такого роду, що використовуються сьогодні, а також перспективні системи. Важливість подальшого розвитку сучасних систем акумулювання енергії і насамперед великих кількостей електроенергії пов'язується з широкою впровадженням у світі в останні десятиліття відновлюваних джерел енергії (ВДЕ) та наявністю серйозних проблем у західних країнах із забезпеченням якісної безперервної та беззбиткової генерації електроенергії від них. Бажаний перехід на екологічно чистий електротранспорт у майбутньому також передбачає наявність компактних, ємних та потужних систем акумулювання електрики (близько 100 кВт·год і вище) низької вартості, високої надійності та екологічності. В огляді розглядаються всі основні системи зберігання енергії - від гігантських та вимагаючих великих капітальних витрат гідроакумулюючих станцій, які за своєю ідеєю найбільш придатні для спільного використання з ВДЕ - до компактних електрохімічних систем всіх основних типів, включаючи використовувані та перспективні модифікації літєвих акумуляторів, паливні елементи, редокс-акумулятори та сучасні суперконденсатори.

Проведено також докладний аналіз саморозряду во всіх основних типах розглянутих систем запасання енергії з акцентом на саморозряді електрохімічних систем акумулювання електроенергії з виділенням найбільш перспективних з них. Приділена також увага сучасним системам акумулювання електроенергії на основі оборотних паливних елементів і насамперед системам із застосуванням так званого водневого циклу, включаючи комбіновані системи «паливний елемент-електролізер», що поєднують необхідні умови для проведення процесів зарядки-розрядки в одному апараті.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. <https://koleo.com.ua/solar-roi-calculation-koleo/>
2. Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії / Кудря Степан Олександрович. - Підручник. – Київ: Національний технічний університет України («КПІ»), 2012. – 495 с.
3. Паливний елемент <https://www.recycledgoods.com/dantherm-dbx5000-4000710-5kw-hydrogen-fuelcell-battery-extender-generator-as-is>
4. Луданов, К.І. Новий спосіб перетворення енергії – основа водневої теплоенергетики / К.І. Луданов // Енергетика та Електрифікація. – 2011. – № 2. – С. 55 – 58.
5. Roe G. Boeing flywheel energy storage technology. www.uaf.edu/files/acep/BoeingFlywheelOverview_06_20_2012.pdf.
6. Young K., Yasuoka S., Shen H., Bendersky L.A. Mn in misch-metal based superlattice metal hydride alloy – Part 2 Ni/MH battery performance and failure mechanism. J. Power Sources. 2015, vol. 277, pp. 433-442.
7. Kazuki Chiba, Noboru Taguchi, Masahiro Shikano, Hikari Sakaebe. $\text{Na}_x\text{Li}_{0.7-x}\text{Ni}_1-y\text{Mn}_y\text{O}_2$ as a new positive electrode material for lithium-ion batteries. J. Power Sources. 2016, vol. 311, pp. 103-110.
8. Капаев R., Chekannikov A., Novikova S., Yaroslavtsev S., Kulova T., Rusakov V., Skundin A., Yaroslavtsev A. Mechanochemical treatment of maricite-type NaFePO_4 for achieving high electrochemical performance. Journal of Solid State Electrochemistry. 2017, vol. 21, no. 8, pp. 2373–2380.
9. Deka M., Kumar A. Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)–clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries. J. Power Sources. 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1358-1364. 32. <http://www.liotech.ru/principles>.
10. Xu M., Ivey D.G., Xie Z., Qu W. Rechargeable Zn-air batteries: Progress in electrolyte development and cell configuration advancement. J. Power Sources. 2015, vol. 283, pp.358-371.
11. <http://abc.in.ua/vanadievye-batarei-sprovo-ciruyut-yene>.

12. Kuncce I., Polański M., Czujko T. Microstructures and hydrogen storage properties of La-Ni-Fe-V-Mn alloys. *J. Hydrogen Energy*. 2017, vol. 42, no. 44, pp. 27154-27164.
13. Fang-Chao Liu, Zulipiya Shadike, Fei Ding, Lin Sang, Zheng-WenFu. Preferential orientation of I₂-LiI(HPN)₂ film for a flexible all-solid-state rechargeable lithium–iodine paper battery. *J. Power Sources*. 2015, vol. 274, pp. 280-285.
14. Mohamed Gabbasa, Kamaruzzaman Sopian, Ahmad Fudholi, NilofarAsim. A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements. *J. Hydrogen Energy*. 2014, vol. 39, no. 31, pp. 17765-17778.
15. Zhang S., Shao YY., Yin GP., Lin YH. Carbon nanotubes decorated with Pt nanoparticles via electrostatic selfassembly: a highly active oxygen reduction electrocatalyst. *J Mater Chem*. 2010, vol. 20, pp. 2826-2830.
16. Yim SD., Park GG., Sohn YJ., Lee WY., Yoon YG., Yang TH., Um S., Yu SP., Kim CS. Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC. *J. Hydrogen Energy*. 2005, vol. 30, pp. 1345–1350.
17. Grigoriev S.A., Lyutikova E.K., Martemianov S. and Fateev V.N. On the possibility of replacement of Pt by Pd on a hydrogen electrode of PEM fuel cells. *J. Hydrogen Energy*. 2007, vol. 32, no. 17, pp. 4438-4442.