

**Химическое (водородное) и  
электрохимическое  
аккумуляирование энергии.**

# Химическое аккумулирование

Химические аккумуляторы можно разделить на два типа: органические и неорганические.

Термохимическое аккумулирование основано на использовании энергии связей обратимых химических реакций:



Водород является самым распространенным элементом на поверхности Земли, но при этом он не является источником энергии как природный газ, поскольку в основном находится в связанном состоянии в виде воды.

Поэтому водород это только энергоноситель.

# Преимущества использование водородного аккумулятора:

- при сгорании водорода образуется только вода, которая может возвращаться в круговорот веществ в природе;
- водород легко улетучивается, а значит не возникает застойных взрывоопасных зон;
- теплота сгорания водорода в 2,8 раза выше по сравнению с бензином;
- в виде газа водород может быть накоплен и передан на большие расстояния без существенных затрат.

## Недостатки:

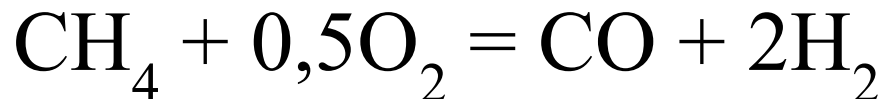
- водород более взрывоопасен, чем метан,
- сложность хранения водорода (объемная теплота сгорания водорода в три раза меньше, чем у природного газа),
- все известные способы получения водорода из воды имеют низкий КПД (менее 60%).

# Способы получения водорода:

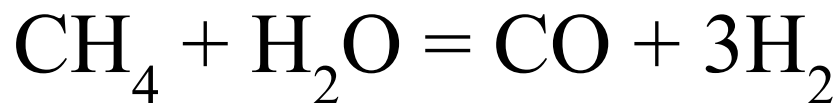
1. химические,
2. электролитические,
3. термолитические.
4. фотокаталитические,
5. биохимические.

# Химический способ получения водорода.

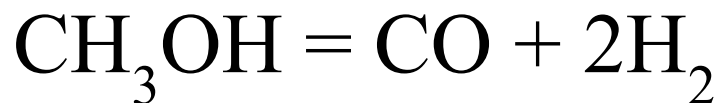
1. частичное окисление,



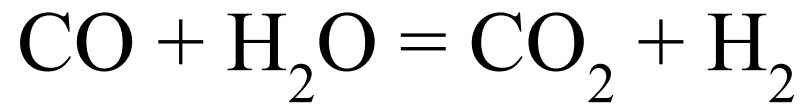
2. паровая конверсия



3. термическое разложение спиртов



4. конверсия угарного газа,





# Электролитический способ получения водорода.

Преимущество – получение водорода высокой степени чистоты, в отличии от химического способа.

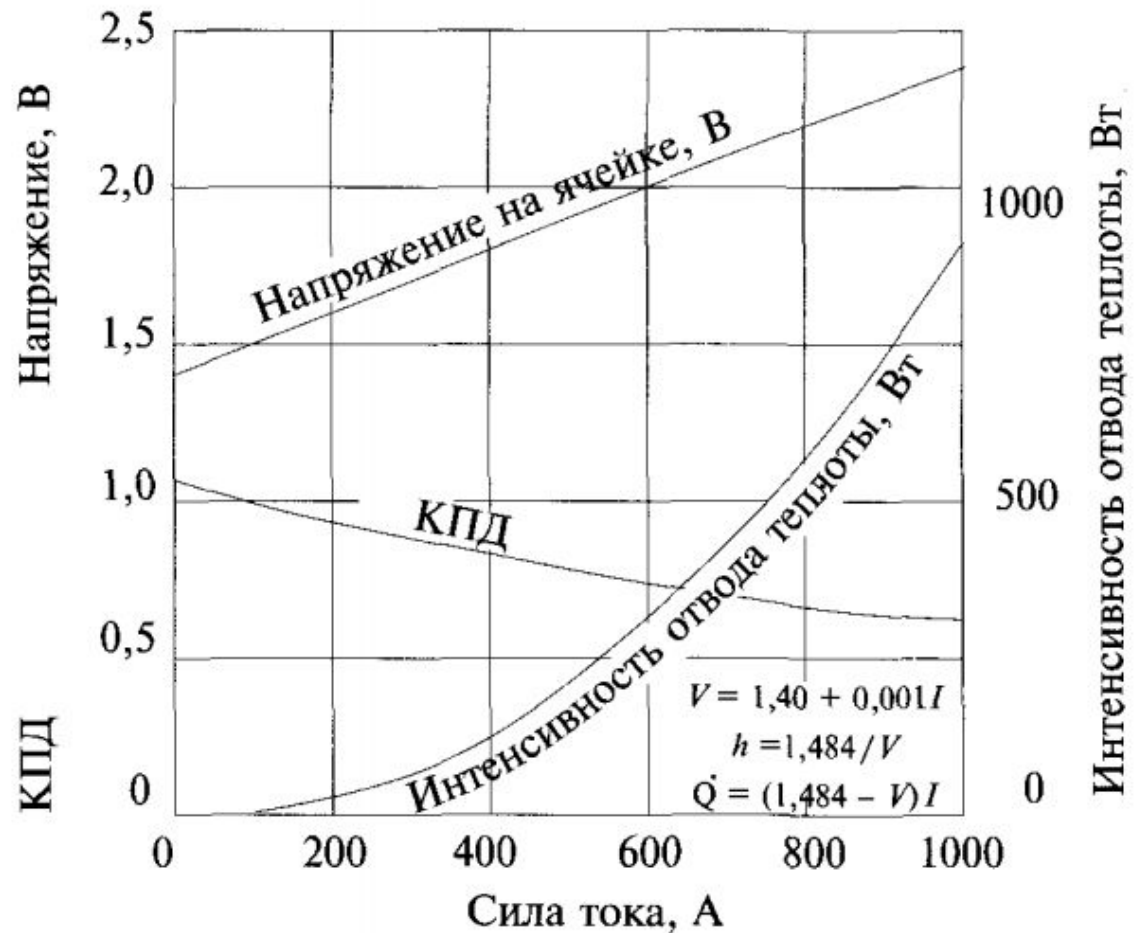
Конструктивно электролизеры делятся:

1. с жидким электролитом (кислотным и щелочным),
2. с твердополимерным электролитом
3. с керамическим электролитом

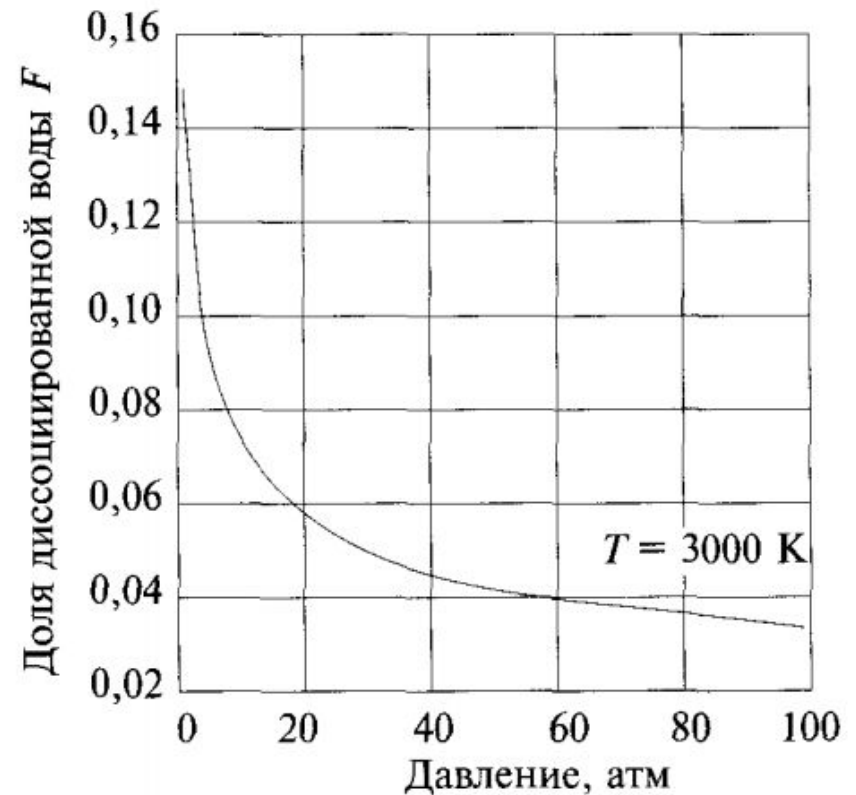
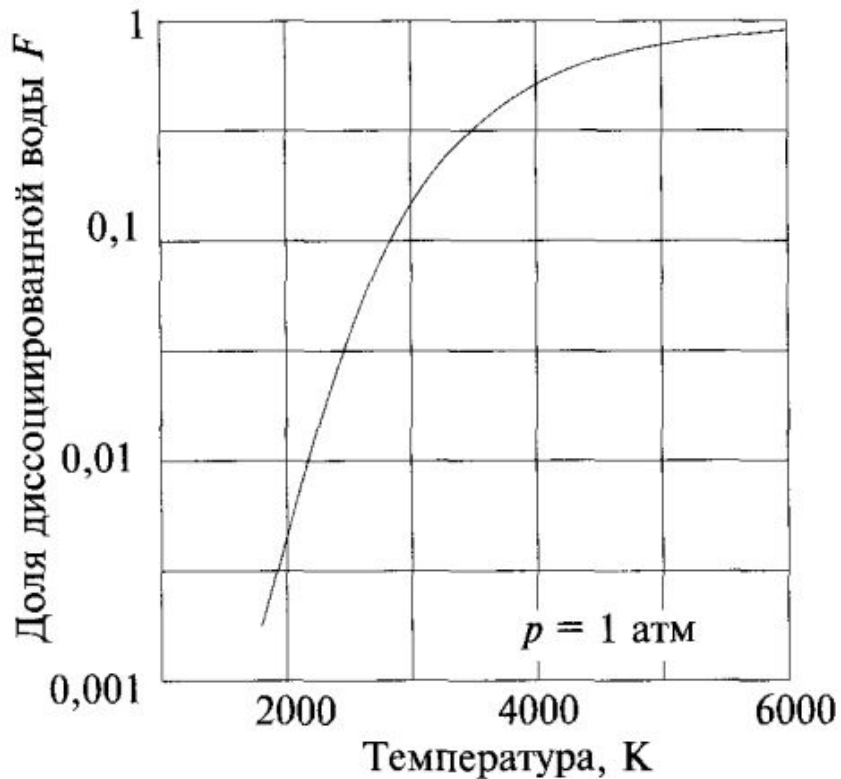
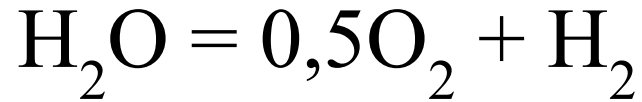
# Эффективность электролизеров

КПД электролизера

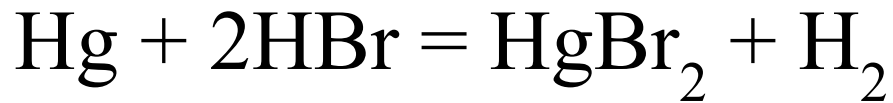
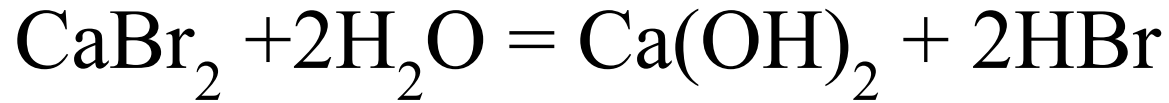
$$\eta = 1,484 / V$$



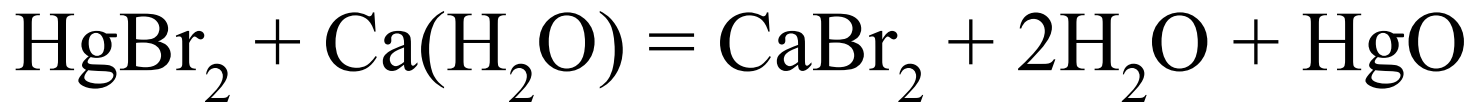
# Термическое разложение (диссоциация) воды



# Термохимическое разложение воды



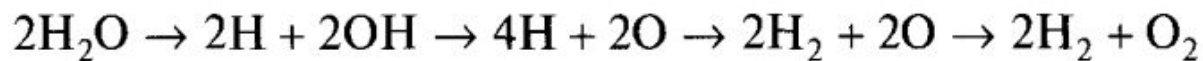
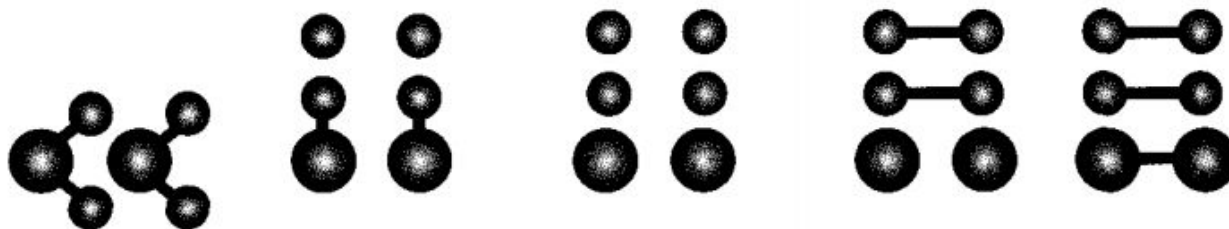
Реакции восстановления



Температура менее 900 С.

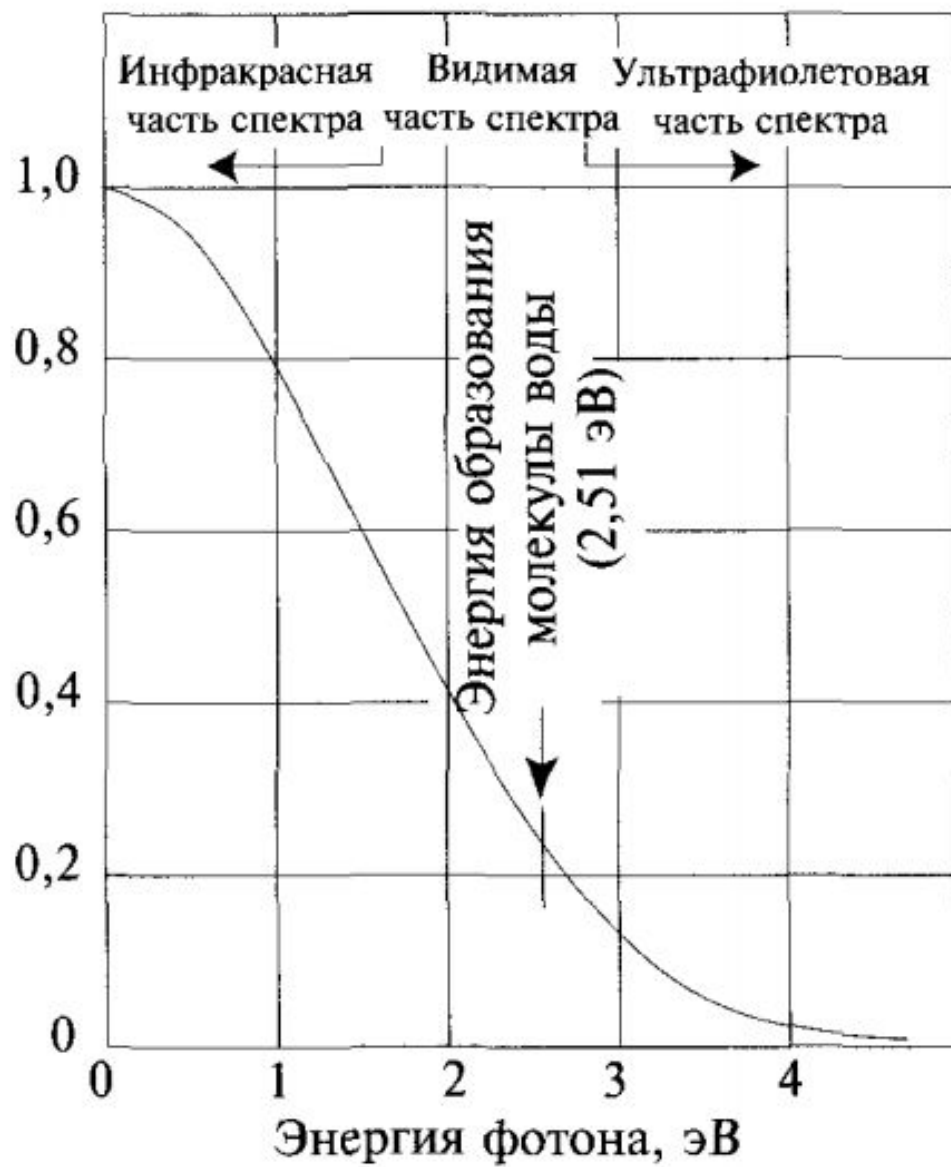
# Фотокаталитическое разложение воды

Реакция	эВ на одну молекулу	МДж/кмоль
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	5,15	496,2
$\text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}$	4,40	423,9
$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	-4,48	-431,7
$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$	-5,12	-493,3
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	2,51	241,8



$$\begin{array}{ccccccc} & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ & 2 \cdot 5,15 \text{ эВ} & + & 2 \cdot 4,40 \text{ эВ} & - & 2 \cdot 4,48 \text{ эВ} & - & 50,12 \text{ эВ} \end{array}$$

Плотность потока мощности излучения  
в долях солнечной постоянной



# Биохимическое разложение воды

Большинство растений на свету потребляют углекислый газ и выделяют кислород.

Однако в темноте происходит обратный процесс, потребляют кислород, необходимый для метаболизма.

Некоторые водоросли в темноте извлекают кислород из воды, выделяя водород.

КПД менее 8%, медленные процессы.

# Способы хранения водорода.

Основной недостаток водорода как топлива – низкая плотность (около  $0,06 \text{ кг/м}^3$ )

1. В чистом виде:

- в сжатом состоянии,
- в сжиженном состоянии (температура конденсации  $20 \text{ К}$ ).



## 2. В химических соединениях:

- адсорбции,
- соединения с сильной водородной связью (метанол, этанол и др.)
- в виде металлогидридов

Используют следующие оценки эффективности систем хранения водорода:

- массовая емкость, кг/кг
- объемная емкость, кг/м<sup>3</sup>
- эффективность цикла,
- потери водорода в режиме длительного хранения.

## **Хранение водорода под давлением:**

1. В алюминиевых баллонах 150 л при давлении 500 атм вмещает 6 кг водорода (860 МДж энергии) при сумарной массе 90 кг (массовая емкость 6,7%).
2. Подземные структуры.
3. Магистральный газопровод длиной 1000 км, диаметром 1,2 м и давлением 60 атм содержит 1000 ТДж энергии.

# **Хранение водорода при низких температурах.**

Для конденсации 1 кг водорода необходимо затратить около 40 МДж энергии.

Плотность жидкого водорода 71 кг/м<sup>3</sup>.

# **Хранение водорода в адсорбированном состоянии.**

Водород хорошо адсорбируется углем.

Углеродные нанотрубки при температуре 120К и давлении 0,4 атм достигают массового содержания водорода около 10%.

# Хранение водорода в химически связанном состоянии (в гидридах).

Предъявляемые требования:

1. Высокая емкость – плотность жидкого водорода  $71 \text{ кг/м}^3$ , содержание водорода в аммиаке ( $\text{NH}_3$ ) –  $111 \text{ кг на } 1 \text{ м}^3$ , содержание водорода в гидразине ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) –  $126 \text{ кг на } 1 \text{ м}^3$ .

2. Низкая энергия образования гидроксида – энергия выделяемая при сжигании водорода 143 МДж, энергия разложения аммиака 15,4 МДж (эффективность цикла 90%).

3. Обратимость реакции.

4. Быстрота протекания реакции без катализаторов и особых условий.

5. Разделимость продуктов реакции.

# Хранение водорода в металлогидридах.

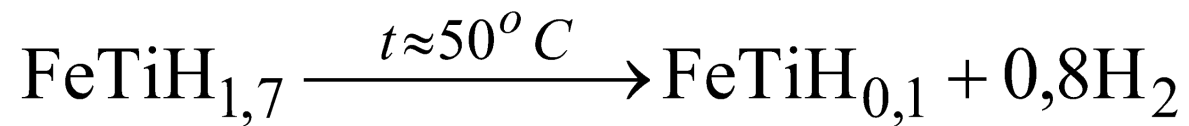




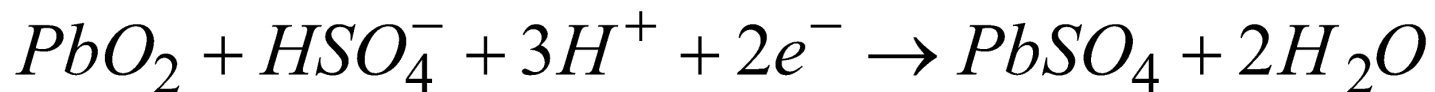
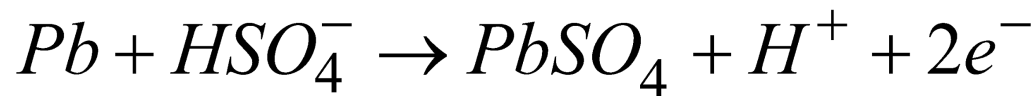
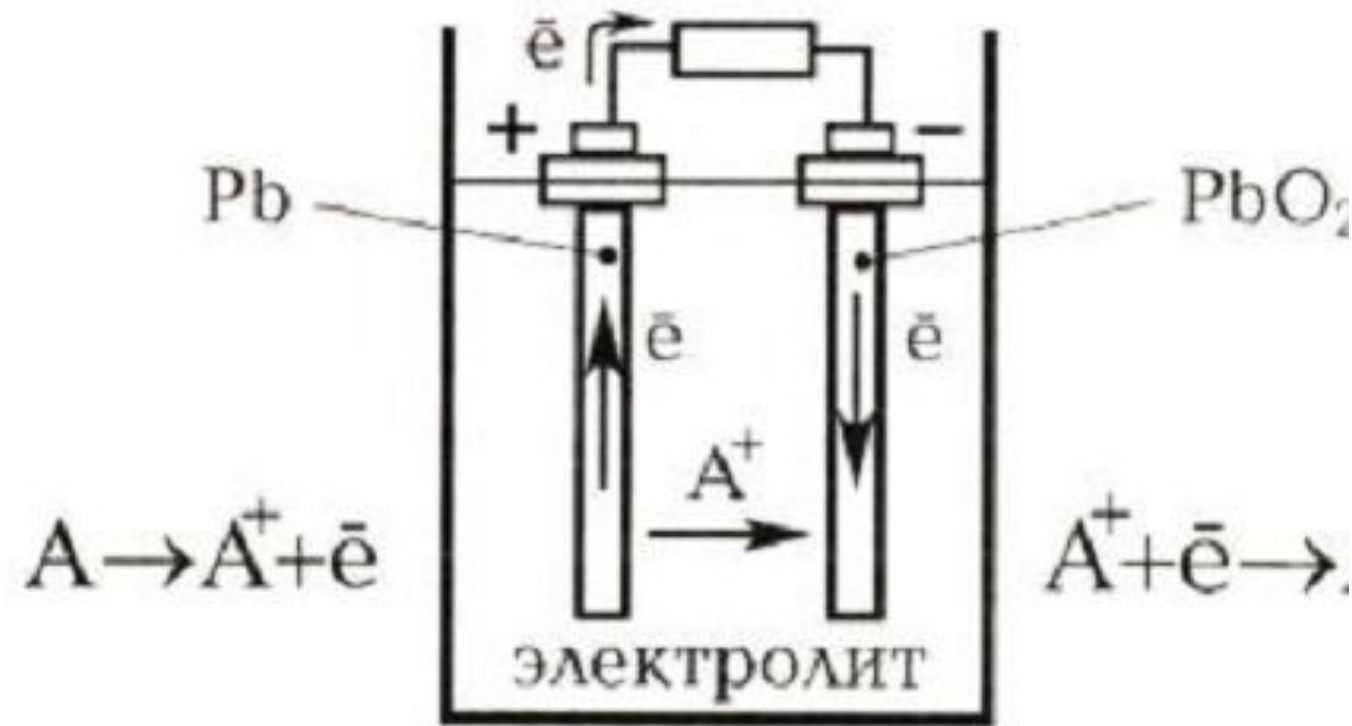
Таблица 9.3. Концентрация водорода в различных гидридах

Вещество	Массовое содержание $H_2$ в гидриде, %	Массовое содержание $H_2$ в гидриде, кг/м <sup>3</sup>	Плотность энергии, МДж/кг	Плотность энергии, ГДж/м <sup>3</sup>
$H_2$ (жидкость)	100	71	143	10,2
$H_2$ (газ при 1 атм и 0 °С)	100	0,089	143	0,013
$LaH_3$	2,1	108	3,0	15,4
$MgH_2$	7,6	101	10,0	14,4
$TiH_2$	4,0	153	5,7	21,9
$VH_2$	3,8	95	3,0	13,6
$ZrH_2$	2,1	122	3,0	17,4
$LaNi_5H_5$	8,7	89	2,0	12,7
$Mg_2NiH_4$	3,6	81	4,5	11,6
$TiFeH_{1,95}$	1,85	101	2,6	14,4

# Электрохимическое аккумулирование



Свинцово-кислотный аккумулятор состоит из двух пластинок-электродов (свинец и диоксид свинца), помещенных в проводящий раствор-электролит (серная кислота).



## Достоинства свинцово-кислотного аккумулятора:

1. Простота обслуживания
2. Стабильность напряжения при изменении температуры и нагрузки

Свинцово-кислотный аккумулятор имеет ряд недостатков:

1. низкая плотность энергии на единицу веса аккумулятора,

( $\approx 0,06$  МДж/кг – 15% от идеального кислотного-свинцового аккумулятора)

2. низкий КПД (не допускается полное разряжение),

3. небольшой срок службы.

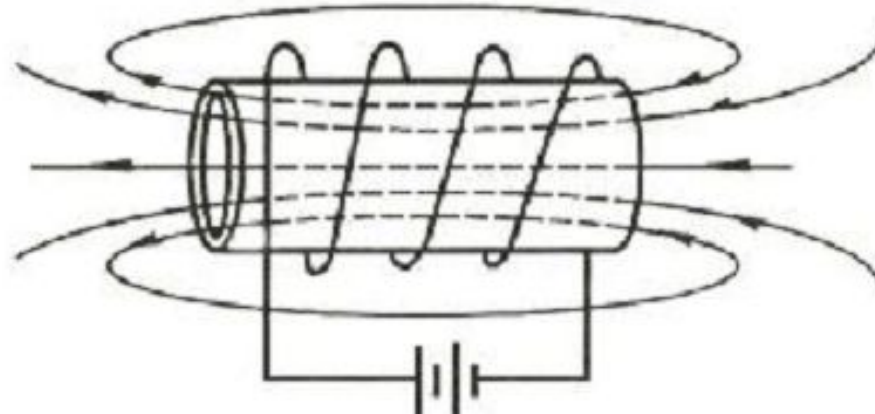
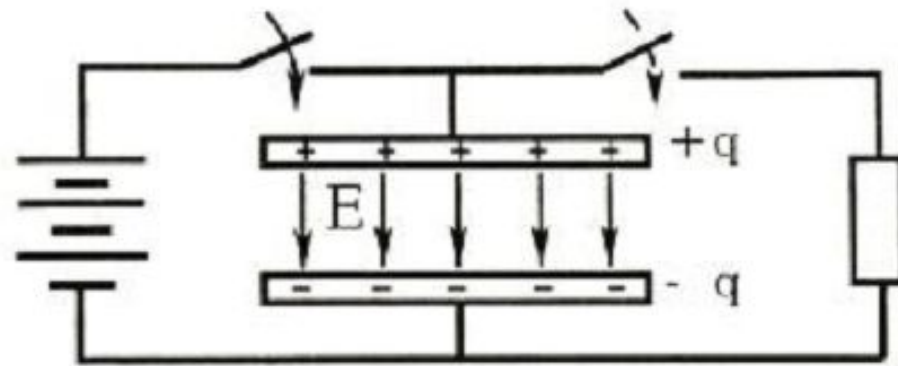
4. вырабатывает постоянный ток.

## Электрохимические системы аккумуляторов

Название аккумулятора	Положительные пластины	Электролит	ЭДС, В	Отрицательные пластины
Свинцовый	$PbO_2$	$H_2SO_4$	2,1	Pb
Серебряно-цинковый	AgO	KOH	1,85	Zn
Никель-цинковый	$Ni(OH)_3$	KOH	1,85	Zn
Серебряно-кадмиевый	AgO	KOH	1,41	Cd
Железо-никелевый	$Ni(OH)_3$	KOH	1,4	Fe
Кадмиево-никелевый	$Ni(OH)_3$	KOH	1,36	Cd

# Электрическое аккумулярование

Электроаккумуляторы делятся на электростатические и индуктивные.



Достоинства –

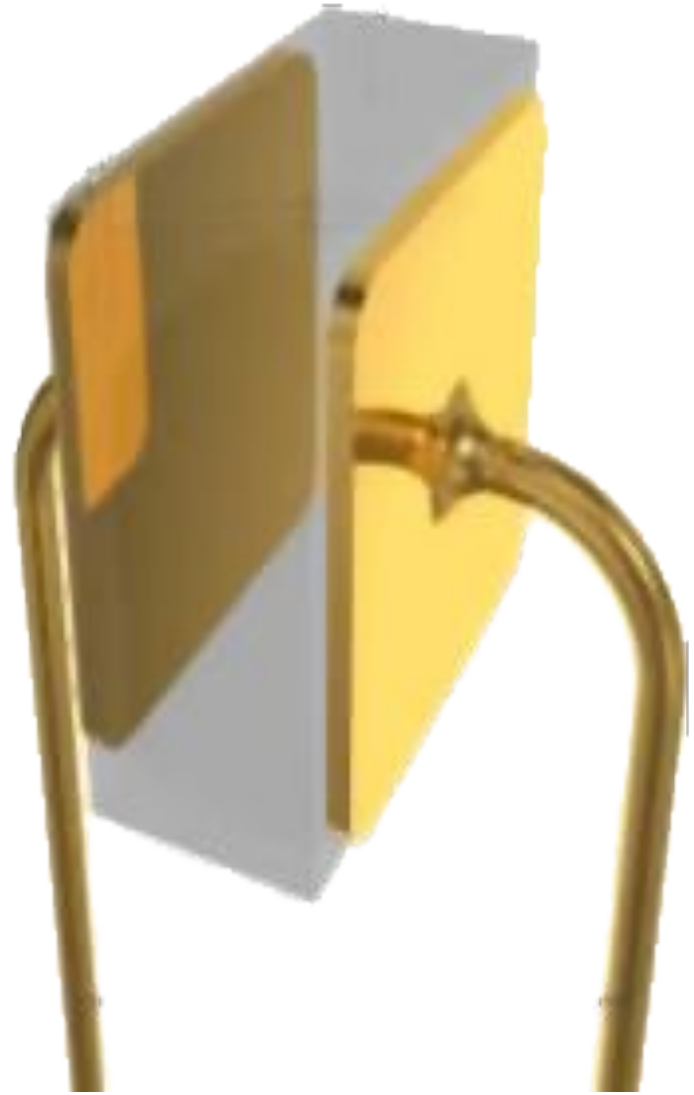
- простота,
- небольшой вес,
- качественная аккумулируемая энергия.

Недостатки –

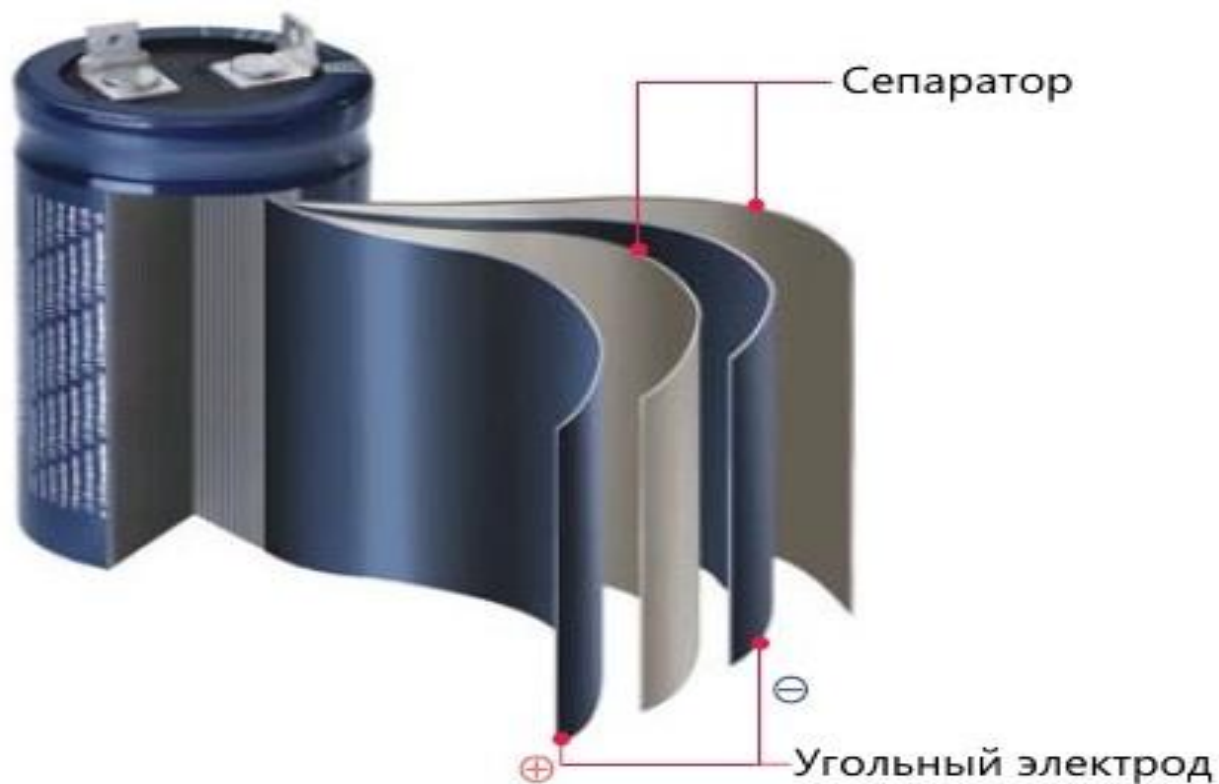
- низкая плотность энергии на единицу объема,
- самопроизвольная разрядка.



Конденсатор – устройство для накопления заряда и энергии электрического поля. В простейшем варианте конструкция состоит из двух электродов в форме пластин (называемых обкладками), разделённых диэлектриком, толщина которого мала по сравнению с размерами обкладок.



Практически применяемые конденсаторы имеют много слоёв диэлектрика и многослойные электроды, свёрнутые в цилиндр или параллелепипед.



Основная классификация конденсаторов проводится по типу диэлектрика в конденсаторе.

Тип диэлектрика определяет основные электрические параметры конденсаторов: сопротивление изоляции, стабильность ёмкости, величину потерь.

По виду диэлектрика различают:

1. вакуумные (между обкладками находится вакуум).
2. с газообразным диэлектриком.
3. с жидким диэлектриком.
4. с твёрдым неорганическим диэлектриком: стеклянные, слюдяные, керамические.
5. с твёрдым органическим диэлектриком: бумажные, металобумажные, плёночные.
6. Электролитические.

Электролитические конденсаторы отличаются от всех прочих типов большой удельной ёмкостью.

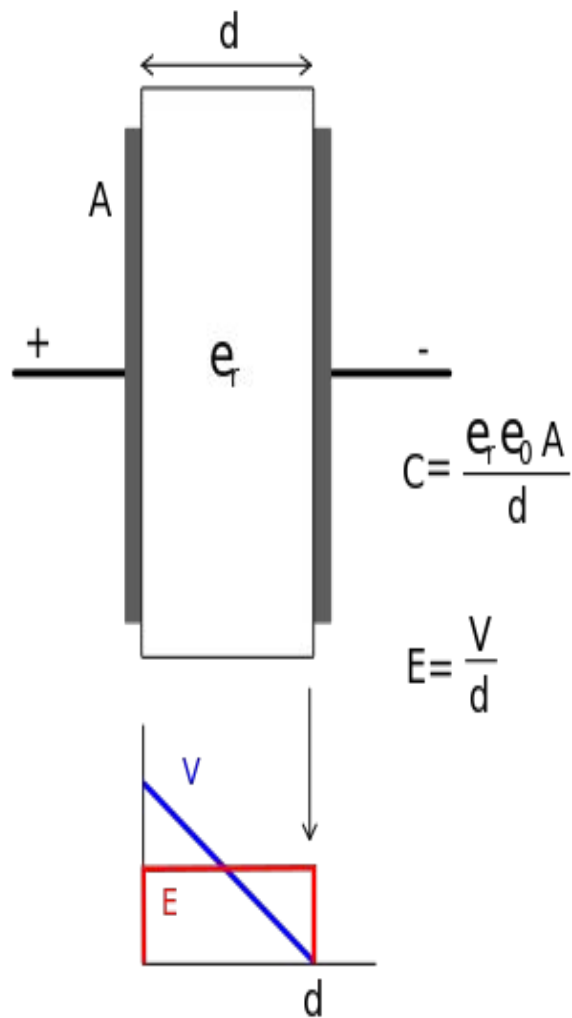
В качестве диэлектрика используется оксидный слой на металлическом аноде. Вторая обкладка (катод) — это или электролит, или слой полупроводника, нанесённый непосредственно на оксидный слой.

Время наработки на отказ – 3000-5000 часов при максимально допустимой температуре около 100С .

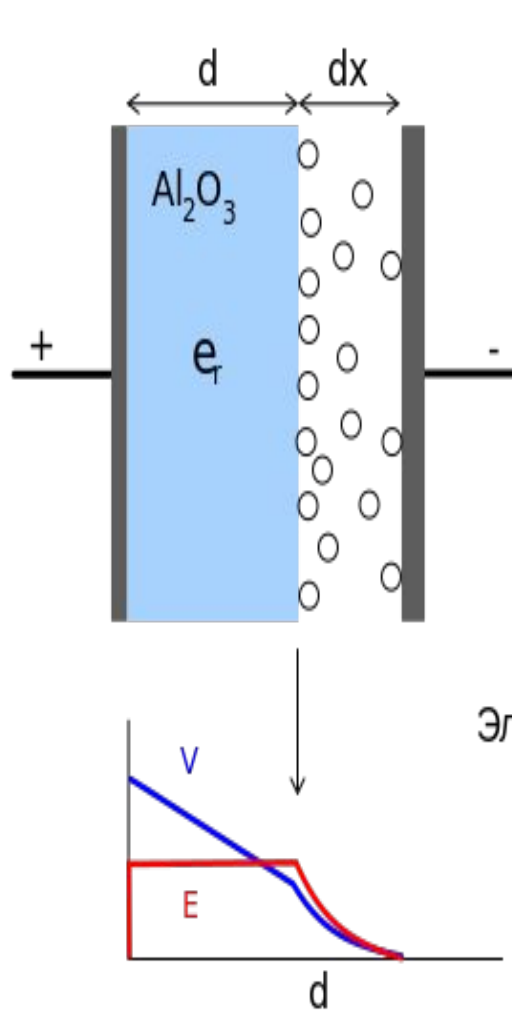
Суперконденсатор (электрохимический конденсатор, ионистор) – это гибрид химической аккумуляторной батареи и обычного конденсатора.

Главное отличие суперконденсатора от привычного конденсатора — в наличии у первого не просто диэлектрика между электродами, а двойного электрического слоя. В результате между электродами образуется очень маленькое расстояние, а его возможность накапливать электрическую энергию получается намного выше.

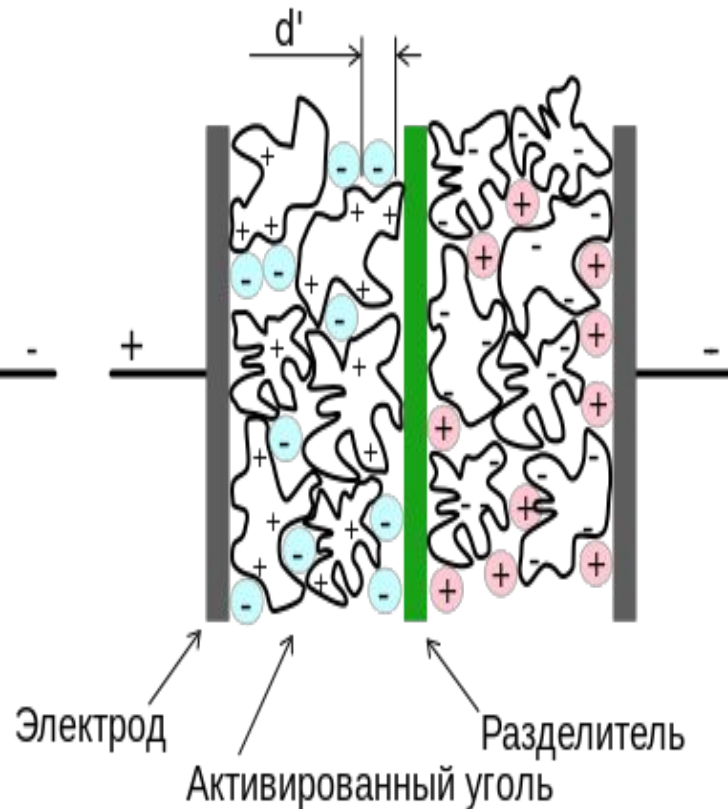
### Электростатический



### Электролитический



### С двойным электрическим слоем



Преимущества:

1. Большие максимальные токи зарядки и разрядки.
2. Малая деградация даже после сотен тысяч циклов заряда/разряда.
- 3 . Высокое внутреннее сопротивление у большинства ионисторов (препятствует быстрому саморазряду, а также перегреву и разрушению).
4. Ионистор обладает длительным сроком службы (около 40000 часов с незначительным снижением емкости).



5. Малый вес по сравнению с электролитическими конденсаторами подобной ёмкости.
6. Низкая токсичность материалов (кроме органических электролитов).
7. Неполярность.
8. Малая зависимость от окружающей температуры: могут работать как на морозе, так и на жаре.
9. Большая механическая прочность: выносят многократные перегрузки.

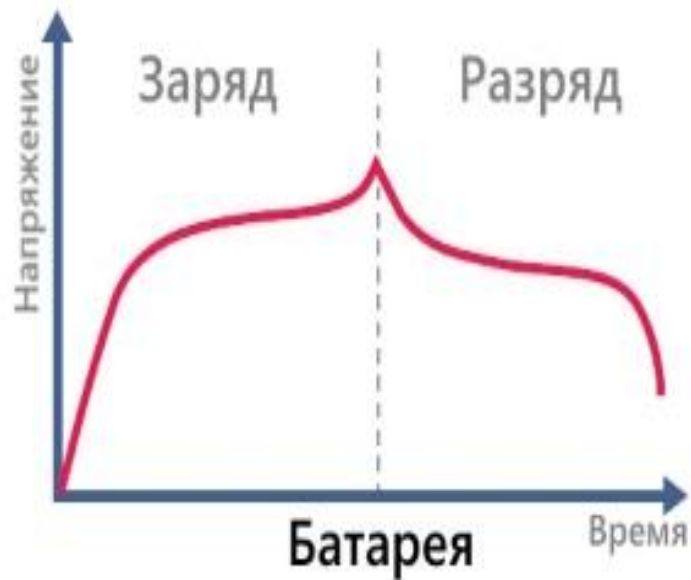
## Недостатки:

1. Высокая цена ионисторов с большими разрядными токами.
2. Напряжение напрямую зависит от степени заряженности.
3. Низкое рабочее напряжение по сравнению с большинством конденсаторов других типов.
4. Большой саморазряд, по сравнению с электрохимическими аккумуляторами.
5. Меньше скорость отдачи заряда по сравнению с обычными конденсаторами.

Типовые характеристики суперконденсаторов  
в сравнении с другими накопителями энергии

Характеристика	Электролитический конденсатор	Суперконденсатор	Аккумуляторная батарея
Время разрядки	$10^{-6}$ - $10^{-3}$ секунд	1 - 30 секунд	0,3 - 4 часа
Время зарядки	$10^{-6}$ - $10^{-3}$ секунд	минуты	0,5 - 5 часов
Удельная энергоемкость (Вт*ч/кг)	< 0.1	0.1 ... 1	30 ... 100
Удельная мощность (Вт/кг)	> 10 000	1 000 ... 2 000	50 ... 200
КПД	$\approx 1$	0.9 ... 0.95	0.7 ... 0.85
Ресурс	> 500 000	> 500 000	500 ... 2 000

Суперконденсатор и аккумуляторная батарея имеют различные зарядно-разрядные характеристики. У аккумуляторной батареи график имеет характерную область постоянного напряжения, тогда как у суперконденсатора зависимость напряжения от времени заряда/разряда линейная



С мая 2017 в Минске эксплуатируют первые белорусские электробусы Белкоммунмаш Е433 Vitovt Max Electro. Электробусы "заправляются" на трёх зарядных станциях, расположенных в конечных точках маршрутов. Зарядка током 500 ампер длится 5-8 минут. Пустой электробус на одном заряде проезжает 20 км.

Ионисторы производит ООО «Чэнду Синьджу Шелковый Путь Развитие» в китайско-белорусском индустриальном парке «Великий камень».

# Аккумулялирующие системы и их характеристики

Система	Плотность энергии		Удельная стоимость, долл./МДж	Коэффициент отдачи энергии, %
	МДж/кг	МДж/л		
1. Тепловая с насыщ. и ненасыщ. жидкостью	0,2	0,2	0,01-0,3	70-90
2. с твердым телом (чугун)	0,05	0,4	5	50-90
3. с фазовым переходом (пар $p = 15$ МПа)	2,2	0,02	0,1	60-70
4. Сорбционная	0,25	0,29	0,5	70-80
Теплохимическая водородная при $p = 15$ МПа	140	1	0,1-10	40-60

Система	Плотность энергии		Удельная стоимость, долл./МДж	Коэффициент отдачи энергии, %
	МДж/кг	МДж/л		
Электрическая				
.конденсаторы	-	$10^{-6}$		70-80
.электромагниты	-	$10^{-3}$		90-95
Электрохимическая				
.свинцово-кислотная	0,1	0,29	10	70-80
.натрий-серная	0,65	350	10	70-80
.литиева-титановая (Li/NiS <sub>2</sub> )	0,48	-	10	70-80
Механическая				
.гидравлическая	0,001	0,001	13	70-80
.инерционная	0,05	0,15-0,4	20	75-85
.пневматическая (воздух при $p = 2$ МПа)	0,02-2	2	3	45-50