

4. Urządzenia do konwersji i magazynowania energii

Energy storage and conversion devices

Anna Dettlaff, Monika Wilamowska-Zawłocka, Ewa Klugmann-Radziemska
Katedra Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
Promotor: prof. dr hab. Ewa Klugmann-Radziemska

Anna Dettlaff: anna.dettlaff@pg.gda.pl

Słowa kluczowe: ogniwa galwaniczne, kondensatory elektrochemiczne

Streszczenie

Efektywne akumulowanie energii elektrycznej stanowi rosnący problem, w szczególności ze względu na możliwość magazynowania energii otrzymanej przy pomocy systemów opartych na odnawialnych źródłach energii, a także ze względu na wzrastające zapotrzebowanie na przenośne urządzenia elektryczne o coraz większych wymaganiach energetycznych. W poniższej pracy zostały przedstawione dwa rodzaje urządzeń służące do konwersji i magazynowania energii elektrycznej: ogniwa galwaniczne i kondensatory elektrochemiczne. W monografii opisano zasadę ich działania oraz porównano ich wady i zalety kładąc szczególny nacisk na możliwość ich komercyjnego zastosowania. Wymieniono i opisano najważniejsze rodzaje akumulatorów oraz rozróżniono typy kondensatorów w zależności od stosowanych materiałów elektrodowych czy elektrolitu.

1. Wstęp

Rosnące zapotrzebowanie ludzkości na energię elektryczną oraz wzrastający popyt na przenośne urządzenia, mogące przez dłuższy czas pracować bez dostępu prądu, skutkuje poszukiwaniem coraz bardziej efektywnych metod pozyskiwania i magazynowania energii. W związku z faktem, iż posiadamy ograniczoną ilość paliw konwencjonalnych, badania skierowane są w stronę energii odnawialnej. Jednakże w większości przypadków jest to energia silnie skorelowana z warunkami atmosferycznymi, które w związku z globalnym ociepleniem, w ostatnich latach są wyjątkowo nieprzewidywalne. Sposobem umożliwiającym uniezależnienie się od warunków pogodowych jest akumulowanie energii elektrycznej, uzyskanej za pomocą odnawialnych źródeł energii, przy zastosowaniu urządzeń konwertujących energię elektryczną w chemiczną i magazynującą ją w takiej postaci.

2. Opis zagadnienia

Najpopularniejsze urządzenia służące do konwersji i akumulowania energii elektrycznej to: i) ogniwa galwaniczne oraz ii) kondensatory elektrochemiczne. Ogniwa galwaniczne to urządzenia potocznie zwane bateriami, w których samorzutna reakcja elektrochemiczna powoduje generowanie prądu. Ogniwa podzielić można na pierwotne i wtórne. Pierwotne to takie, w których zachodząca reakcja jest nieodwracalna, zatem konwertowana jest jedynie energia chemiczna w elektryczną. Ogniwa pierwotne są jednorazowe, ponieważ nie można ich naładować. Natomiast ogniwa konwertujące energię elektryczną w chemiczną i akumulujące ją w sposób odwracalny, nazywa się ogniwem wtórnym – inaczej akumulatorem. Ogniwa zbudowane są z dwóch elektrod: ujemnej anody i dodatniej katody, rozdzielonych elektrolitem umożliwiającym poruszanie się jonów. W czasie pracy, tj. podczas reakcji redoks zachodzącej przy określonym potencjale, na katodzie zachodzi proces redukcji, natomiast na anodzie proces utlenienia. Baterie są urządzeniami, które potrafią zgromadzić dużą ilość energii w jednostce masy. Charakteryzują się energią właściwą w zakresie 20-165 Wh kg⁻¹ (Li i in. 2014; Béguin i Frackowiak 2013). Ponadto wykazują się dużą wydajnością. Wartość energii E (J g⁻¹) jaką gromadzą baterie można policzyć ze wzoru nr 1 (Conway 1999).

$$E = \frac{C \cdot \Delta V^2}{m} \quad (1)$$

gdzie:

C – pojemność elektryczna, F

ΔV – napięcie, V

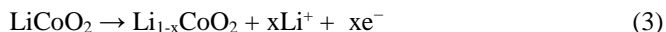
m – masa materiału aktywnego, g

Do najczęściej stosowanych ogniw wtórnych należą: *i*) litowo-jonowe Li-ion (*ang. lithium-ion battery*), *ii*) litowo-polimerowe Li-Po (*ang. lithium polymer battery*), *iii*) niklowo-wodorkowe Ni-MH (*ang. nickel-metal hydride battery*), i *iv*) kwasowo-ołowiowe LAB (*ang. lead acid battery*).

Baterie litowo-jonowe należą do najpopularniejszych stosowanych w przenośnej elektronice akumulatorów. W urządzeniach tych podczas rozładowywania kationy litu poruszają się z anody do katody. Komercyjnie stosowanym materiałem anodowym jest grafit, natomiast katodę zazwyczaj stanowią interkalowane litem tlenki metali przejściowych np. LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiCoO_2 . Elektrolit, z kolei, stanowią sole litu rozpuszczone w organicznych rozpuszczalnikach. Akumulatory te wyróżniają się słabym efektem pamięci oraz wolno podlegają samorozładowywaniu (van Schalkwijk i Scrosati 2002). W czasie ładowania ogniwa litowo-jonowego następuje stopniowe wprowadzenie jonów litu pomiędzy płaszczyzny grafenowe (2).

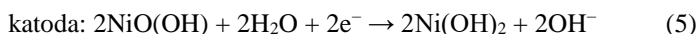
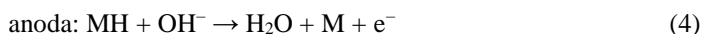


Maksymalnie można wprowadzić jeden atom litu na sześć atomów węgla (LiC_6) co daje teoretyczną pojemność równą 372 mAh g^{-1} . Z kolei na katodzie w trakcie ładowania jony litu są usuwane z materiału interkalowanego litem. Przykładowa reakcja dla tlenku litowo-kobaltowego wygląda przestawia równanie nr 3.

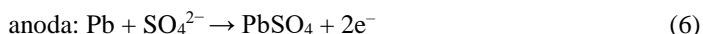


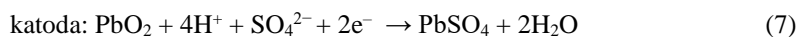
Ogniwa polimerowe różnią się od litowo-jonowych typem elektrolitu. W ogniwach Li-Po ciekły elektrolit na bazie rozpuszczalników organicznych, stosowany w ogniwach Li-ion, został zastąpiony stałym lub żelowym elektrolitem polimerowym. Polimery stosowane w tego typu elektrolitach to: poli(tlenek etylenu) PEO (*ang. poly(ethylene oxide)*), poliakrylonitryl PAN (*ang. poly(acrylonitrile)*), poli(metakrylan metylu) PMMA (*ang. poly(methyl methacrylate)*) lub poli(fluorek winylidenu) PVdF (*ang. poly(vinylidene fluoride)*). Zastosowanie elektrolitów polimerowych zapobiega wyciekaniu czy wysychaniu elektrolitu, co zwiększa trwałość ogniwa. Ponadto, można otrzymać giętkie i lekkie baterie o wysokiej gęstości energii (Yue i in. 2016).

Akumulatory niklowo-wodorkowe są szeroko stosowane komercyjnie. Dzieje się tak, gdyż mogą one generować dużą moc ze względu na wysoką przewodność jego alkalicznego elektrolitu, jakim zwykle jest wodorotlenek potasu. Ponadto akumulatory te mogą pracować w szerokim zakresie temperatur i charakteryzują się dość długim cyklem życia. Katodę w tych ogniwach stanowi zasadowy tlenek niklu (III) $\text{NiO}(\text{OH})$. Anodę zaś stanowi związek międzymetaliczny (M). Do najczęściej stosowanych zaliczamy związki o wzorze AB_5 , w których A stanowią pierwiastki ziem rzadkich takich jak lantan, neodym, cer czy prazeodym, natomiast B stanowi kobalt, nikiel, mangan czy glin np. LaNi_5 . Jednakże pierwiastkiem tak naprawdę aktywnym jest wodór, którego jony są akumulowane w postaci wodoroków metalu. Reakcje (4) i (5) przestawiają reakcje zachodzące podczas rozładowywania ogniwa (Czerwiński 2005).



Akumulator kwasowo-ołowiowy składa się z anody, którą stanowi elektroda ołowiowa Pb, oraz katody z ditlenku ołowiu PbO_2 , zanurzonych w elektrolicie - 37% wodnym roztworze kwasu siarkowego (VI). Reakcja rozładowania przestawiona jest w równaniu (6) i (7) (Czerwiński 2005).





Akumulatory te są powszechnie stosowane jako rozruszniki w sektorze motoryzacyjnym. Jednym z problemów jakie napotyka się przy pracy z tymi urządzeniami jest ryzyko wylania elektrolitu poprzez nieszczelność układu, co skutkuje odparowaniem wody z roztworu kwasu, czyli jego zatężeniem. Z tego względu stosuje się różne rozwiązania zapobiegające wyciekaniu stężonego kwasu. Do rozwiązań takich zaliczamy technologię AGM (*ang. absorbtive glass mat*) gdzie elektrolit zostaje zaabsorbowany w separatorze wykonanym z maty szklanej.

Drugimi, zasługującymi na wyróżnienie urządzeniami konwertującymi i magazynującymi energię elektryczną są kondensatory elektrochemiczne ECs (*ang. electrochemical capacitors*) inaczej zwane superkondensatorami. Stanowią one obecnie drugą, tuż po bateriach, najpowszechniej używaną grupę urządzeń magazynujących energię. ECs składają się z dwóch elektrod: ujemnej i dodatniej. Elektrody tych kondensatorów zanurzone są w elektrolicie i oddzielone są od siebie za pomocą jonoprzepuszczalnej membrany. Kondensatory charakteryzuje pojemność elektryczna wyrażona w Faradach - wzór nr 8 (Conway 1999).

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d} \quad (8)$$

gdzie:

ϵ_r – względna przenikalność elektryczna elektrolitu, [-]

ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni, F m^{-1}

d - efektywna grubość warstwy podwójnej - dystans, w którym następuje separacja ładunków, m

S – powierzchnia elektrody, m^2

Ważnym parametrem określającym superkondensatory jest moc właściwa P , wyrażona w W g^{-1} (wzór nr 9) (Hall i in. 2010).

$$P = \frac{\Delta V^2}{4 \cdot R \cdot m} \quad (9)$$

gdzie:

R – zastępcza rezystancja szeregową – ESR (*ang. equivalent series resistance*) – będąca sumą rezystancji wewnętrznych elementów tworzących kondensator: kolektorów prądowych, elektrod, elektrolitu

m – masa materiału aktywnego, g

Warto zwrócić uwagę, że ze względu na inny charakter gromadzenia ładunku oraz liniową zmianę napięcia w trakcie ładowania i rozładowania superkondensatorów, ich energię właściwą E (wyrażoną w J g^{-1}) liczymy z innego wzoru (10) niż w przypadku baterii (1) (Conway 1999).

$$E = \frac{C \cdot \Delta V^2}{2 \cdot m} \quad (10)$$

gdzie:

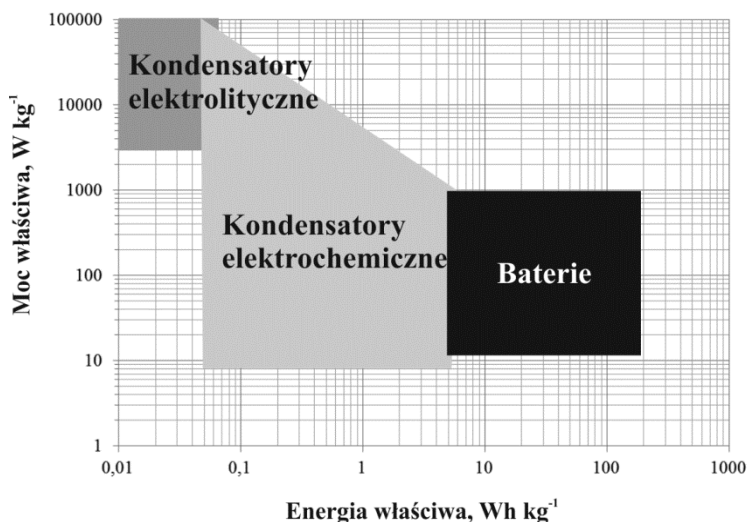
C – pojemność elektryczna, F

ΔV – napięcie, V

Kondensatory elektrochemiczne to urządzenia, które w przeciwieństwie do baterii, wykazują się wysoką wartością gęstości mocy (Rys.1). Oznacza to, że są one w stanie w krótkim czasie dostarczyć dużą ilość energii. Superkondensatory można naładować i rozładować w ciągu paru sekund, zaś ogniwa galwaniczne potrzebują na to znacznie więcej czasu, ze względu na zachodzące z określoną szybkością reakcje utleniania i redukcji.



Wykres Ragone'a



Rys.1. Wykres Ragone'a pokazujący zależność mocy właściwej do energii właściwej (Meng i in. 2013).

Kondensatory elektrochemiczne można podzielić z względu na sposób przechowywania ładunku, co wiąże się z rodzajem użytego materiału elektrodowego. Wyróżnić możemy:

- kondensatory elektrochemiczne podwójnej warstwy elektrycznej EDLCs (*ang. electrochemical double-layer capacitors*);
- kondensatory elektrochemiczne pseudopojemnościowe (*ang. pseudocapacitors*);
- kondensatory elektrochemiczne hybrydowe (*ang. hybrid capacitors*).

Jak już wspomniano, superkondensatory zbudowane są z elektrody ujemnej i dodatniej. Nie nazywa się ich anodą i katodą, gdyż w superkondensatorach nie zachodzą typowe faradajowskie reakcje utleniania i redukcji. Akumulowanie ładunku elektrycznego w EDLCs opiera się na procesach niefaradajowskich – tzn. podczas tego procesu nie zachodzi reakcja chemiczna i nie ma wymiany ładunku pomiędzy elektrodami a elektrolitem. Magazynowanie podlega głównie oddziaływaniu fizycznemu, a mianowicie siłom elektrostatycznym. Podczas polaryzacji elektrod następuje odwracalna adsorpcja jonów elektrolitu na elektrodach zbudowanych ze stabilnego elektrochemicznie materiału, charakteryzującego się dużą powierzchnią właściwą. Po polaryzacji elektrod na granicy faz elektroda-elektrolit następuje utworzenie tak zwanej podwójnej warstwy elektrycznej EDL (*ang. electrical double-layer*) (Béguin i in. 2014). W urządzeniach tych, elektrody zbudowane są najczęściej z porowatego materiału węglowego takiego jak: *i*) węgiel aktywny (Chang i in. 2015), *ii*) grafen (Ervin i in. 2014), *iii*) nanorurki węglowe (Zhong i in. 2013), *iv*) nanociebule węglowe (Zeiger i in. 2015) i inne.

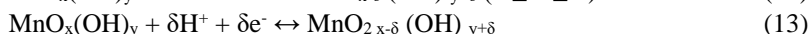
Zasada magazynowania energii elektrycznej w kondensatorach pseudopojemnościowych opiera się na procesach pochodzenia faradajowskiego, ale różniących się od tych zachodzących w ogniwach galwanicznych. W procesie tym zachodzi powierzchniowa (lub przypowierzchniowa), odwracalna i szybka reakcja redoks w szerokim zakresie potencjałów. Proces ten termodynamicznie różni się od typowego, zachodzącego przy określonym dla danej substancji potencjale, procesu faradajowskiego. Pseudopojemność jest regulowana poprzez reguły termodynamiczne, według których ilość ładunku biorącego udział w reakcji (Δq) jest funkcją ciągłą przyłożonego napięcia (ΔV), tak że pochodna tych wartości rośnie i jest równa pojemności C . Sytuację tę opisuje wzór nr 11.

$$C = \frac{\delta(\Delta q)}{\delta(\Delta V)} \quad (11)$$



Dzięki specjalnym warunkom termodynamicznym zakres potencjałów, przy których zachodzi proces się rozszerza, a przekazywany ładunek może być ładunkiem częściowym. Tym samym jony zgromadzone przy powierzchni nie ulegają wbudowaniu w strukturę materiału za pomocą silnych wiązań chemicznych, ale następuje jedynie przeniesienie na nie ładunku. Zachodzi jednak transfer ładunku pomiędzy aktywnym materiałem elektrodowym a elektrolitem. Do najczęściej stosowanych pseudopojemnościowych materiałów elektrodowych zaliczamy: i) tlenki metali przejściowych i ii) polimery przewodzące elektronowo. W przypadku tlenków metali przejściowych to niekoniecznie metal musi zmieniać swój stopień utlenienia, a mogą jedynie reagować grupy hydroksylowe umiejscowione na powierzchni np. RuO_2 – równanie (12) i MnO_2 – równanie (13). Pojemność uzyskaną poprzez te reakcje nazywa się dla odróżnienia pseudopojemnością (Conway 1999).

Tlenki metali przejściowych zyskały zainteresowanie od kiedy odkryto, że wykazują się one znacznie wyższą pojemnością elektryczną oraz energią właściwą niż materiały węglowe. Wśród nich najczęściej używane są: RuO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , NiO , Co_3O_4 , In_2O_3 , Fe_2O_4 , Bi_2O_3 , IrO_2 . Tlenek manganu (IV) i tlenek rutenu (IV) uważane są za najbardziej obiecujące w celu zastosowania ich jako materiału elektrodowego. Teoretyczna pojemność właściwa dla MnO_2 wynosi 1370 F g^{-1} (Chen i in. 2013), a dla RuO_2 szacowana jest w granicach $1200 - 2200 \text{ F g}^{-1}$. Związki te ulegają wysokoodwracalnej reakcji redoks (Lokhande i in. 2016) – równanie (12) i (13).



Polimery przewodzące elektronowo ECPs (*ang. electronically conducting polymers*), inaczej polimery skoniugowane, to rodzina polimerów organicznych zdolnych do przewodzenia prądu. Związki te posiadają w swoim głównym łańcuchu sprzężone układy wiązań typu π (oddzielone pojedynczymi wiązaniami σ). W obecności odpowiedniego utleniacza z łańcucha tego polimeru zostaje usunięty elektron, a w jego miejscu tworzy się niedobór elektronów nazywany „dziurą”. Opisany powyżej układ wiązań umożliwia elektronom poruszanie się wzdłuż łańcucha polimeru, co skutkuje przepływem prądu elektrycznego. Kluczowymi zaletami tych związków jest ich zdolność do magazynowania znacznych ilości energii, możliwość ich szybkiego ładowania i rozładowywania, niska cena, mała toksyczność i łatwość syntezy (Reddy i in. 2014). Jednakże ich samodzielne stosowanie wiąże się z uzyskaniem słabej stabilności mechanicznej, a tym samym niezadowalającą cyklicznością. Zjawisko to związane jest ze zmianą objętości powodowaną przez migrację przeciwjonów podczas ładowania i rozładowywania, co skutkuje kurczeniem się i puchnięciem polimeru (Lee i in. 2011). Najbardziej znanymi ECPs używanymi jako materiał elektrodowy dla superkondensatorów są: polianilina (PANI), polipirol (PPy), poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyfen) (PEDOT).

Ostatnim rodzajem ECs są kondensatory hybrydowe, które łączą w sobie zalety kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej oraz kondensatorów pseudopojemnościowych – EDLCs wykazują się wyższą wartością mocy właściwej, a kondensatory pseudopojemnościowe lepszymi wynikami pojemności elektrycznej i energii właściwej. Kondensatory można generalnie skategoryzować jako:

- a) symetryczne;
- b) asymetryczne;
- c) baterio-podobne (*ang. battery-like*).

Kondensatory symetryczne składają się z dwóch takich samych elektrod, w których materiał elektrodowy stanowi kompozyt składający się z materiału węglowego oraz materiału o pseudopojemnościowym charakterze. W kondensatorach asymetrycznych każda elektroda jest z innego materiału, co może skutkować np. poszerzeniem zakresu okna potencjałów. Z kolei kondensator baterio-podobny posiada anodę, która może interkalować kationy litu. Katodę natomiast stanowi zwykle węgiel lub grafit (Sehrawat i in. 2016; Lokhande i in. 2016).

3. Podsumowanie

Zwiększenie mocy, gęstości energii, wydajności i stabilności urządzeń służących do konwersji i magazynowania energii to wyzwania kluczowe w dziedzinie zrównoważonej energetyki. Aby sprostać tym problemom należy pracować nie tylko nad udoskonaleniem materiałów elektrodowych, elektrolitów i separatorów, ale także nad odpowiednim połączeniem tych elementów w sprawnie działający układ. Decydującym elementem jest jednak odpowiedni materiał elektrodowy, który w dużej mierze odpowiada za gęstość energii i moc urządzenia. Z tego względu prace nad nowymi materiałami elektrodowymi, a w szczególności kompozytami i nanokompozytami są niezmiernie istotne. Materiał elektrodowy powinien charakteryzować się dużą pojemnością elektryczną, stabilnością w szerokim zakresie potencjałów, długim cyklem życia, a także małą toksycznością.

4. Literatura

- Béguin F, Frackowiak E. (2013) *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Béguin F, Presser V, Balducci A, i in. (2014) Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials* 26(14): 2219–51.
- Chang J, Gao Z, Wang X, i in. (2015) Activated porous carbon prepared from paulownia flower for high performance supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta* 157: 290–8.
- Chen L, Song Z, Liu G, i in. (2013) Synthesis and electrochemical performance of polyaniline-MnO₂ nanowire composites for supercapacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74(2): 360–5.
- Conway BE. (1999) *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications*. New York.
- Czerwiński A. (2005) *Akumulatory, baterie, ogniwa*. Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności.
- Ervin MH, Le LT, Lee WY. (2014) Inkjet-Printed Flexible Graphene-Based Supercapacitor. *Electrochimica Acta* 147: 610–6.
- Hall PJ, Mirzaeian M, Fletcher SI, i in. (2010) Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy & Environmental Science* 3(9): 1238.
- Lee H, Kim H, Cho MS, i in. (2011) Fabrication of polypyrrole (PPy)/carbon nanotube (CNT) composite electrode on ceramic fabric for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta* 56 (22): 7460–6.
- Li Y, Song J, Yang J. (2014) A review on structure model and energy system design of lithium-ion battery in renewable energy vehicle. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 37: 627–33.
- Lokhande VC, Lokhande AC, Lokhande CD, i in. (2016) Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. *Journal of Alloys and Compounds* 682: 381–403.
- Meng C, Gall OZ, Irazoqui PP. (2013) A flexible super-capacitive solid-state power supply for miniature implantable medical devices. *Biomedical Microdevices* 15(6): 973–83.
- Reddy BN, Deepa M, Joshi AG. (2014) Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) enwrapped Sb₂S₃ nanorods for flexible supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(5): 2062–71.
- van Schalkwijk WA, Scrosati B. (2002) *Advances in Lithium-Ion batteries*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Sehrawat P, Julien C, Islam SS. (2016) Carbon nanotubes in Li-ion batteries : A review. *Materials Science and Engineering: B* 213: 12–40.
- Yue L, Ma J, Zhang J, Zhao J, i in. (2016) All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials* 5: 139–64.
- Zeiger M, Jäckel N, Mochalin V, i in. (2015) Review Carbon onions for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A* 4: 3172–96.