



Studia Podyplomowe

EFEKTYWNE UŻYTKOWANIE ENERGII ELEKTRYCZNEJ

w ramach projektu

**Śląsko-Małopolskie Centrum Kompetencji
Zarządzania Energią**

Elektrochemiczne zasobniki energii

dr hab. inż. Piotr Tomczyk, prof. AGH



AGH

**AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY**

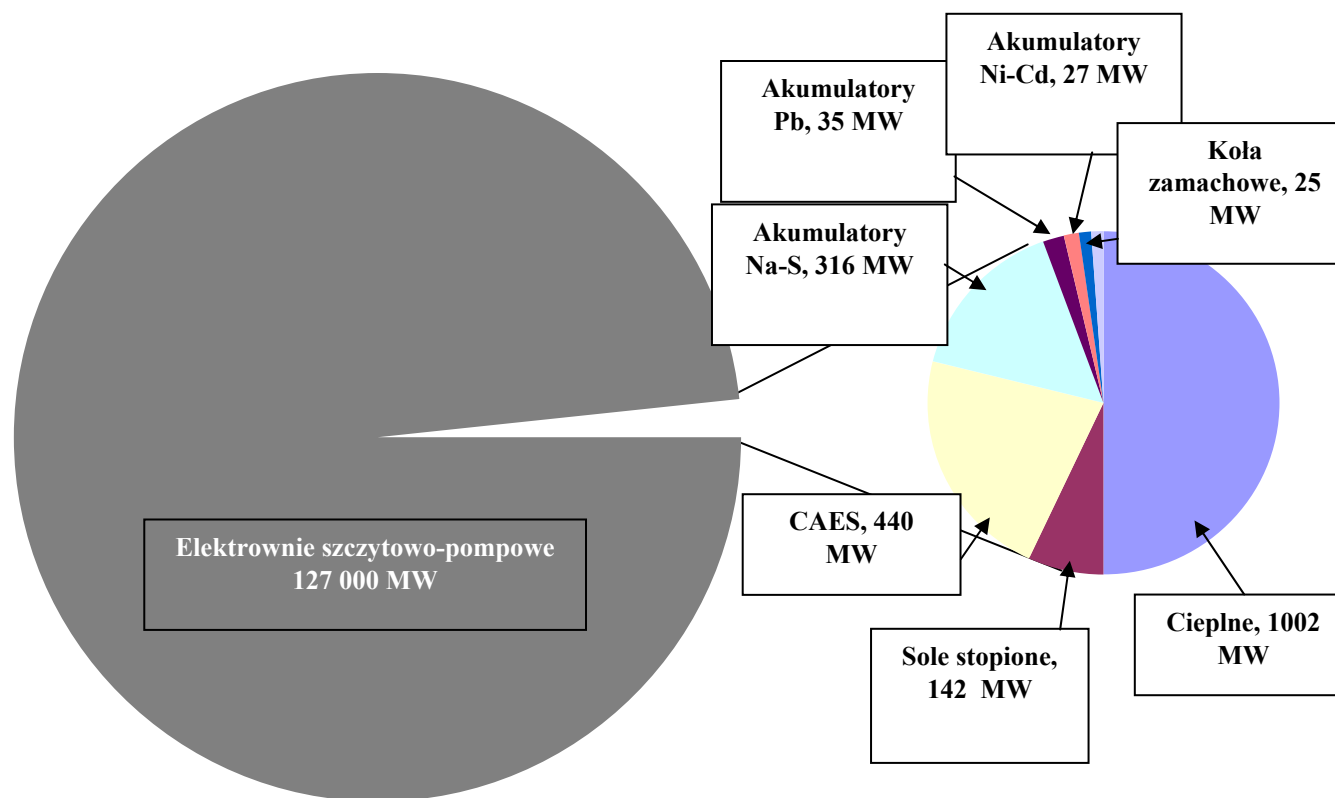
Elektrochemiczne zasobniki energii

Piotr Tomczyk

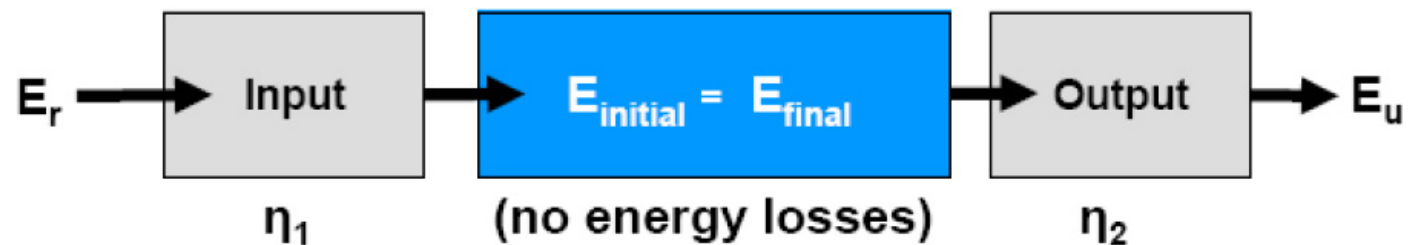
**Wydział Energetyki i
Paliw AGH**

Kraków, 28 września, 2013.

Moce zasobników energii zainstalowane w światowych systemach energetycznych

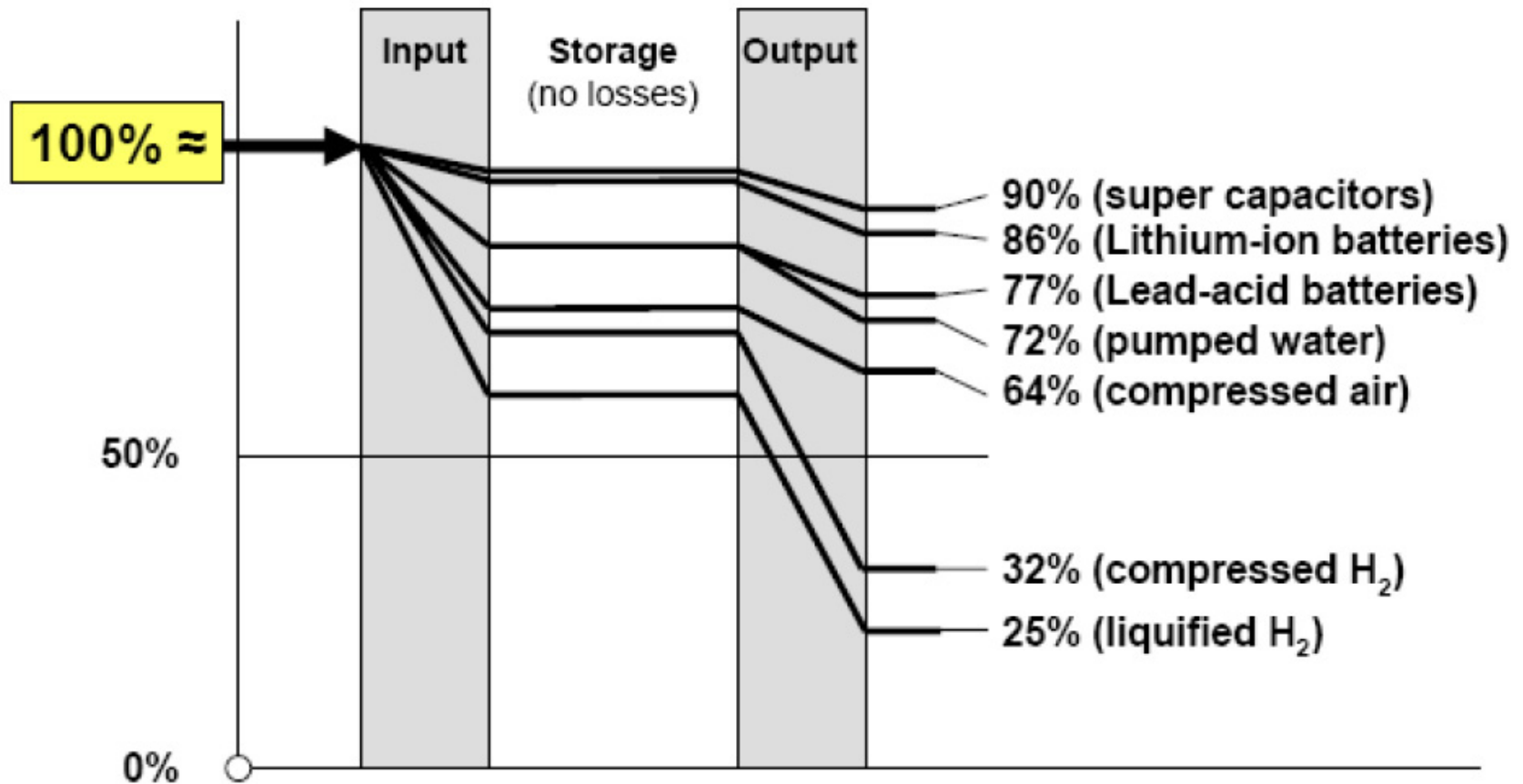


Sprawność magazynowania energii



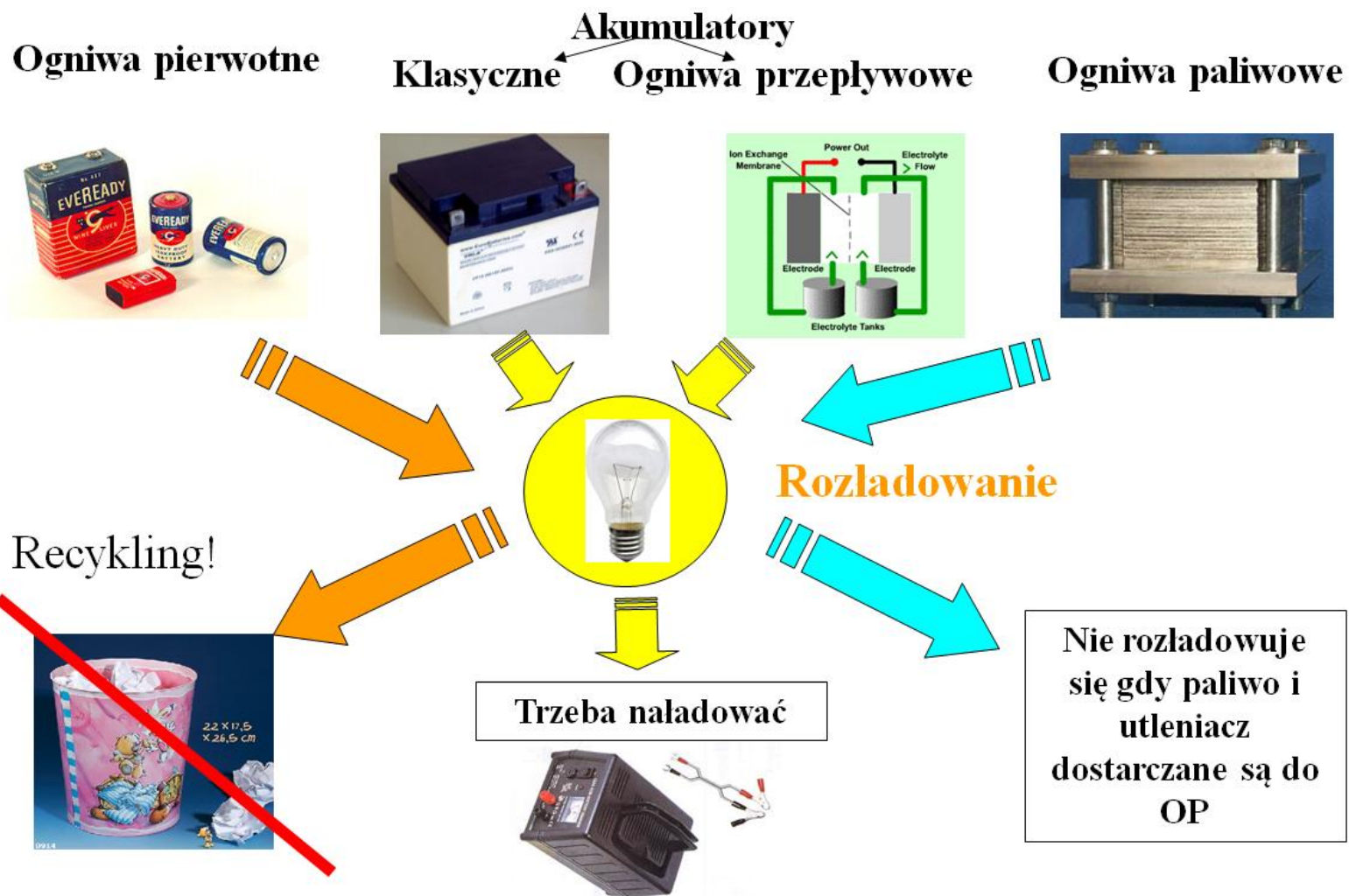
Efficiency	Input η_1	Output η_2	Total
	\approx	\approx	
Super capacitors	0.95	0.95	0.90
Lithium-ion batteries	0.93	0.93	0.86
Flywheel storage	0.90	0.90	0.81
Lead acid batteries	0.85	0.90	0.77
Pumped water storage	0.85	0.85	0.72
Compressed air storage	0.75	0.85	0.64
Gaseous H ₂ storage	0.70	0.45	0.32
Liquid H ₂ storage	0.50	0.45	0.25
Hot water storage	0.95	0.95	0.90

Sprawność magazynowania energii



Magazynowanie energii elektrycznej

Ogniwa GALWANICZNE

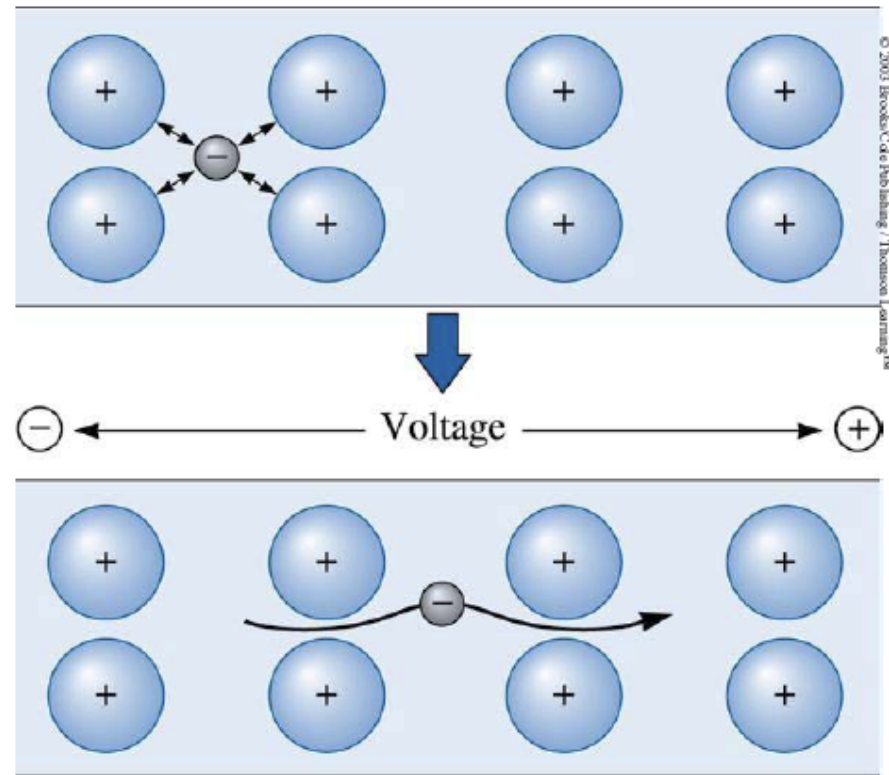




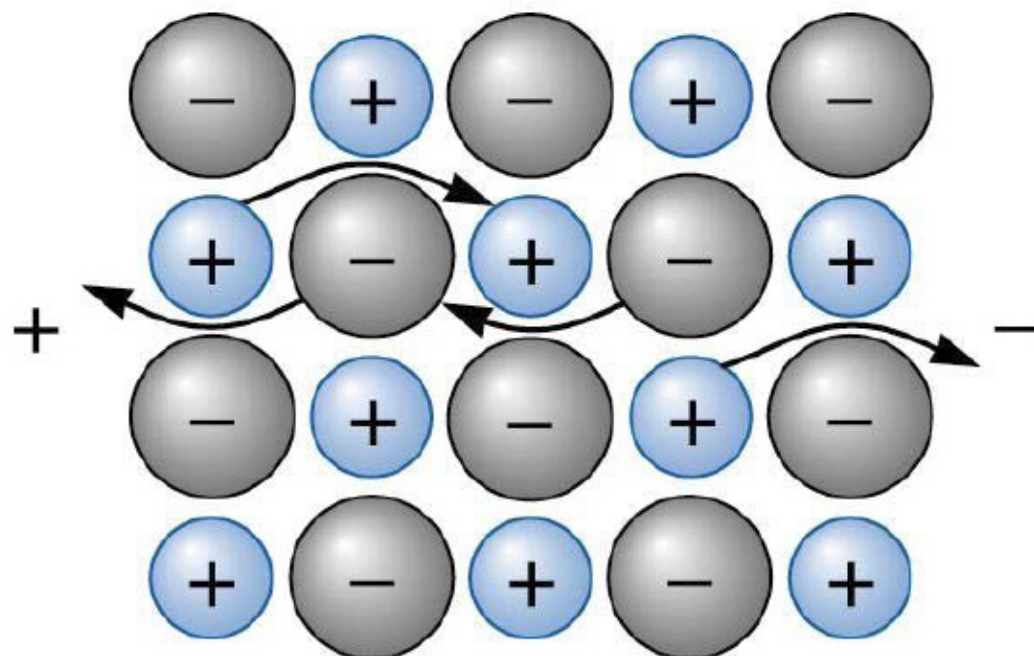
Elektrolity

(brak przewodnictwa elektronowego, wyłącznie przewodnictwo jonowe):

- ciekłe
 - wodne (wodne roztwory elektrolitów)
 - niewodne (ciecze jonowe, np. sole stopione)
- stałe
 - polimerowe (np. Nafion, Aciplex, Flemion)
 - ceramiczne (np. ZrO_2 stabilizowane Y_2O_3)



Przewodnictwo elektronowe

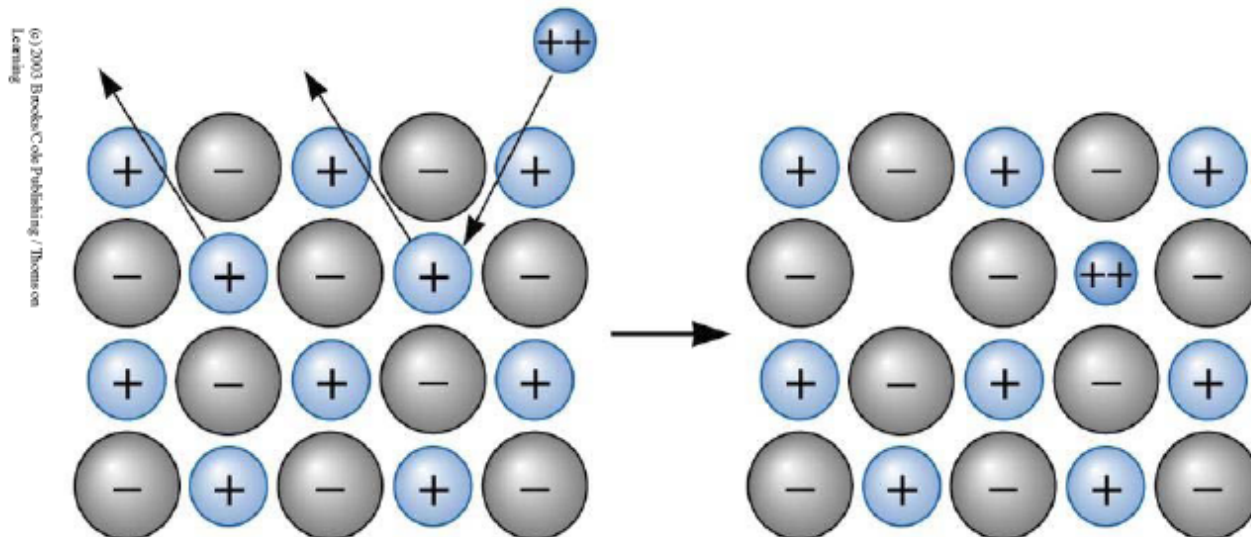


© 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™

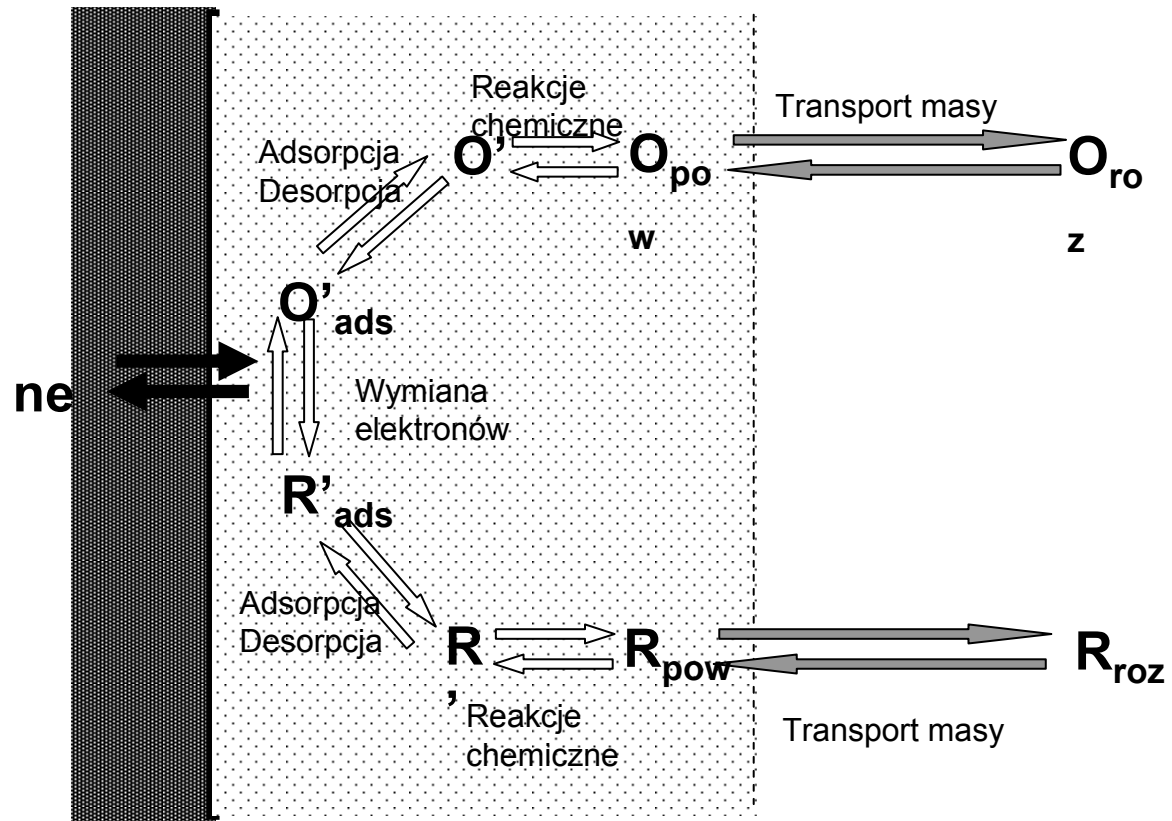
Przewodnictwo jonowe

Przewodnictwo wakancyjne w przewodnikach stałych

Jak wiemy: gdy kryształ jonowy domieszkujemy pierwiastkiem o innej wartościowości – wówczas muszą powstać odpowiednie wakanse.



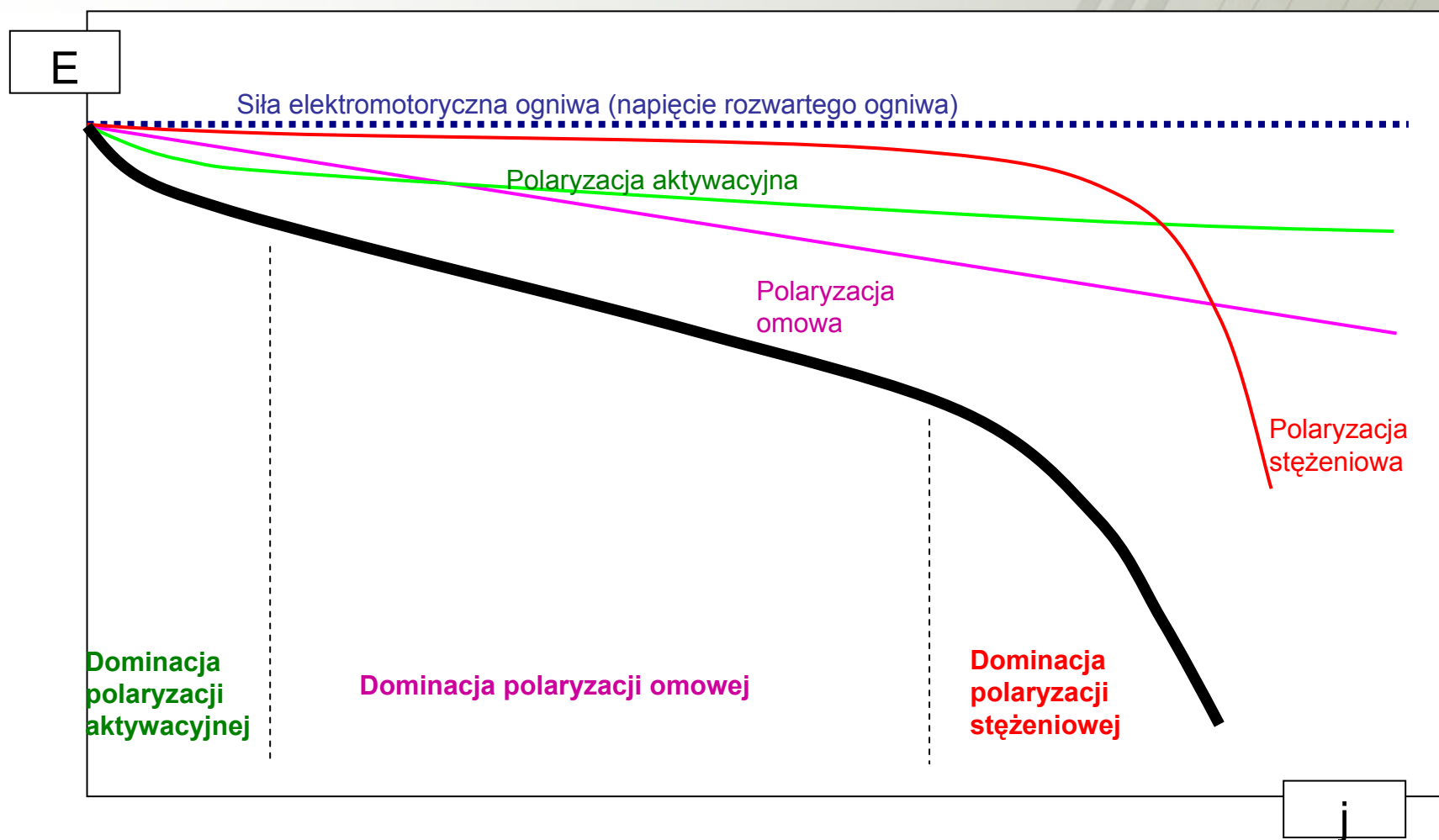
Reakcja elektrodowa składa się z wielu etapów

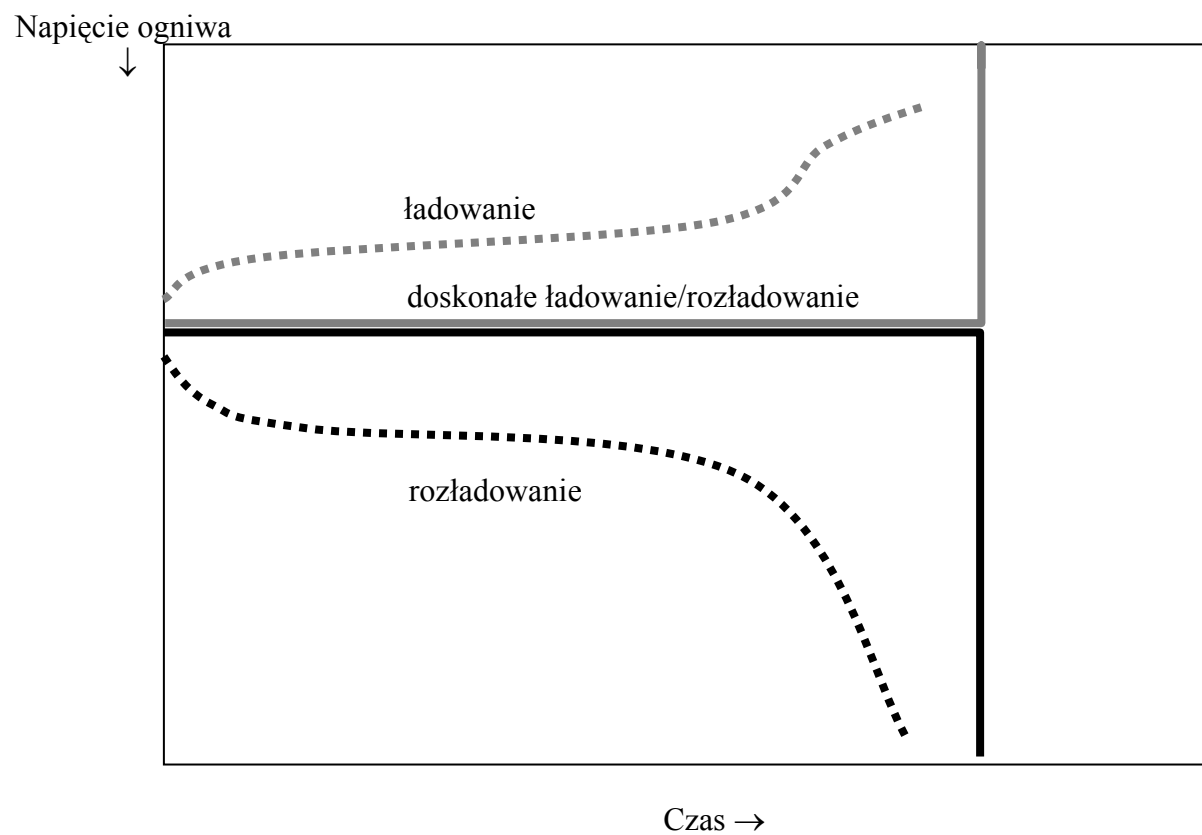


**Szybkość całkowita reakcji =
szybkości najwolniejszego etapu**



Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa galwanicznego (sprawność napięciowa)







Określenie pojemności ogniwa (akumulatora) i szybkości rozładowania (ładowania)

- Ponieważ pojemność ogniwa zależy od prądu rozładowania podaje się ją dla określonego czasu rozładowania (w godz):

np. $C_5 = 1000 \text{ mAh}$

pojemność ogniwa wynosi 1000 mAh gdy czas rozładowania wynosi 5 h (prąd rozładowania 200 mA)

- Szybkości rozładowania = $0.1 \times C_5$:
prąd rozładowania: 100 mA
- Określenie szybkości rozładowania przez odniesienie do czasu rozładowania, np. rozładowanie 1-godzinne tj. rozładowanie prądem 1000 mA
- szybkość rozładowania wzgl. mocy, np. $0.2 \times E$, dla $V = 1.5 \text{ V} \rightarrow E = 1500 \text{ mVh}$
 $\rightarrow 0.2 \times E = 300 \text{ mW}$



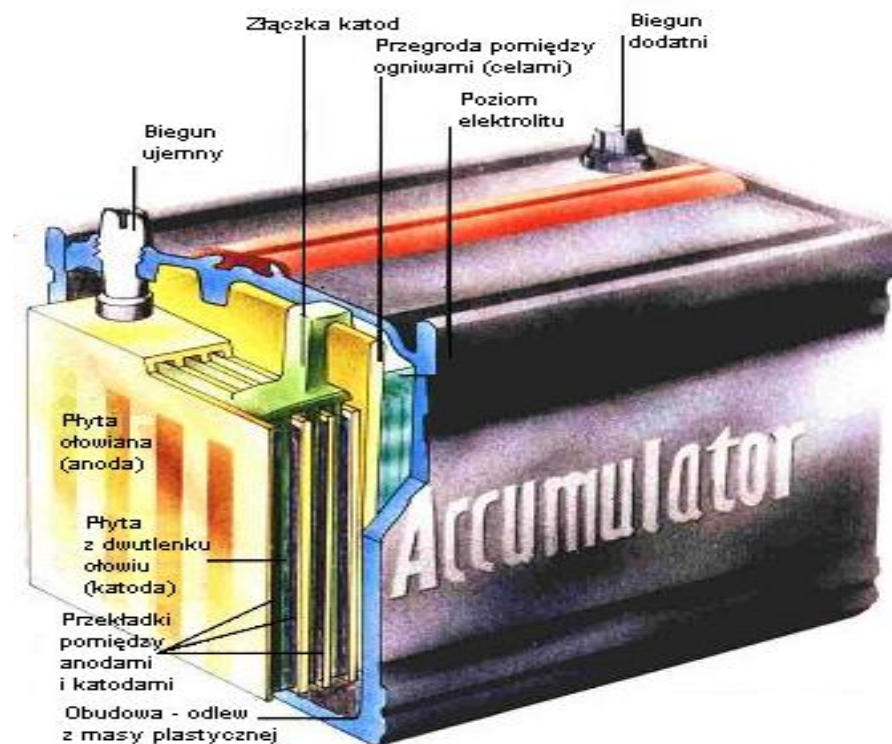
Sprawność faradajowska („ładunkowa”) akumulatora:
(65-70% dla Ni-Cd, 65-70% dla NiMH, ok.100% dla Li-ion)

$$q_{Ah} = \frac{Q_{rozladowania}}{Q_{ladowania}}$$

Sprawność energijna:
(55-65% dla Ni-Cd, 55-65% dla NiMH, ok. 95% dla Li-ion)

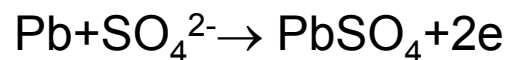
$$q_{Wh} = q_{Ah} \frac{U_{sr\ rozladowania}}{U_{sr\ ladowania}}$$

Akumulator kwasowo-ołowiowy (Gaston Plante, 1859)

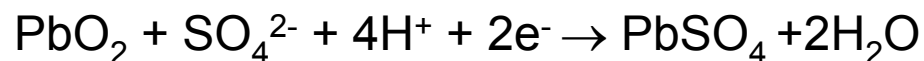


Rozładowanie →

Anoda – utlenianie:

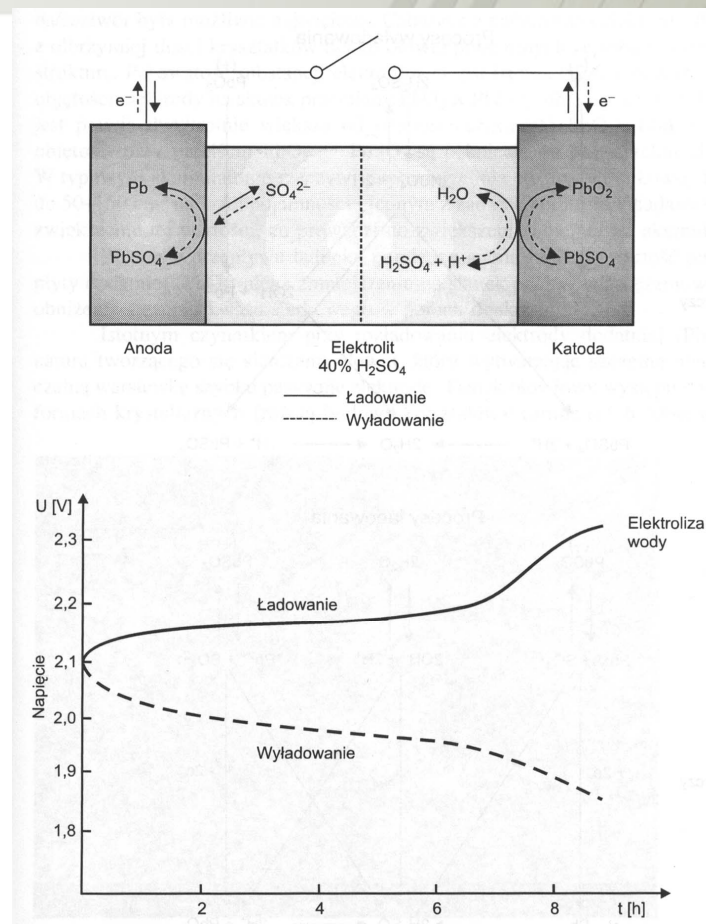


Katoda – redukcja:



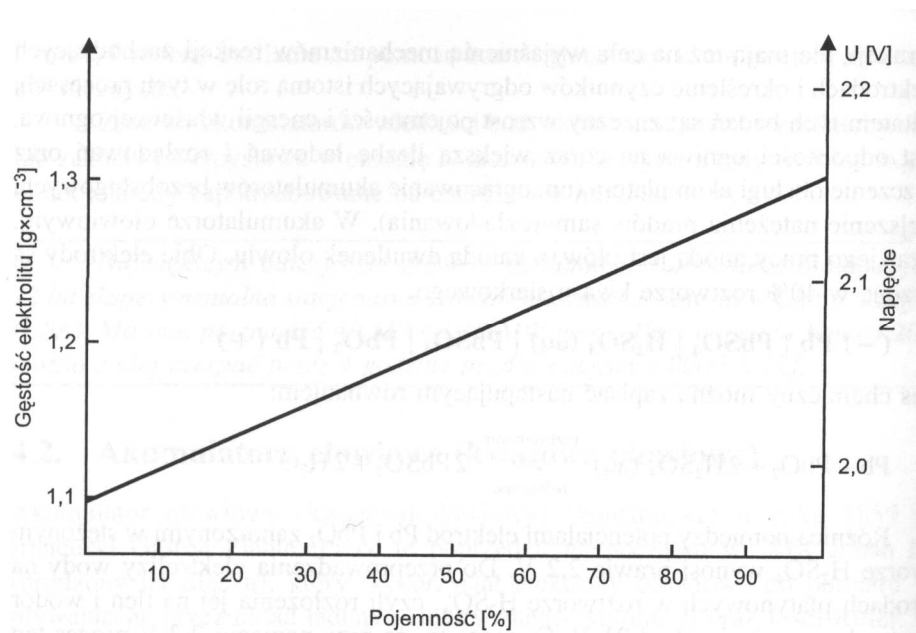
Akumulator kwasowo-ołowiowy

Schemat procesów



Krzywe ładowania-
rozładowania

Zmiana gęstości elektrolitu
w zależności od stopnia
rozładowania

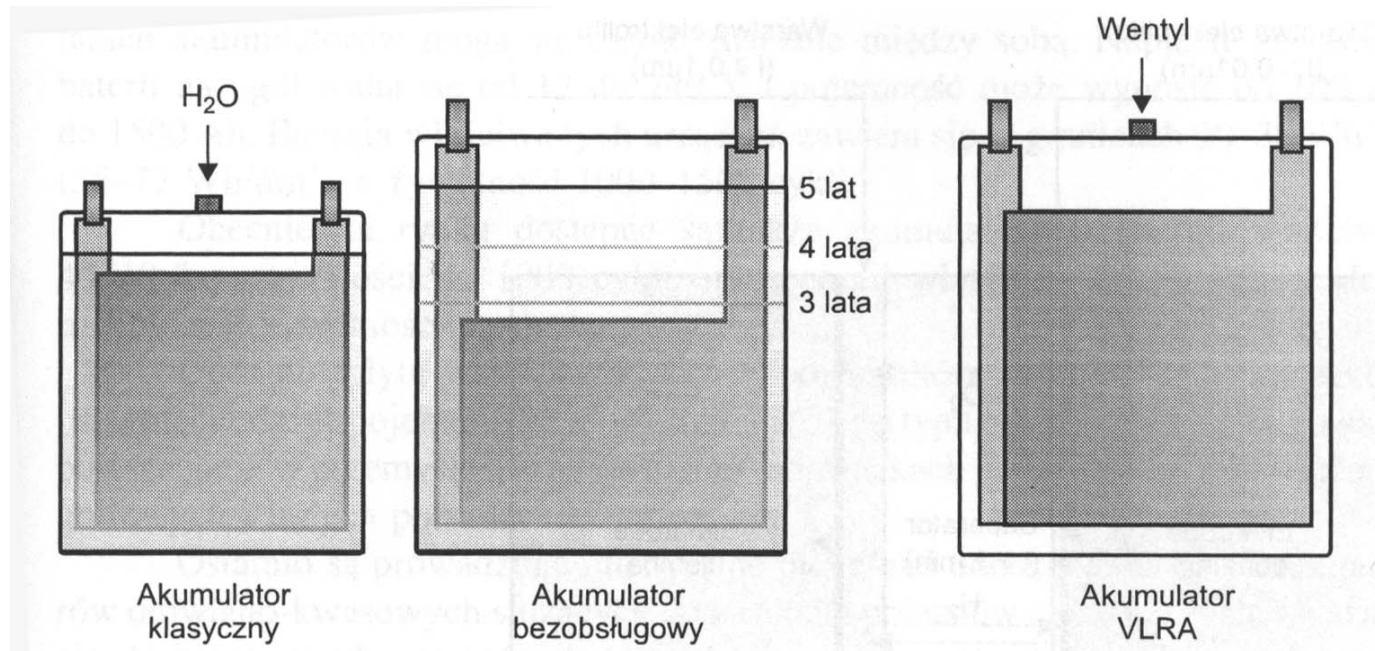




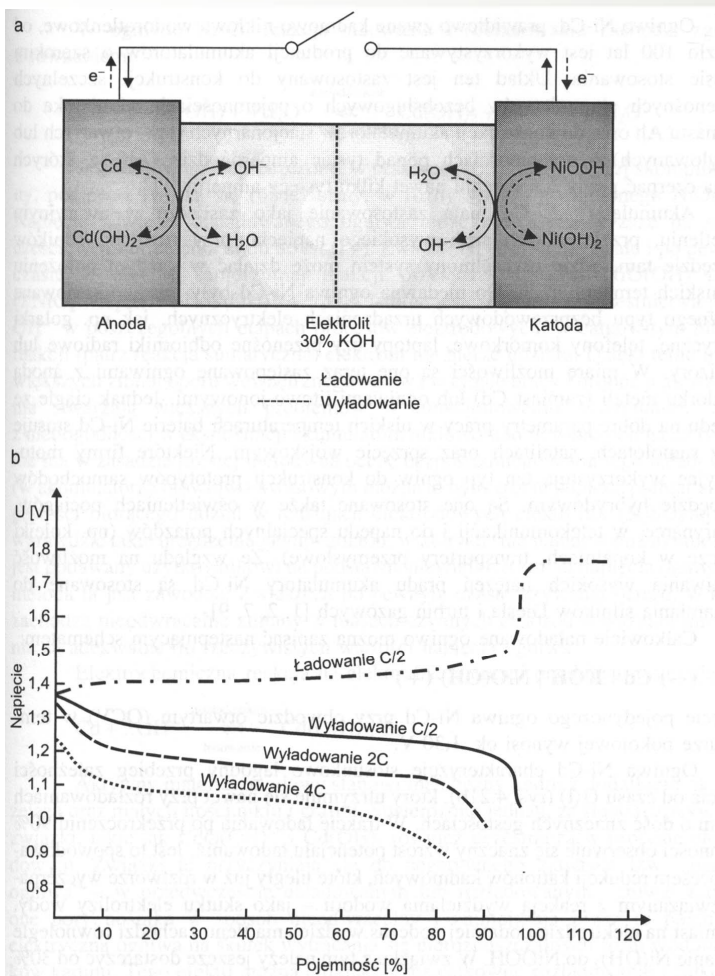
AGH

Różne rodzaje konstrukcji akumulatorów kwasowo-ołowiowych

VLRA = valve regulated



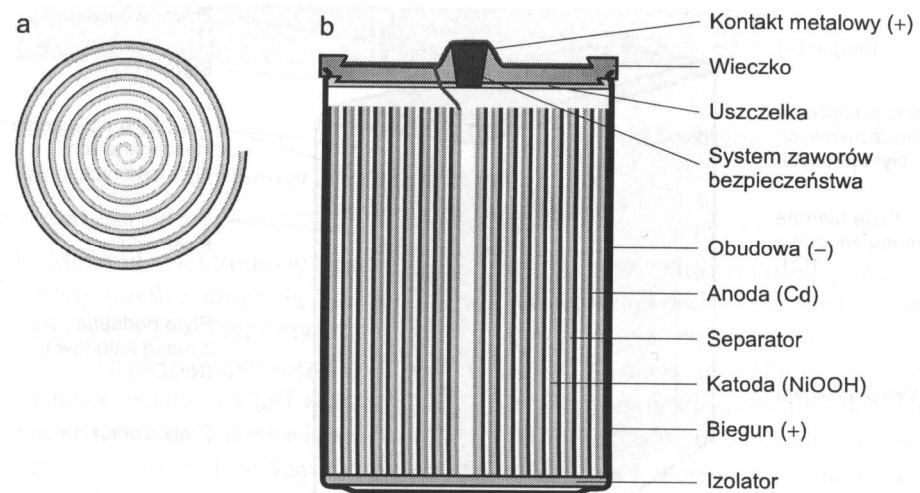
Akumulator niklowo-kadmowy



Schemat procesów

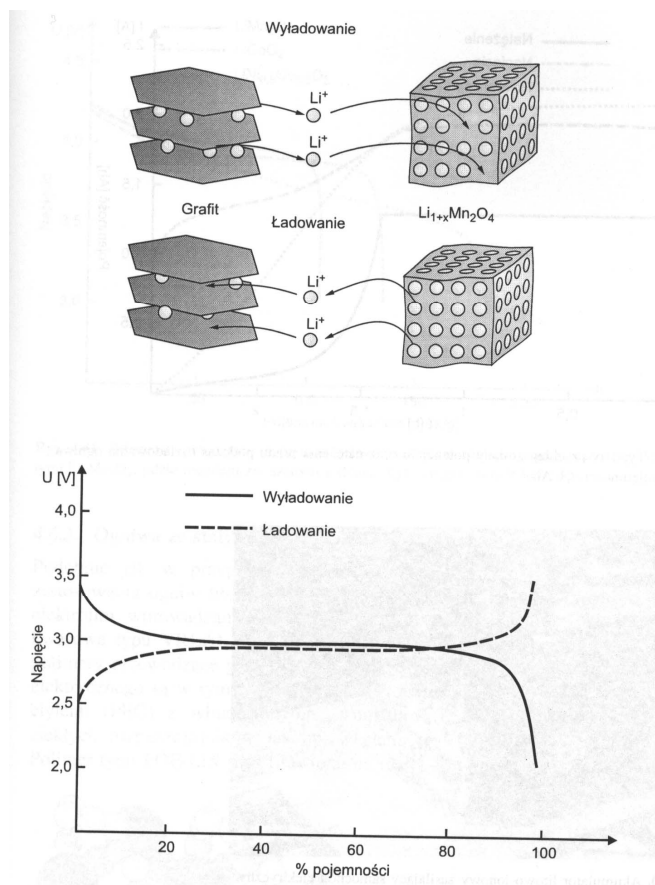
Krzywe ładowania-
rozładowania

Akumulator niklowo-kadmowy



Schemat szczelnego akumulatora Ni-Cd z elektrodami spiekanymi

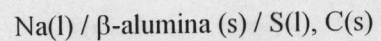
Akumulator litowo-jonowy



Schemat procesów

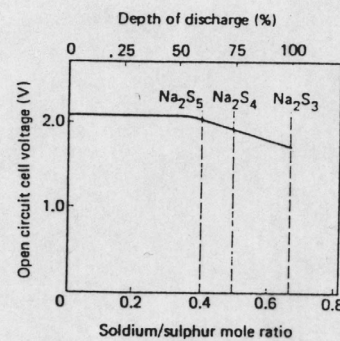
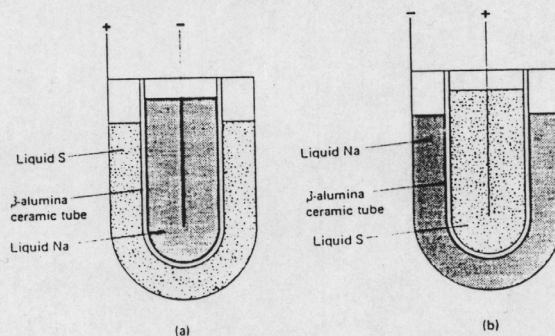
Krzywe ładowania-rozładowania

Akumulator siarka-sód

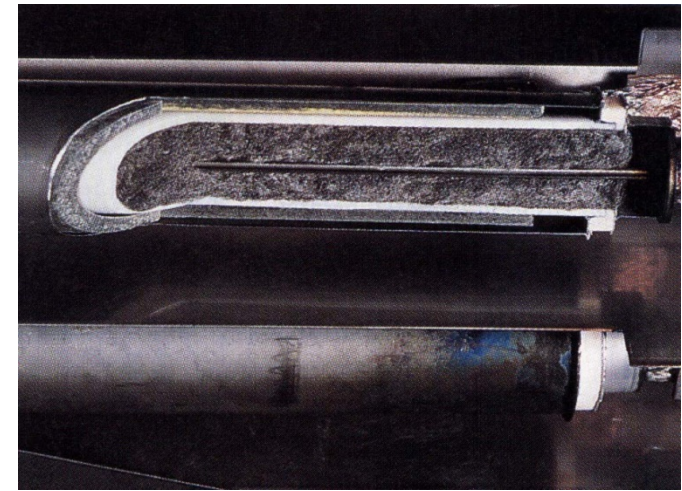
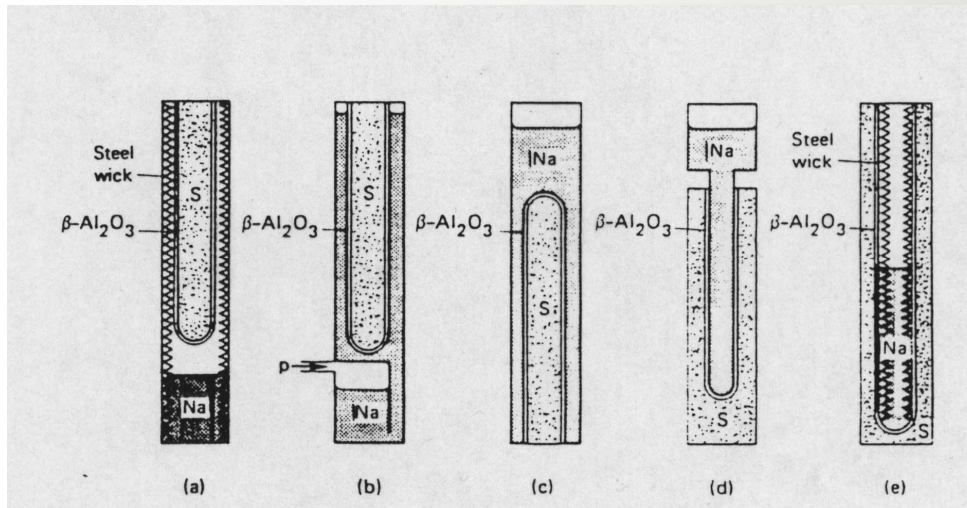


Temperatura pracy: 300 – 400°C

Reakcje: $2 \text{Na(l)} + 5 \text{S(l)} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_5 \text{(l)}$, SEM = 2.08 V, 790 Wh/kg
 $(\text{Na}) + \text{Na}_2\text{S}_5 \text{(l)} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_{5-x} \text{(l)}$ dla $x \leq 2$, SEM = 2.08–1.78 V

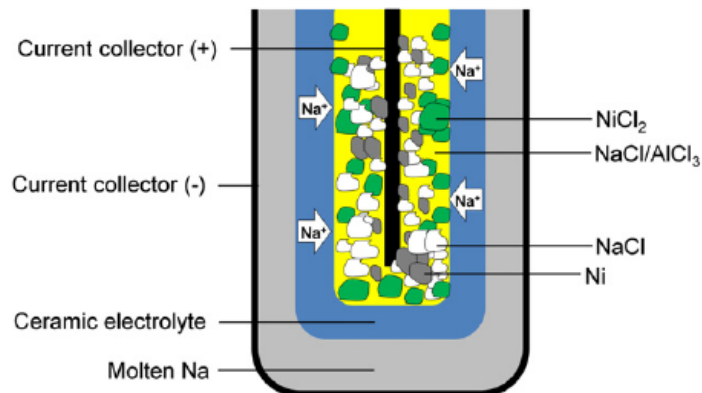


Akumulator siarka-sód (NaS)



Konstrukcja

Akumulatory NaS używane w samochodach



ZEBRA cell

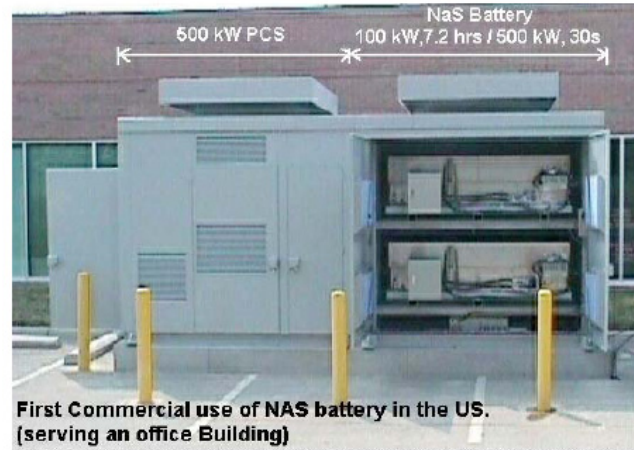
Zastosowanie komercyjne akumulatorów siarka-sód

Photo Courtesy of NGK



500kW NAS[®] BESS & NGK Head Office Building

Copyright - TGT Energy Ltd.



First Commercial use of NAS battery in the US. (serving an office Building)

Courtesy of American Electric Power with cooperation of TEPCO, NGK, ABB, DOE, SANDIA, EPRI

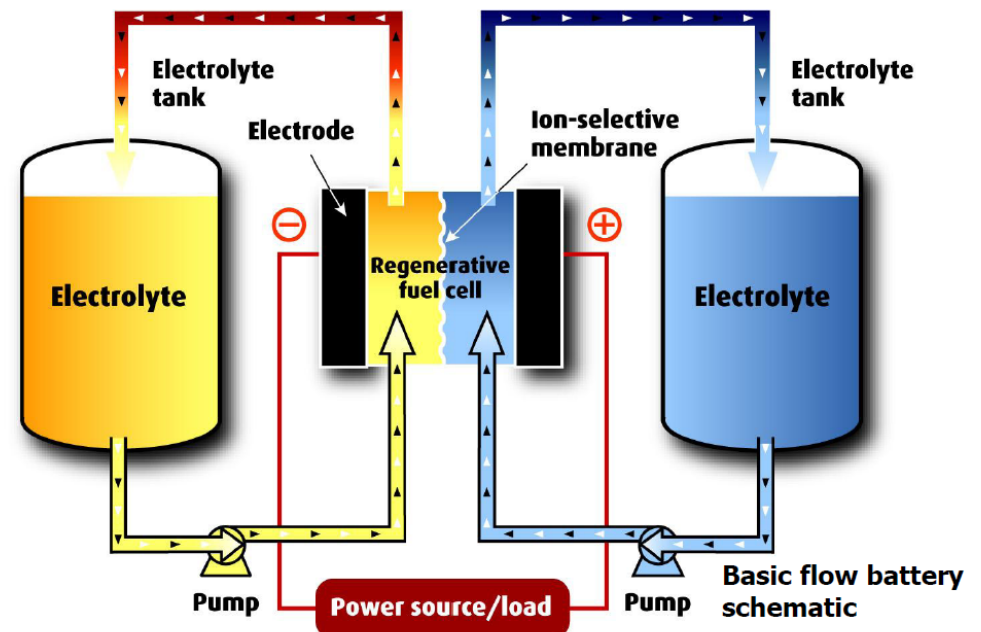
T Energy Ltd.



Fig. 9. NGK-supplied 9 MW, 57 MWh sodium-sulphur peak-shaving battery for Hitachi—one of the largest energy storage batteries in the world (source: Hitachi/NGK)

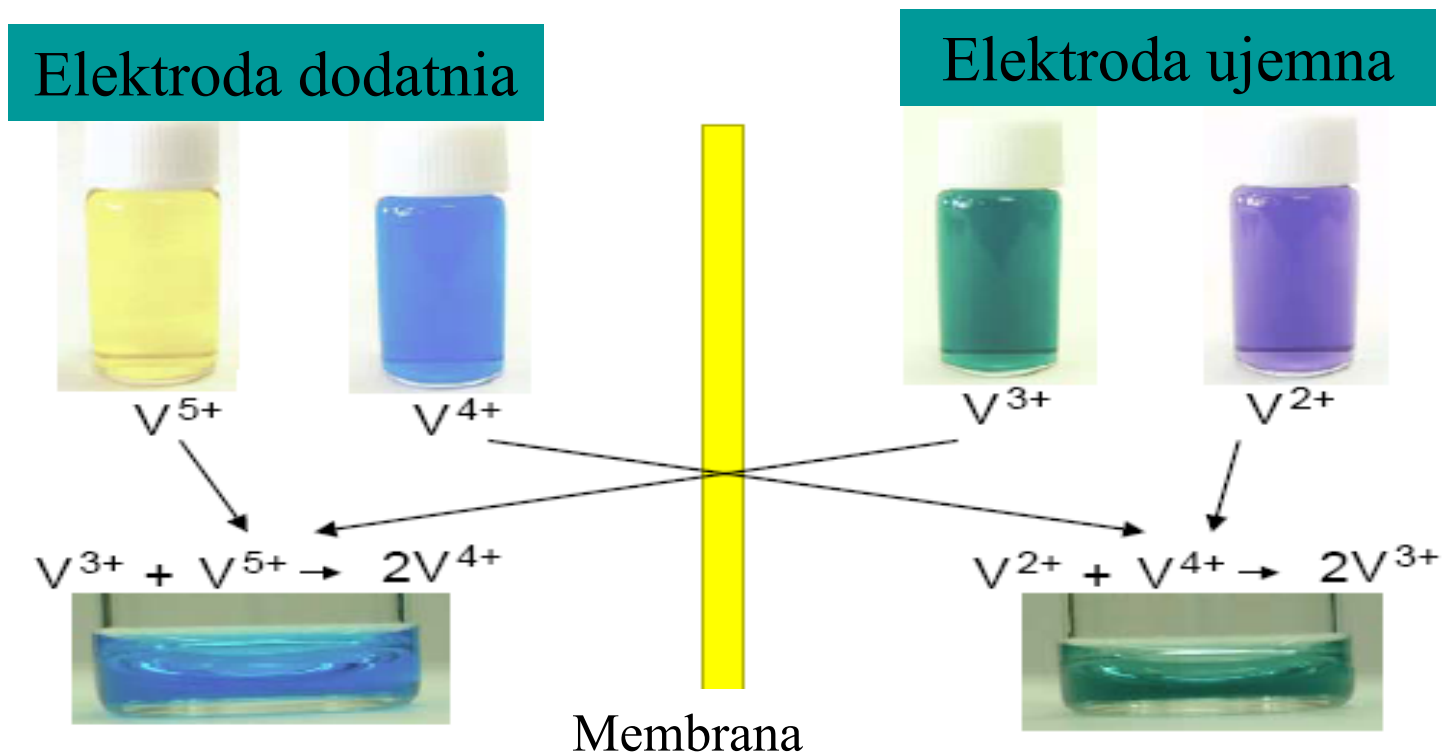
Akumulatory przepływowe

- A flow battery is an electrochemical electricity storage device, somewhere between a standard rechargeable battery and a fuel cell
- The energy is stored (only) in the electrolytes, which can be fully discharged and recharged
- Power and energy are independent
 - More power: add flow cells
 - More energy: add electrolyte



Elektrolity w akumulatorze przepływowym wanadowym

SEI



Jednostka demonstracyjna (akumulator wanadowy)

1.5 MW – 1 h

3MW – 1.5 s



Akumulatory



Zbiorniki elektrolitu



Photo Courtesy of ZBB Energy Corporation



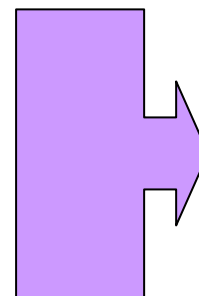
Zastosowanie polowe akumulatorów przepływowych



**Tomamae windfarm, Japan
4MW, 1.5 hour flow battery
installation**

Zalety akumulatora przepływowego wanadowego

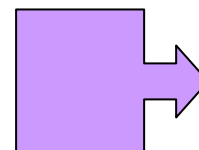
- Duża szybkość ładowania, rozładowania
- Szybkie uruchamianie
- Długi czas życia przy głębokim rozładowaniu
- Łatwość rozbudowy
- Praca w temperaturze otoczenia
- Nie zanieczyszczające środowiska



Kontrola częst.

UPS

Stab. prądu
turbin wiatrowych

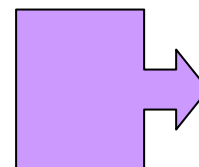


Kompensacja

spadków napięć



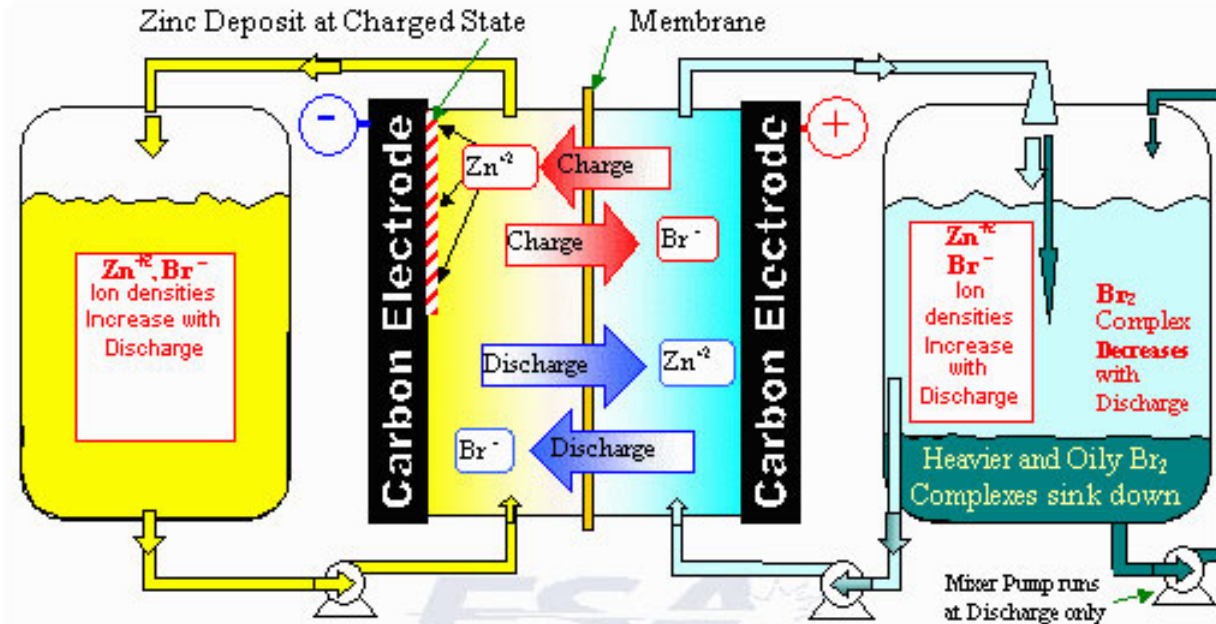
Dużą pojemność



Bezpieczne i

czyste

Akumulator przepływowy cynkowo-bromowy



At Charge:

Neg. electrode side:
Pos. electrode side:



(Zn plated on neg. electrode)



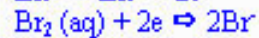
(Br, complexed into a thick, oily sludge, is stored in a separate location inside container)

At Discharge:

Neg. electrode side:
Pos. electrode side:

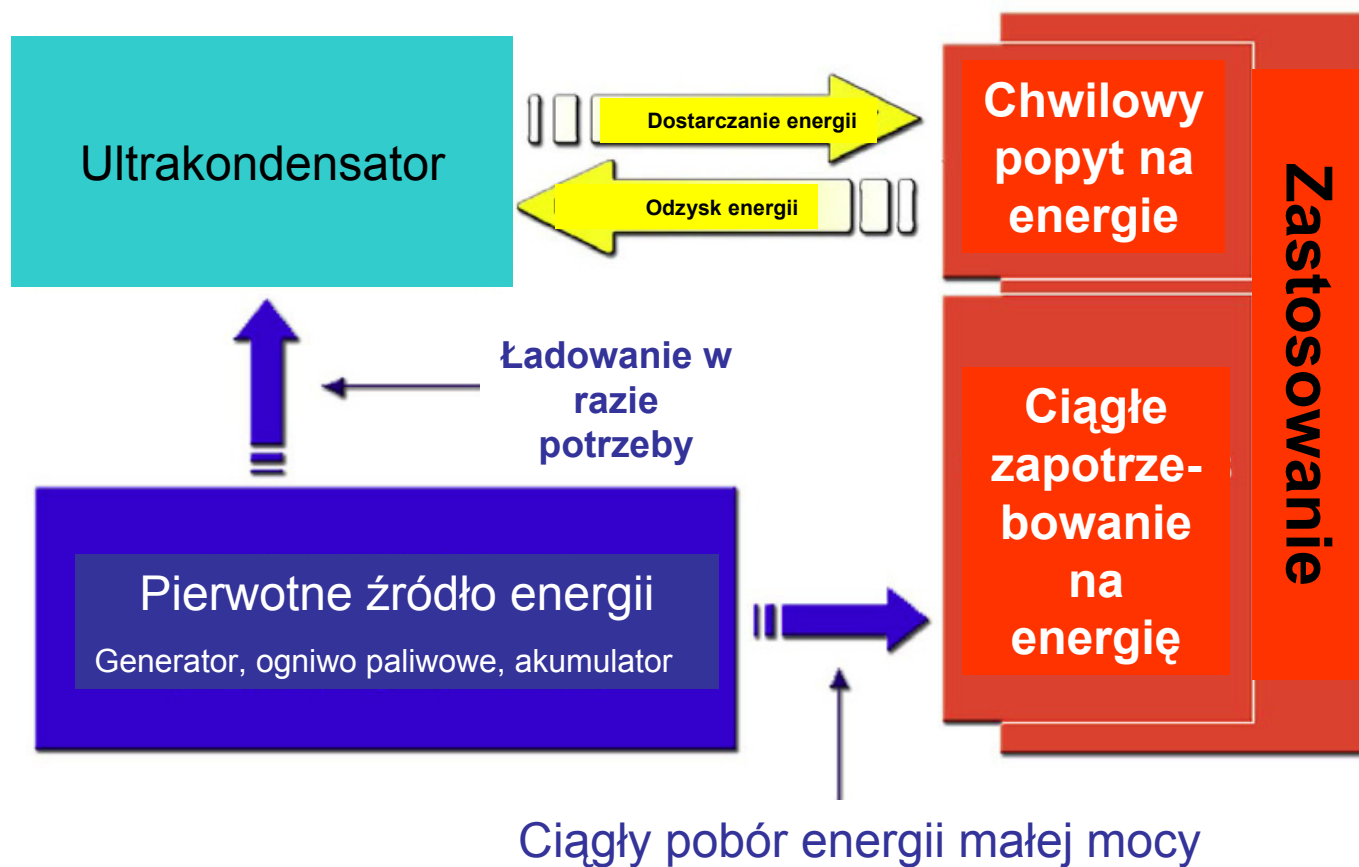


(Zn ions dissolved in **both** electrolytes)



(Br ions dissolved in **both** electrolytes)

Superkondensatory (ultrakondensatory)

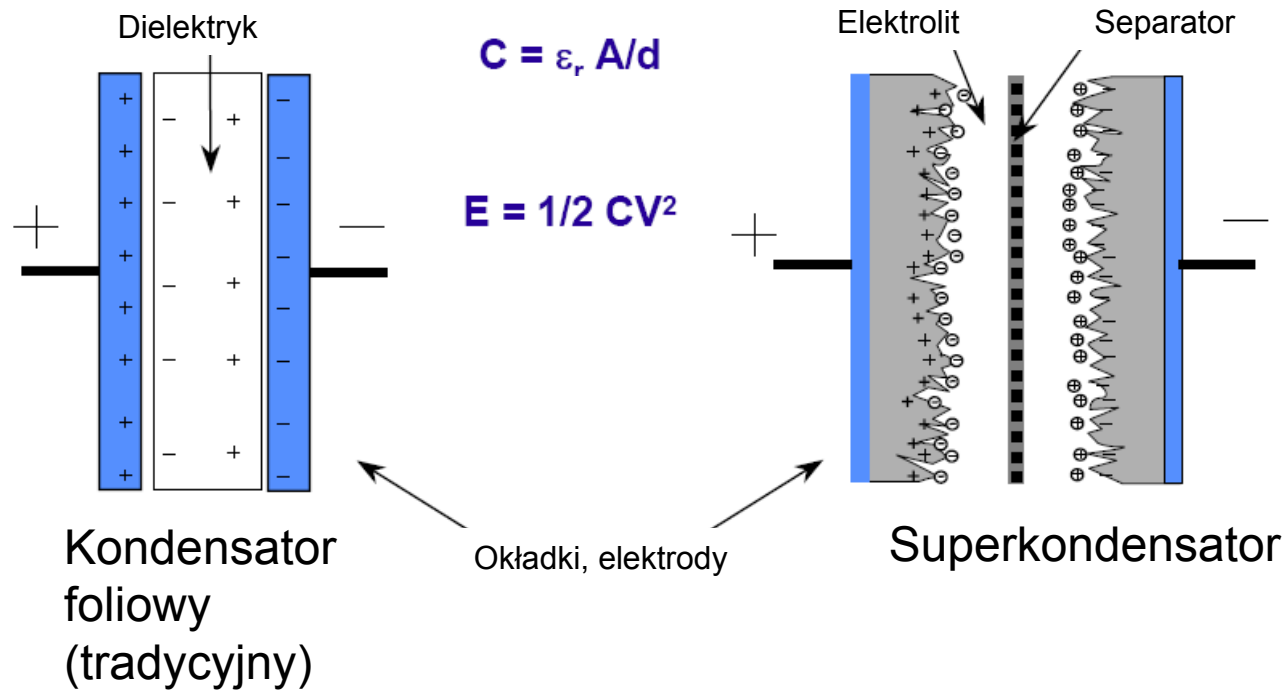




AG

Ultra- lub superkondensatory:

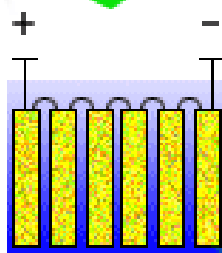
- wykorzystują zjawisko warstwy podwójnej
- maksymalne zwiększenie powierzchni okładek (elektrod) przy minimalizacji odległości między nimi



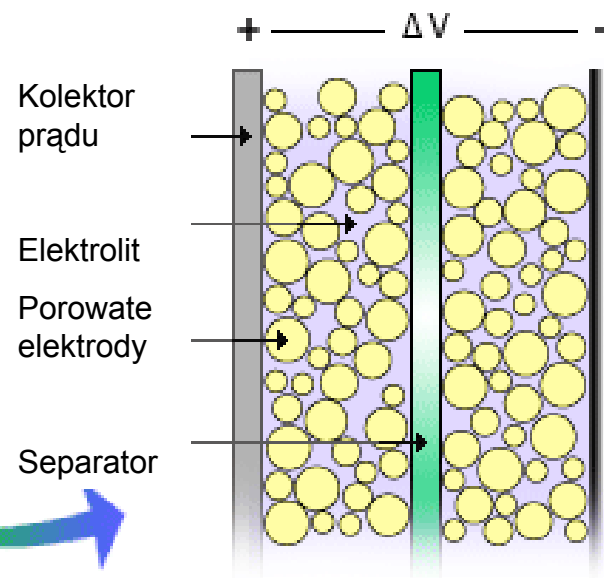
Moduł superkondensatorów



Schemat połączeń w module



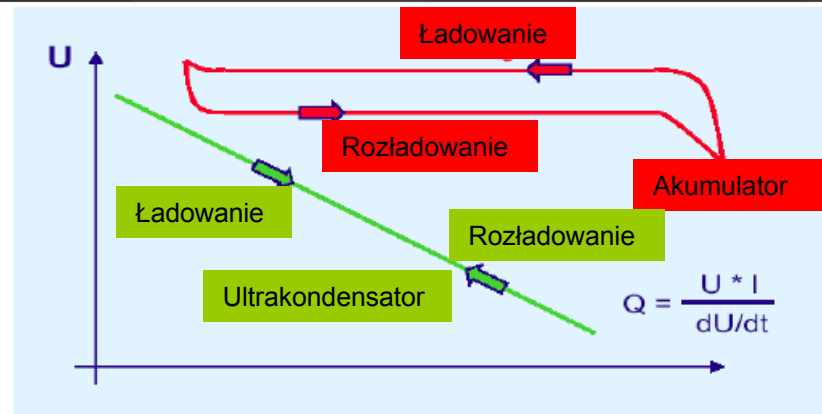
Budowa superkondensatora





AC

	Akumulator kwasowo-ołowiowy	Ultrakondensator	Tradycyjny kondensator
Czas ładowania	1 to 5 hrs	0.3 to 30 s	10^{-3} to 10^{-6} s
Czas rozładowania	0.3 to 3 hrs	0.3 to 30 s	10^{-3} to 10^{-6} s
Energia wł. (Wh/kg)	10 to 100	1 to 10	< 0.1
Liczba cykli	1,000	>500,000	>500,000
Moc wł. (W/kg)	<1000	<10,000	<100,000
Sprawność ład/rozł	0.7 to 0.85	0.85 to 0.98	>0.95

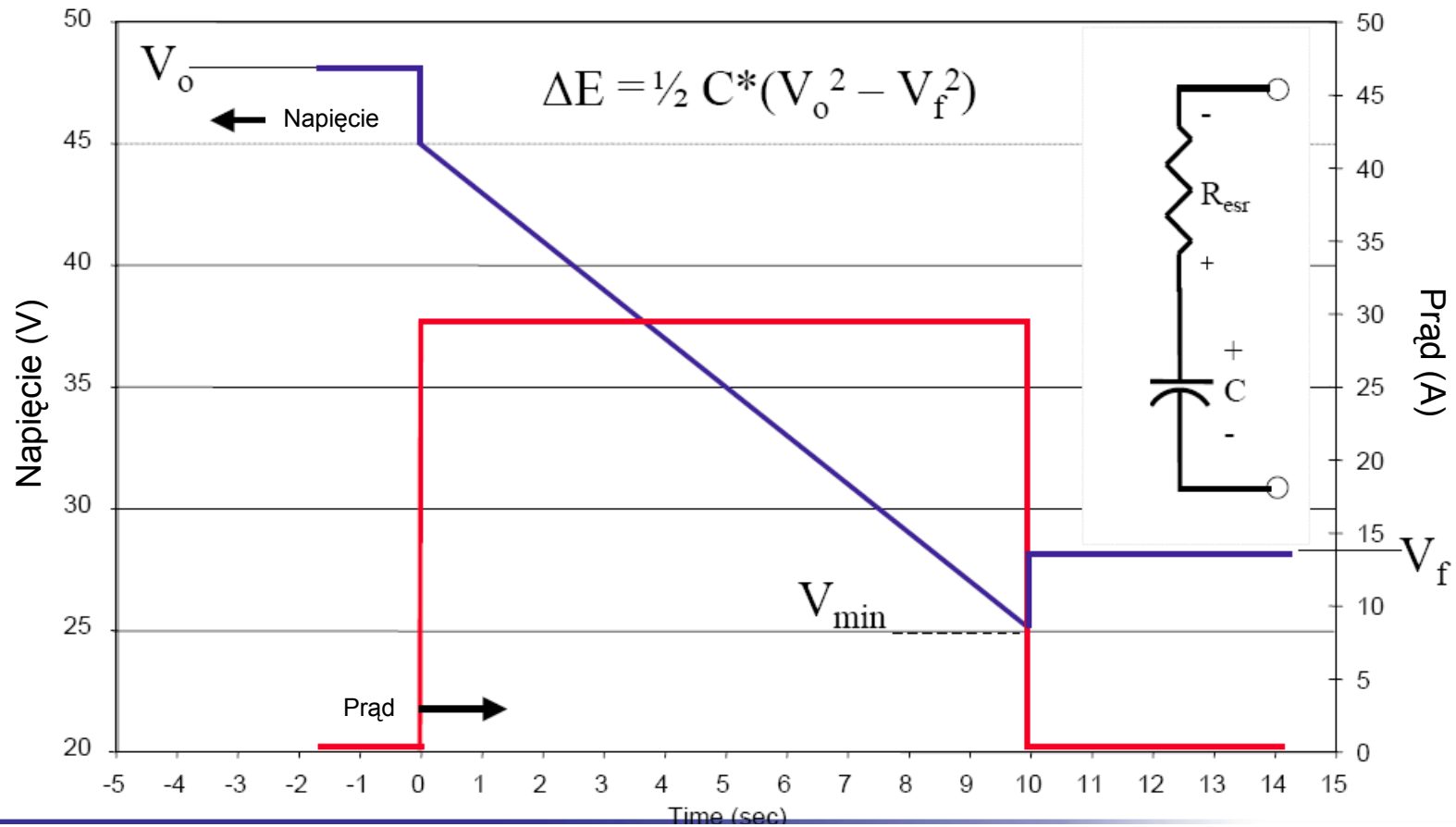




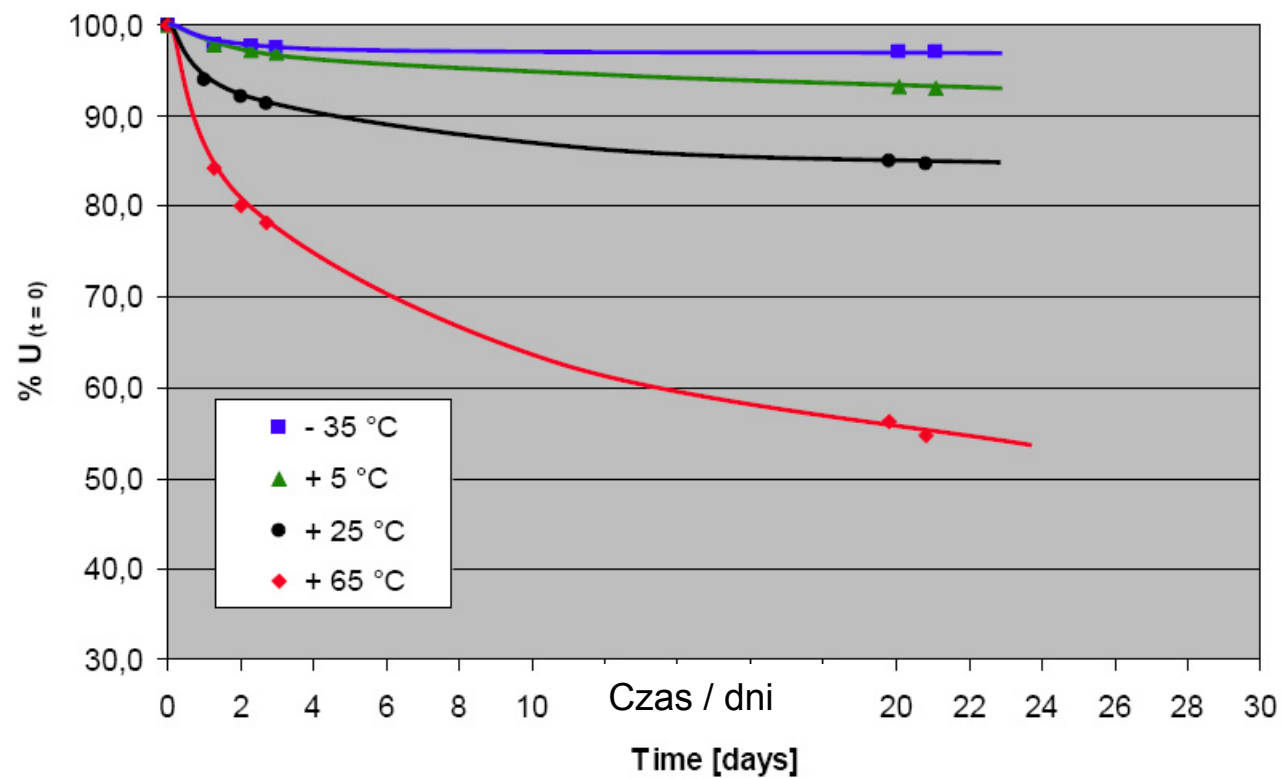
Rozładowanie superkondensatora

A

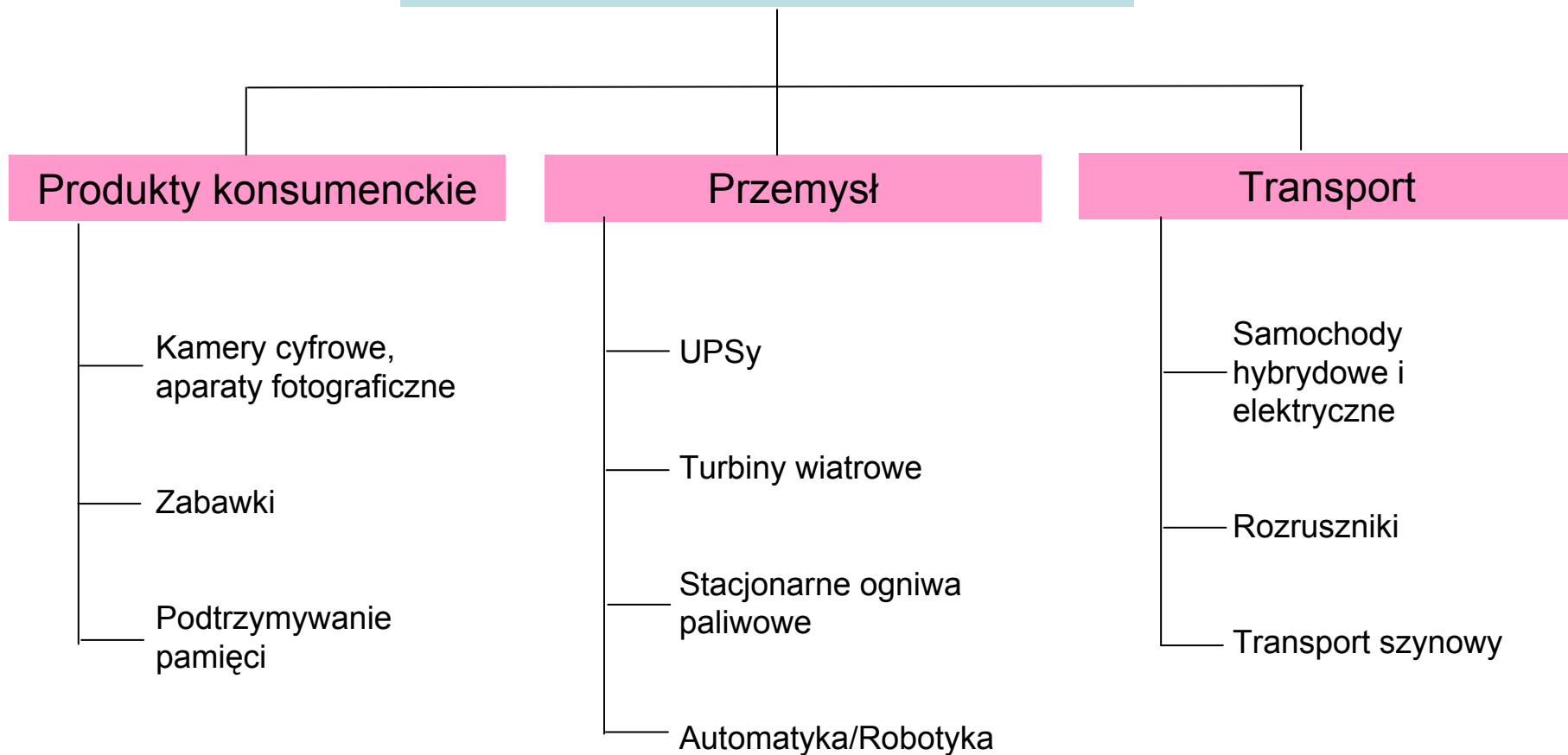
$C = 15 \text{ farad}; R_{\text{esr}} = 100 \text{ milliohm}$
 $V_o = 48\text{V}; I = 30\text{A}$



Samorozładowanie w czasie



Zastosowanie superkondensatorów





Elektrolity wodne: ESMA, Elit, Evan, Skeleton Technology, Tavrira

Zalety:

- wysoka przewodność elektrolitu
- bezwzględna szczelność i separacja od otoczenia nie wymagane
- niewielkie niebezpieczeństwo skażenia środowiska

Wady:

- niskie napięcie rozkładu elektrolitu (1.23 V)
- wąski zakres temperatur (pow. 0°C)

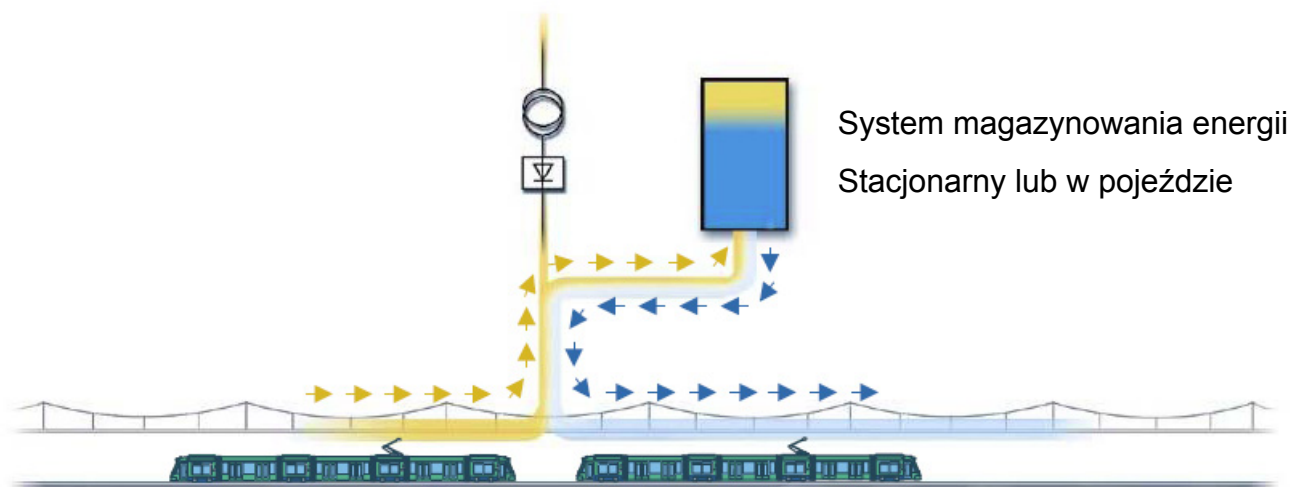
Elektrolity organiczne: Maxwell Technologies, Panasonic, EPCOS, Ness Capacitors, Asahi Glass

Zalety:

- wysokie napięcie rozkładu elektrolitu (szeroki zakres napięć pracy)

Wady:

- Niska przewodność elektrolitu
- Konieczność szczelności i separacji od wilgoci zawartej w powietrzu



Odzysk energii w czasie hamowania



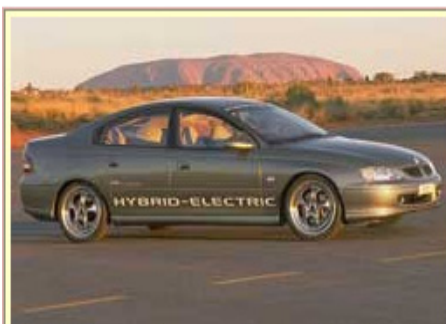
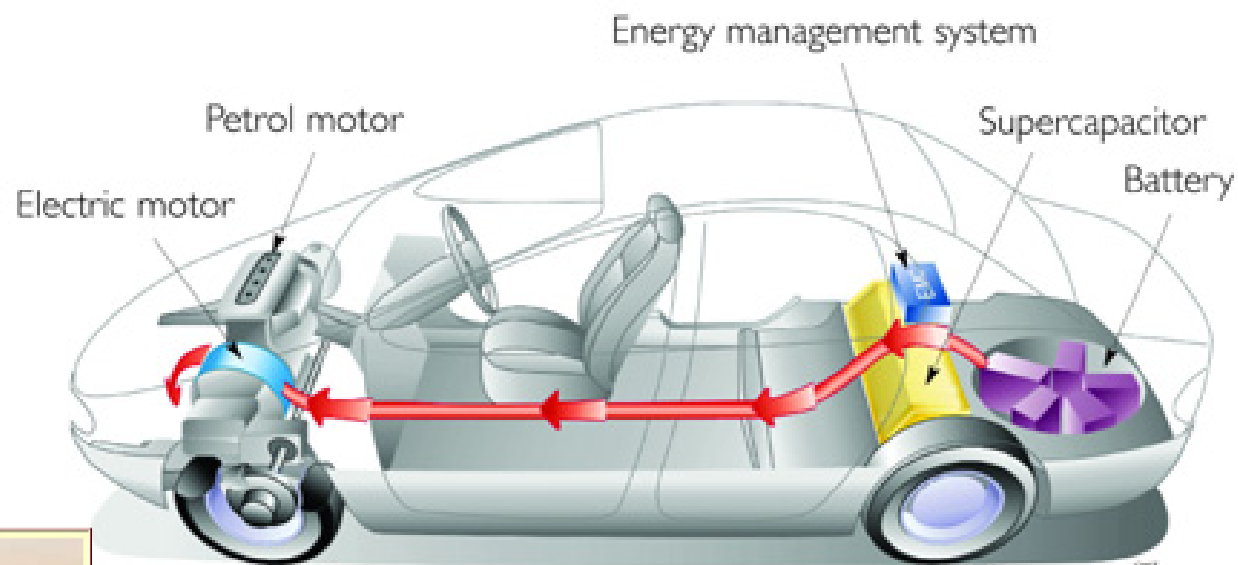
Pobór energii w czasie przyspieszania



- **Zastosowanie:** wykorzystanie energii odzyskanej w trakcie hamowania do przyspieszania tego samego (układ mag. w pojeździe) lub innego pojazdu (ukł. Stacjonarny)

- **Korzyści:** obniżenie kosztów eksploatacyjnych przez oszczędzanie energii

Przykład zastosowania superkondensatorów w samochodach hybrydowych



ECOmmodore



Zespół awaryjnego zasilania z wykorzystaniem ultrakondensatorów EPCOS, wystawiony na targach w Hanowerze 2000 roku. Wykorzystując 115 kondensatorów po 2700F połączonych w szereg można uzyskać moc maksymalną 450kW. Przy obciążeniu 20kW zespół dostarcza energię przez pół minuty, co całkowicie wystarcza do włączenia rezerwowego agregatu prądowórczego z silnikiem spalinowym.



Transport szynowy

Odzysku energii hamowania

Rozruch silników Diesla



Komunikacja

Turbiny wiatrowe

System szczytowego zasilania



Przemysł

Urządzenia przenośne

Kamery, aparaty, pamięci



Konsument



Bateria superkondensatorów organicznych f-my Maxwell

Połączenie równoległe

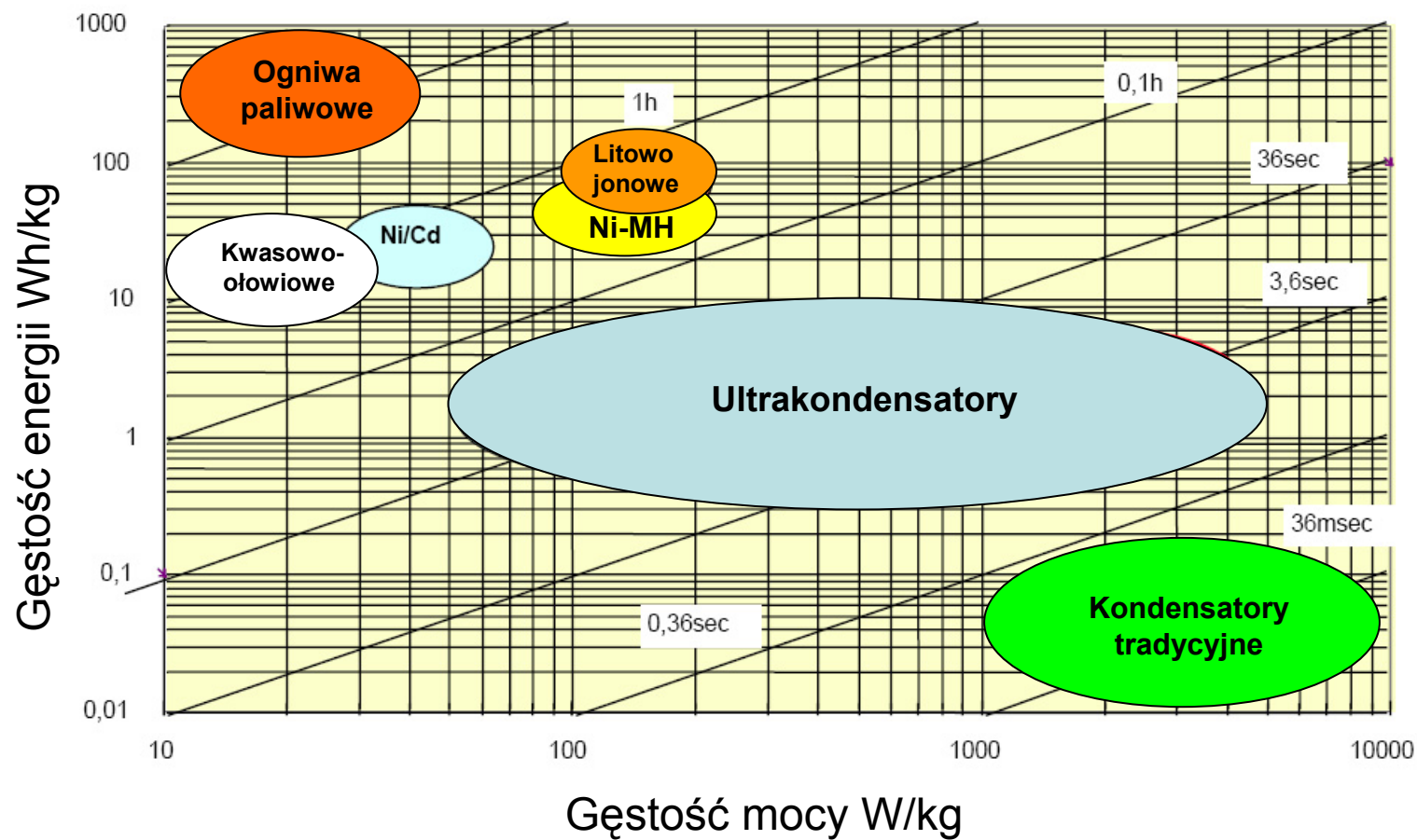




Kondensator EPCO o pojemności 2700F 2,3V i rezystancji wewnętrznej $ESR=0,5m\Omega$ ma wymiary 160x62x62mm i waży 800g.



Superkondensatory serii MC2600, o pojemności 2600 [faradów](#) produkowane przez firmę [Maxwell Technologies](#)





Wnioski

- Akumulatory elektrochemiczne są wysokosprawnymi zasobnikami energii, których rola będzie ciągle rosła, w szczególności do zasilania urządzeń przenośnych i w transporcie
- W zasobnikach stacjonarnych zastosowanie znajdą wkrótce akumulatory przepływowe oraz akumulatory typu siarka-sód
- Coraz szerzej stosowane będą superkondensatory, w szczególności w celu poprawy jakości energii