Możliwości magazynowania energii elektrycznej z OZE

Grzegorz Lota
Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw
grzegorz.lota@put.poznan.pl
grzegorz.lota@claio.poznan.pl

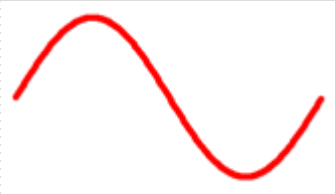
Odnawialne źródła energii (OZE)

- Energia promieniowania słonecznego
- Energia wiatru
- Energia wody
  - Elektrownie wodne
  - Energia prądów morskich, pływów i falowania
- Biopaliwo
  - Biomasa
  - Biogaz
- Energia geotermalna

https://pixabay.com/pl/panele-s%C5%82oneczne-fotowoltaicznych-2016467/
https://pixabay.com/pl/przyl%C4%85dek-ortegal-galicja-wiatraki-117601/

Problemy z pracą OZE

- Zapotrzebowanie na energię zmienia się w ciągu doby
- Energia wytwarzana z OZE może ulegać zmianie w ciągu doby, ale również w zależności od pory roku



https://pixabay.com/en/solar-energy-photovoltaic-power-872804/
https://pixabay.com/en/solar-panels-sunset-sky-clouds-2458717/
https://pixabay.com/en/pinwheel-wind-energy-wind-power-3665528/

„Bufory” – magazyny energii

- Elektrownie szczytowo – pompowe
- Chemiczne źródła prądu
  - Akumulatory kwasowo – ołowiowe (Pb/PbO_2)
  - Akumulatory litowo – jonowe (Li-ion)
  - Akumulatory niklowo – wodorkowe (Ni-MH)
  - Kondensatory elektrochemiczne
  - Ogniwa paliwowe
    - Wodór
    - Metan
    - Borowodorki
- Energia kinetyczna (koło zamachowe)
- Sprężone powietrze

Chemiczne źródła prądu

Ogniwa pierwotne

Ogniwa odwracalne

Ogniwa paliwowe

Kondensator elektrochemiczny (superkondensator)

Ogniwa kwasowo - ołowiowe

- Elektroda ujemna: Pb
- Elektroda dodatnia: PbO_2
- Elektrolit: H_2SO_4
- Cykle: ~ 500
- Napięcie: 2,1 V – pojedynczej celi
  (dostępne jako układy: 2V, 6V, 12V)

Polscy producenci

- **AutoPart**
- **Jenox**
- **ZAP Sznajder**
- **Loxa**
- **Bater (trakcyjne i stacjonarne)**

Zastosowanie:

- przemysł samochodowy (akumulatory rozruchowe)
- systemy magazynowania energii
- gęstość energii ~30Wh/kg

$$(-)\ Pb + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 + 2e^-$$

$$(+)\ PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$$

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

http://www.autopart.pl/oferta/osobowe-i-dostawcze/galaxy-efb
https://www.jenox-akumulatory.pl/

Ogniwa kwasowo - ołowiowe

ZALETY:

- wysokie napięcie pracy pojedynczego ogniwa 2,1 V
- zdolność wyładowania dużym prądem przez krótki okres czas
- prostota układu ładowania,
- niska cena w stosunku do pojemności
- wysokie bezpieczeństwo
- recykling
- rodzima produkcja

WADY:

- masa na jednostkę pojemności
- niska energia właściwa (około 30 Wh/kg)
- konieczność wentylacji ogniw
- ołów
- zasiarczenie

http://www.autopart.pl/oferta/osobowe-i-dostawcze/galaxy-efb
https://www.jenox-akumulatory.pl/

Ogniwa litowo -jonowe

Łączy w sobie wysoką energię właściwą, wysokie napięcie pracy, długą żywotność, brak „efektu pamięci" oraz niskie samowyładowanie.

$$(-)\ Li_xC \rightleftharpoons C + x\,Li^+ + x\,e^-$$

$$(+)\ Li_{1-x}MO_2 + x\,Li^+ + x\,e^- \rightleftharpoons LiMO_2$$

$$Li_xC + Li_{1-x}MO_2 \rightleftharpoons C + LiMO_2$$

Ogniwa litowo -jonowe

ZALETY:

- Długa żywotność oraz długi okres trwałości >1000
- Niski stopień samowyładowania
- Zdolność szybkiego ładowania/wyładowania
- Wysoka wydajność cyklu ładowanie/wyładowanie
- Wysoka gęstość energii >150 Wh/kg (ok. 3,6 V)
- Brak tzw. efektu pamięci
- Bezobsługowość

WADY:

- Degradacja w wysokich temperaturach >45°C
- Wymagają dodatkowych układów zabezpieczających elektronicznych – BMS
- Wydzielanie ciepła na skutek przeładowania lub zapłon !
- Wrażliwe na obecność wilgoci
- Bardzo niebezpieczne po uszkodzeniu
- Nie mogą być przechowywane w większych ilościach

Ogniwa niklowo - wodorkowe

- Napięcie 1,2V
- Gęstość energii ~90Wh/kg - ok. dwukrotnie większa pojemność niż NiCd
- Cykle: ~ 1000 cykli
- Samowyładowanie: ~ 30% / miesiąc

- Elektrody:

•katoda: NiOOH

•anoda: stopy wodorochłonny - metali ziem rzadkich (uwalnianie wodoru podczas wyładowania, a wiązania w trakcie ładowania- AB_5, AB_2, A_2B_7 itp.)

- Elektrolit: KOH

$$(+)\ NiOOH + H_2O + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$$

$$(-)\ MH + OH^- \rightleftharpoons M + H_2O + e^-$$

$$NiOOH + MH \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + M$$

Ogniwa niklowo - wodorkowe

ZALETY:

- **Bardziej przyjazne środowisku niż NiCd**
- **Większa pojemność i gęstość energii niż NiCd**

WADY:

- Samowyładowanie ~ 30% / miesiąc
- Typowy czas ładowania > 12h
- Niższa odporność na pracę w temp. powyżej 30° C i poniżej -20° C

Kondensatory elektrochemiczne (superkondensatory)

Kondensator elektrochemiczny to układ szeregowo połączonych kondensatorów

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

$$C_1 = C_2$$

$$C_1 = 2C$$

$$E = \tfrac{1}{2} C U^2$$

$$C_e = \frac{\varepsilon S}{d}$$

S ~ 1000 m² g⁻¹ → **~100 F g⁻¹**

Kondensatory elektrochemiczne (superkondensatory)

ZALETY

- Możliwość szybkiego naładowania i wyładowania
- Duża gęstość mocy
- Wysoka sprawność (ok. 95%)
- Niska toksyczność stosowanych materiałów
- Możliwość wyładowania do 0 V, a nawet przebiegunowania
- Układy bezobsługowe
- Możliwość wielokrotnego ładowania/wyładowania (rząd miliona cykli)

WADY

- Niska zgromadzona energia na jednostkę masy (w porównaniu do baterii)
- Małe dopuszczalne napięcie pracy dla układów wodnych (1 V), organicznych (2,7V)
- Duże samowyładowanie
- Brak plateau podczas wyładowania (liniowy spadek napięcia)
- Cena na jednostkę energii

Ogniwa paliwowe

Ogniwo paliwowe to niskonapięciowe źródło prądu (<1 V), które wytwarza w sposób ciągły stały prąd na drodze utleniania paliwa

Paliwo: wodór, metanol, gaz ziemny, hydrazyna, dekalina

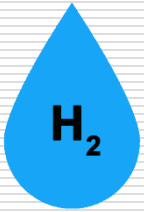
Utleniacz: tlen, powietrze

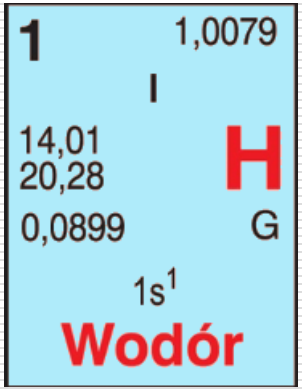
Ogniwa paliwowe - typy

- Niskotemperaturowe
- Ogniwa paliwowe z polimerową membraną (PEMFC – Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)
- Alkaliczne ogniwa paliwowe (AFC – Alkaline Fuel Cells)
- Ogniwa paliwowe z bezpośrednim utlenianiem metanolu (DMFC – Direct Methanol Fuel Cells)
- Średniotemperaturowe
- Ogniwa paliwowe z kwasem fosforowym (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cells)
- Wysokotemperaturowe
- Ogniwa paliwowe ze stałym tlenkiem (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells)
- Ogniwa paliwowe ze stopionym węglanem (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells)

Wodór – paliwo przyszłości

- Wodór to pierwiastek o liczbie atomowej 1 (najlżejszy)
- Podczas spalania wydziela się woda oraz ciepło (bardziej efektywna reakcja elektrochemiczna)
- Posiada największą gęstość energii na jednostkę masy
- Z 1 kg wodoru można pozyskać ok. 33kWh (26,8 Ah)
- Otrzymywanie w procesie reformingu lub elektrolizy

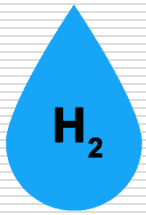


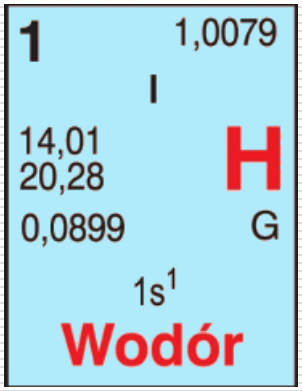


$$2\,H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + \text{ciepło}$$

Wodór – paliwo przyszłości

- Sposoby magazynowania
  - Skraplanie
  - Adsorpcja
  - Sprężanie
  - Absorpcja (stopy wodorochłonne np. NiMH, materiały węglowe)
  - Borowodorki





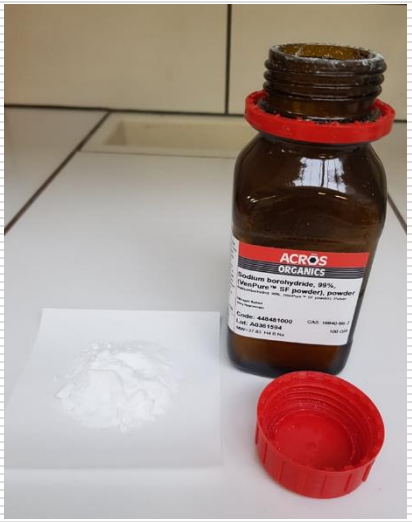
Wodór – paliwo przyszłości

	T [K]	p [atm]	ρ [g/L]	Q [kAh/m3]	E [kWh/m3]
skroplony wodór [1]	21	1	70.8	1882	2315
adsorpcja na węglu [1]	193	98.69	20	531.8	654.1
sprężony wodór (obliczone wg. [2])	298	200	14.68	390.3	480.0

[1] Züttel A., Materials for hydrogen storage, Mater. Today 6(9) (2003) 24-33.
[2] Zienkowicz J., Dział ogólny, [w:] Zienkowicz J., Senderacka I., Wallmoden W. (red.), Kalendarz chemiczny. Część I ogólna. Działy: informacyjny, ogólny, fizyko-chemiczny, własności związków nieorganicznych, własności związków organicznych i analityczny, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1954, 195.

Wodór – paliwo przyszłości
Borowodorki

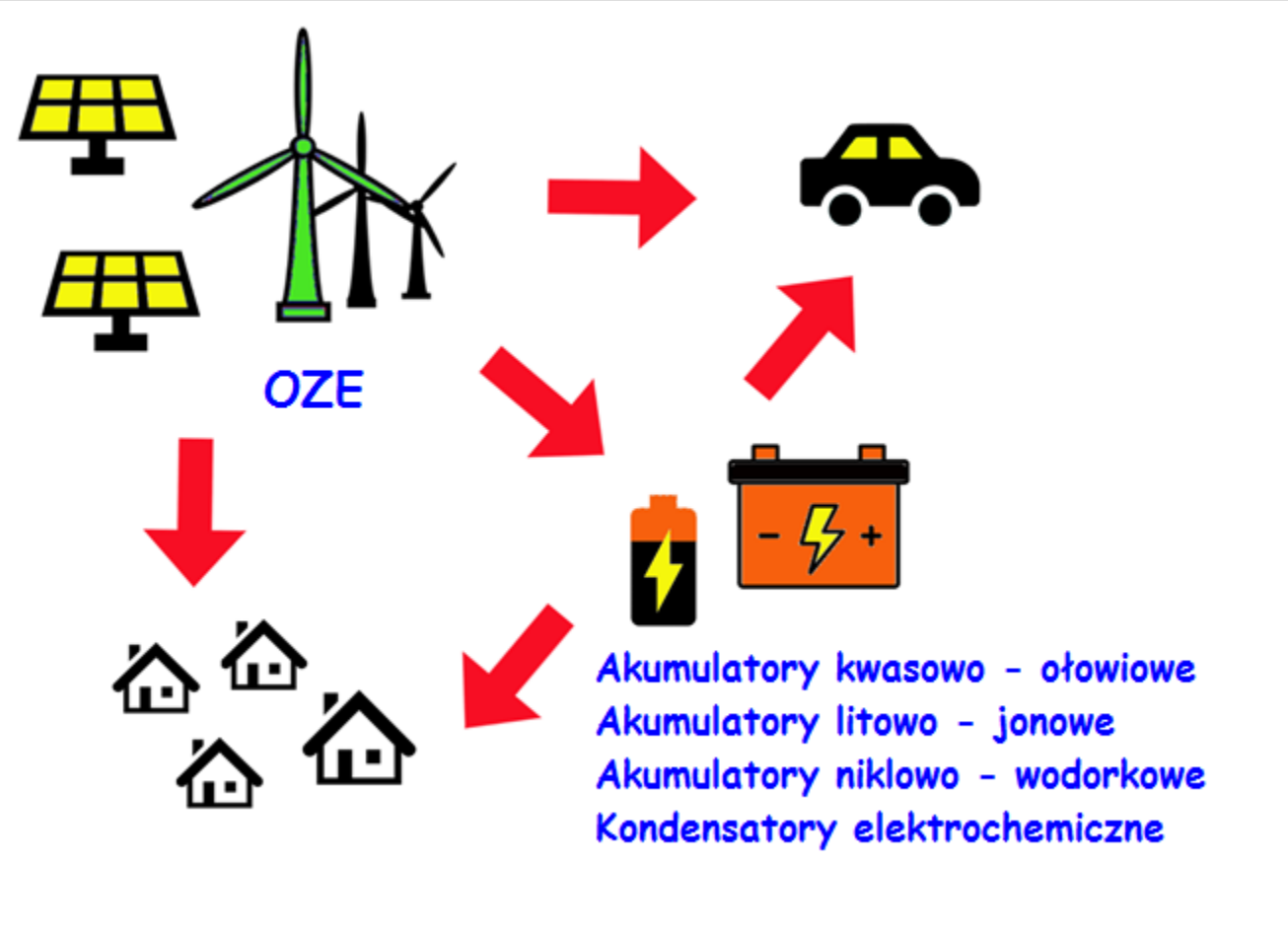
Związek	Masa molowa [g/mol]	Gęstość [g/cm³] (25°C)	Energia [kWh/kg]	Zawartość wodoru [%]
$LiBH_4$	21,78	0,666	16,1	18,5
$NaBH_4$	37,83	1,074	9,3	10,6
KBH_4	53,94	1,180	6,5	7,4



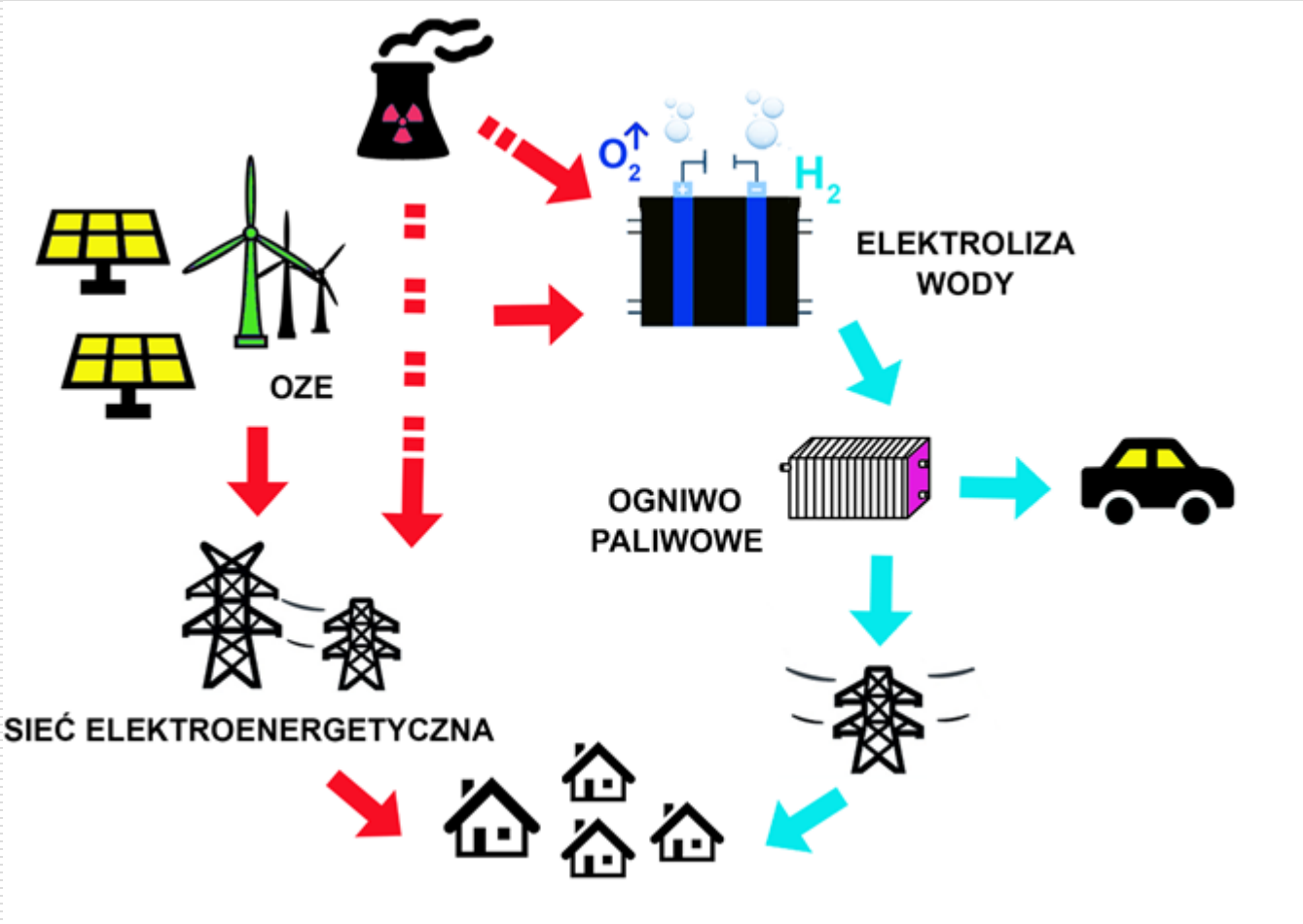
Rodzaje instalacji OZE

- Off – grid (wyspowe)
- On – grid
- Hybrydowe

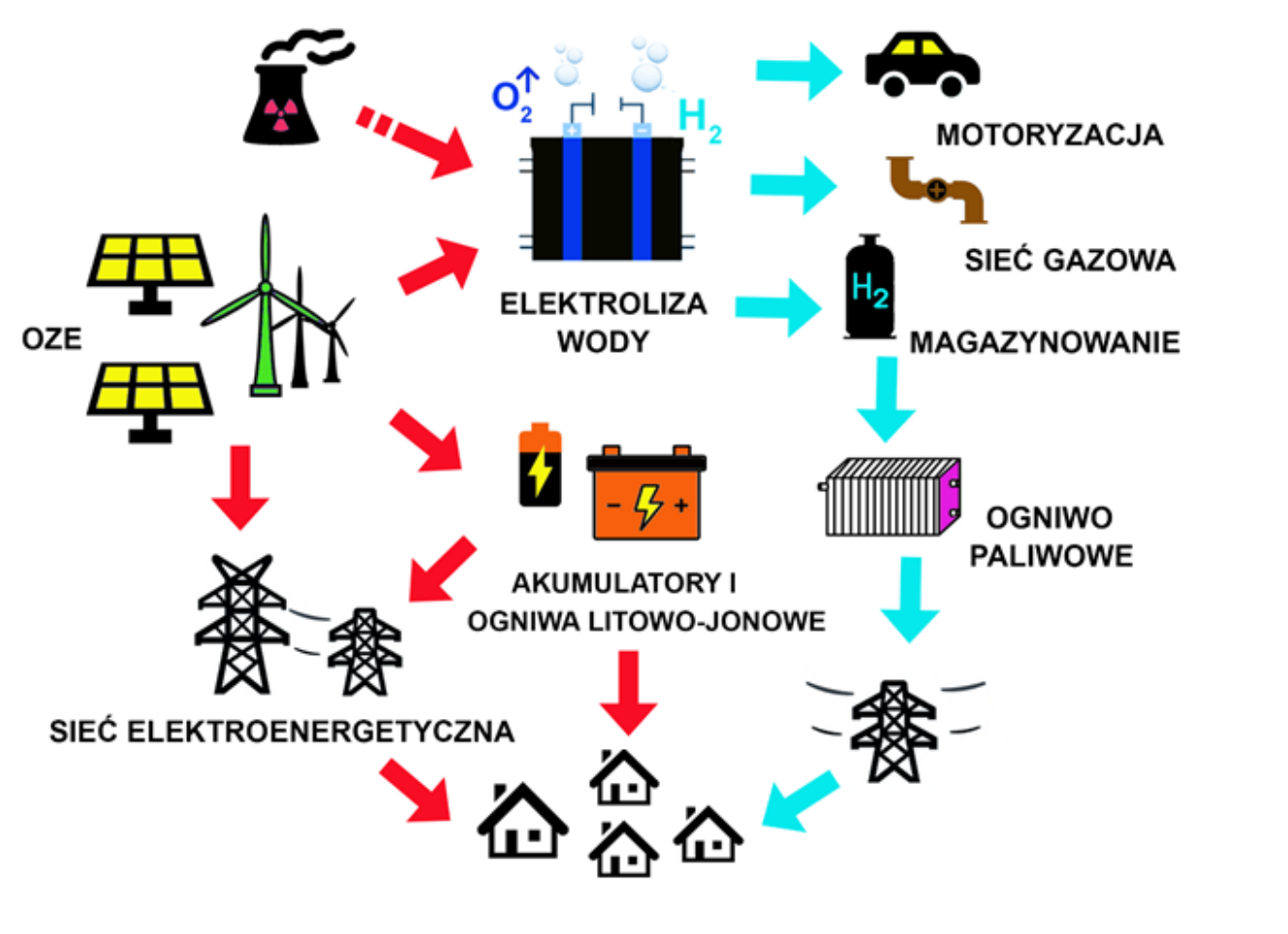
Off – grid (wyspowe)



On - grid


O_2
H_2
ELEKTROLIZA WODY
OZE
OGNIWO PALIWOWE
SIEĆ ELEKTROENERGETYCZNA

Hybrydowy


O_2
H_2
MOTORYZACJA
SIEĆ GAZOWA
ELEKTROLIZA WODY
H_2
MAGAZYNOWANIE
OZE
OGNIWO PALIWOWE
AKUMULATORY I OGNIWA LITOWO-JONOWE
SIEĆ ELEKTROENERGETYCZNA

Dziękuję za uwagę

Podziękowania
Dr inż. Maciej Kopczyk prof. IMN
Mgr inż. Małgorzata Graś
Mgr inż. Katarzyna Szwabińska