

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ

«Накопители электрической энергии для их использования в энергоустановках на возобновляемых источниках энергии»

для специальности *140202*– Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии

Москва
2012

Раздел 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДИСЦИПЛИНЕ

1.1. Специальность.

140202 – Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии

1.2. Учебная программа дисциплины

1.2.1. Введение.

Возобновляемые источники энергии: виды (ВИЭ), особенности, ресурсы. Использование ВИЭ в мире и в России. Особенности выбора накопителя для систем с ВИЭ

1.2.2. Гидроаккумуляторы.

ГАЭС. Виды ГАЭС. ГАЭС как гидроаккумулятор. Положительные и отрицательные стороны использования ГАЭС. Принцип работы.

1.2.3. Накопители электрической энергии на основе сжатого воздуха (НЭСВ).

Классификация НЭСВ. Принцип работы. Положительные и отрицательные стороны использования. Оптимизация структуры и стоимости НЭСВ.

1.2.4. Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА).

Классификация СКА. Принцип работы. Положительные и отрицательные стороны использования. Современные тенденции в производстве и применении СКА.

1.2.5. Никель-кадмиевые и никель-металлогидридные аккумуляторы.

Принцип работы. Основная реакция в никель-кадмиевых аккумуляторах. Положительные и отрицательные стороны использования. Современные тенденции в производстве и применении.

1.2.6. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИАБ).

Принцип действия литий-ионного аккумулятора. Основные свойства литий-ионного аккумулятора. Примеры схемотехнических решений активной и пассивной систем балансировки ЛИАБ. Положительные и отрицательные стороны использования.

1.2.7. Натрий-серные аккумуляторы (NaS).

Принцип действия NaS. Положительные и отрицательные стороны использования. Современные тенденции в производстве и применении.

1.2.8. Топливные элементы на водороде.

Принцип работы топливного элемента с твердополимерным электролитом. Водородный цикл. Принципиальная схема реализации водородного цикла с топливными элементами. Положительные и отрицательные стороны использования. Современные тенденции в производстве и применении.

1.2.9. Проточные редокс-накопители.

Принцип работы накопителя. Устройство и принцип работы редокс-накопителя с проточным электролитом. Положительные и отрицательные стороны использования. Современные тенденции в производстве и применении.

1.2.10. Суперконденсаторы

Суперконденсатор. Двухслойный суперконденсатор (ДСК). Схема единичной ячейки ДСК. Характеристики суперконденсаторов. Положительные и отрицательные стороны использования. Современные тенденции применения.

1.2.11. Кинетические накопители (маховики). (КНЭ).

Принцип работы КНЭ. Положительные и отрицательные стороны использования. Современные тенденции применения.

1.3. Описание дисциплины

В соответствии с учебным планом по специальности изучение

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ЛЕКЦИЙ

Лекция	Краткое содержание
1	Введение. Особенности выбора накопителя для систем с ВИЭ.
2	Гидроаккумуляторы..
3	Накопители электрической энергии на основе сжатого воздуха (НЭСВ).
4	Свинцово-кислотные аккумуляторы.
5	Никель-кадмиевые и никель-металлогидридные аккумуляторы.
6	Литий-ионные аккумуляторы.
7	Натрий-серные аккумуляторы.
8	Топливные элементы на водороде
9	Проточные редокс-накопители.
10	Суперконденсаторы.
11	Кинетические накопители (маховики).

Раздел 2. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1. Учебники, учебные пособия, методические указания, конспект лекций и др. (в т.ч. и в электронной версии)

1. Тугузова Т.Ф., Доклад на I Международном Конгрессе Energy Fresh 2009, Москва, 23-24 сентября 2009 г.;
2. J.P. Deane et al. / Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 1293–1302;
3. Jami Hossain, A case study of high wind penetration in the Tamil Nadu Electricity Utility, ENERGY POLICY August 1993, p. 868-874;
4. H. Lund, G. Salgi, The role of compressed air energy storage (CAES) in future sustainable energy systems / Energy Conversion and Management 50 (2009) 1172–1179;
5. Greenblatt JB, Succar S, Denkenberger DC, Williams RH, Socolow RH. Baseload wind energy: modeling the competition between gas turbines and compressed air energy storage for supplemental generation. Energy Policy 2007;35:1474–92.;
6. Madlener R, Latz J. Economics of centralized and decentralized compressed air energy storage for enhanced grid integration of wind power. Appl Energy (2011), doi:10.1016/j.apenergy.2011.09.033;
7. Каменев Ю.Б. Оценка перспективности свинцово-кислотных аккумуляторов. Сборник научн. Трудов по свинцовым аккумуляторам ЗАО «Электротяга», С.-Пб, Химиздат, 2005, с. 13-62;
8. Bottling Electricity: Storage as a Strategic Tool for Managing Variability and Capacity Concerns in the Modern Grid, EAC Report December 2008.
9. Хрусталёв Д. А. Аккумуляторы. М: Изумруд, 2003;
10. David Linden, Thomas B. Reddy (ed). *Handbook Of Batteries 3rd Edition*. McGraw-Hill, New York, 2002 ISBN 0-07-135978-8 chapter 35;
11. Rydh C.J., Sanden B.A. Energy Conversion and Management 46 (2005) 1957-1979.
12. "How to rebuild a Li-Ion battery pack". Electronics-lab.com. http://www.electronicslab.com/articles/Li_Ion_reconstruct/. Retrieved 8 October 2009;
13. А.Рыкованов, Системы баланса литий-ионных батарей// Силовая электроника, 1

(2009), С. 52-55;

14. Taku Oshima, Masaharu Kajita, Akiyasu Okuno "Development of Sodium-Sulfur Batteries" International Journal of Applied Ceramic Technology Volume 1, Pages 269-276, 2004. doi:10.1111/j.1744-7402.2004.tb00179.;

15. Коровин Н.В. Топливные элементы. М., Химия, 1998.;

16. Андреев В.М., Забродский А.Г., Когновицкий С.О., Интегрированная энергоустановка с накопителем энергии на основе водородного цикла, Международный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ №2 (46), 2007,99-105;

17. Malysenko S. P., Gryaznov A. N., Filatov N. I.: «High-pressure H₂/O₂-steam generators and their possible applications», Int. Journ. Hydrogen Energy, V.29. P.589—596, 2004;

18. Алюмоводородная энергетика. Под редакцией акад. РАН А.Е. Шейндлина. М, ОИВТ РАН, 2007 г.;

19. Тарасенко А.Б., Школьников Е.И., Водородный цикл и другие способы буферного аккумулирования электроэнергии для энергоустановок на солнечных батареях: сравнительный технико-экономический анализ, Тезисы докладов Второй Международной конференции «Технологии хранения водорода», г. Москва, 28-29 октября 2009 г., стр. 43-44.

20. В.Б.Аваков и др., Академия Энергетики, № 4 (24), август 2008, стр. 28-33;

21. К.Г.Большаков и др., Альтернативная энергетика и экология, № 4 (24), 2005 г., стр. 52-57;

22. Ch. Fabjan, J. Garche, B. Harrer, L. Jorissen, C. Kolbeck, F.Philippi, G. Tomazic, F. Wagner, The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems// Electrochimica Acta 47 (2001) 825–831;

23. F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, Vanadium Redox Battery: Positive Half-Cell Electrolyte Studies, Journal of Power Sources (2008);

39. *Vanadium Redox Flow Batteries: An In-Depth Analysis*. EPRI, Palo Alto, CA: 2007. 1014836;

24. Martha Schreiber, Adam H. Whitehead, Martin Harrer, VANADIUM REDOX FLOW BATTERY IMPROVED TECHNOLOGY// ENVIETECH31.1. –1.2.2008 Wien;

25. Ю.М.Вольфович, Т.М.Сердюк, Электрохимическая энергетика, 2001, Т.1 №4., стр. 14-28;

26. К.К.Деньщиков, Оптимизация взаимодействия наноструктурированных углеродных материалов и электролитов на основе ионных жидкостей для повышения электроэнергетических характеристик суперконденсаторов, Труды Международного форума по нанотехнологиям, (Роснанофорум), Москва, 2008;

27. A. Burke, Ultracapacitor Technologies and Application in Hybrid and Electric Vechicles, Institute of Transportation Studies, University of California, Davis, 2009.;

28. Abhiman Hande, Todd Polk, William Walker, Dinesh Bhati, Indoor solar energy harvesting for sensor network router nodes//Microprocessors and Microsystems 31 (2007) 420–432;

2.2. Конспект лекций

Современные типы накопителей электрической энергии и их использование в энергоустановках с ВИЭ

Возобновляемые источники энергии (ВИЭ) обычно (за исключением ГЭС и биомассы) отличаются непостоянством и непредсказуемостью временных зависимостей выдаваемой мощности. Можно выделить сезонные и суточные неравномерности генерации, в то время как график нагрузки потребителя обычно тоже не представляет собой прямую линию и имеет свойство меняться по времени суток в течение года. Все это приводит к тому, что необходима система, позволяющая согласовать генерацию и потребление энергии от ВИЭ.

Касаясь ВИЭ, следует добавить, что для российских условий характерной особенностью их применения является существенная сезонная разница в интенсивности солнечного излучения и ветров (рис.1). Поэтому помимо сглаживания суточных неравномерностей генерации и потребления необходимо рассмотреть перспективы накопителей, обеспечивающих длительное хранение энергии, с возможностью ее выдачи в течение нескольких суток или даже десятков суток после ее выработки.

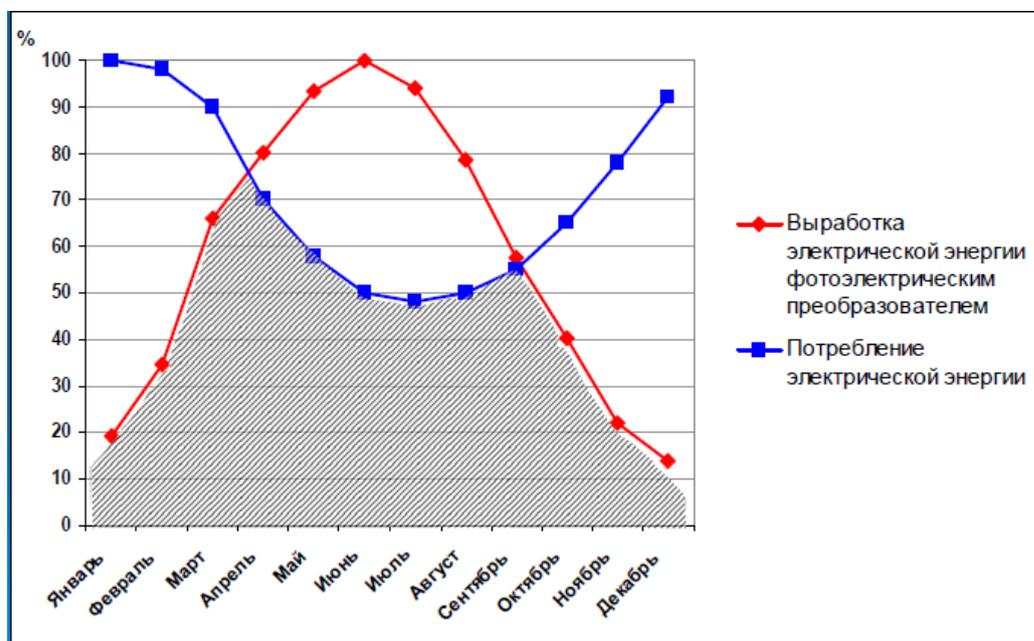


Рис. 1. Графики выработки и потребления электроэнергии с применением ФЭП для Хакасии [1].

Такие условия эксплуатации накладывают дополнительные требования по снижению или полному исключению токов саморазряда. В то же время для малой

автономной энергетики становятся критичными массогабаритные характеристики аккумуляторов.

Рассмотрим основные типы накопителей электрической энергии.

1. Гидроаккумуляторы.

Гидроаккумуляторы являются одной из самых ранних технологий запасания больших объемов энергии. Принципиально гидроаккумулятор похож на обычную гидроэлектростанцию, где турбины вращаются потоком набегающей воды за счет разности уровней верхнего и нижнего водяного резервуара, то есть потенциальная энергия воды преобразуется в механическую и электрическую энергию. Поэтому гидроэлектростанции обычно строятся на реках с достаточным перепадом высот. Перепадом высот во многом определяется мощность генерации. Следует также отметить высокую маневренность гидроэлектростанций, так как напор воды перед турбогенератором можно регулировать механически, шириной шлюза. В случае гидроаккумулятора вышеописанная система дополняется насосами, которые в часы отсутствия потребления электроэнергии нагнетают воду в верхний резервуар. В последнее время широкое распространение получают комбинированные системы – гидроаккумуляторы, построенные на реках и способные работать в режиме обычной гидроэлектростанции [2]. Это позволяет снизить капитальные затраты и увеличить маневренность системы. Дополнительным плюсом является возможность длительной эксплуатации наиболее капиталоемких сооружений, таких как плотина. Однако следует заметить, что основными факторами, определяющими возможность постройки гидроаккумулятора, его максимальную емкость и капитальную стоимость, являются особенности рельефа местности, а также необходимость затопления территорий. Именно поэтому в Европе и Японии в настоящее время основной упор сделан не на строительство новых, а на модернизацию старых систем такого типа и надстройки в виде гидроаккумуляторов над существующими гидроэлектростанциями [2]. Применение гидроаккумуляторов может оказаться эффективным в том случае, когда регулируется работа не одной электростанции на основе традиционных технологий или возобновляемых источников энергии, а более крупной энергосистемы, как описано в [3]. Нужно также отметить вред, наносимый ГАЭС окружающей среде и ущерб экономике – при их строительстве, также как и при строительстве крупных ГЭС, необходимо затоплять определенную территорию, что ведет к изменениям состава водной флоры и фауны, выводу из оборота земель различного назначения, отселению населенных пунктов.

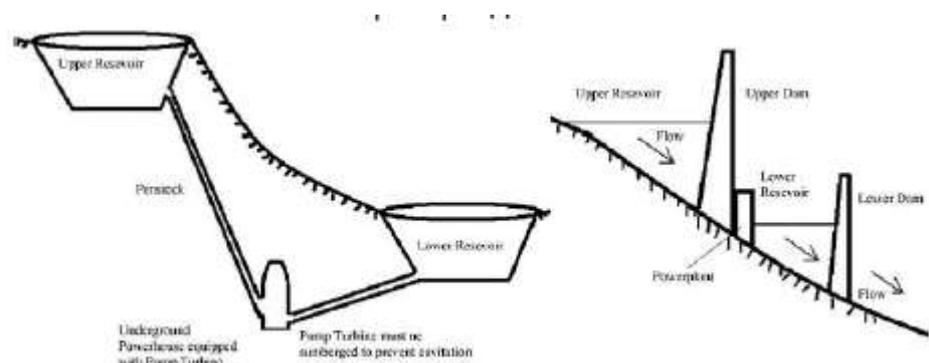


Рис.2. Схема классической ГАЭС (слева) и гибридной ГАЭС-ГЭС (справа).

Оценить запасаемую ГАЭС энергию можно, зная высоту h между верхним и нижним бьефами и массу воды M , запасенную в верхнем водоеме (за вычетом т.н. «мертвого объема» - объема воды, который находится в верхнем водоеме ниже уровня шлюза):

$W_1 = M \cdot g \cdot h \cdot \eta$, где g – ускорение свободного падения, а η – КПД генераторов и преобразователей.

Энергия W_2 , затрачиваемая на перекачку воды в верхний водоем:

$W_2 = N \cdot t$, где N – суммарная мощность насосов, t – время, затрачиваемое на заполнение водой верхнего водоема.

На сегодняшний день в России действует только одна ГАЭС – Загорская, мощностью 1 200 МВт (в режиме выработки электроэнергии). Загорская ГАЭС-2 будет построена вблизи действующей станции, ввод первой очереди намечен на 2011 г. Инвестиции в проект составят 76 млрд руб [4]. Проект ОАО «Русгидро» по созданию гидроаккумулирующей станции на р. Шапша в Ленинградской области предполагает создание двух бассейнов гидроузла - верхнего и нижнего, и станционного узла. Здание станции будет оборудовано 8 обратимыми агрегатами мощностью в генераторном режиме 195 МВт каждый и в насосном режиме - 220 МВт. К 2017 г. ОАО «Русгидро» ввести в строй все 8 агрегатов станции мощностью 1 тыс. 560 МВт. Годовая выработка электроэнергии на станции составит 2,34 млрд кВт/ч. Данный проект предполагалось реализовать еще в 1980-х годах, но тогда строительство было заморожено [5].

В мире ГАЭС строят уже более 100 лет. Первая ГАЭС – Леттем (Швейцария), мощностью около 100 кВт, была введена в эксплуатацию в 1882 г. Сейчас в мире насчитывается более 460 ГАЭС суммарной мощностью около 300 млн кВт [2]. Крупные каскады ГАЭС в гористых районах Европы являются хорошим инструментом для

регулирования энергетических потоков в электрических сетях, особенно в условиях возрастающей доли нестабильных возобновляемых источников, таких как солнце и ветер, в энергобалансе Европейского Союза.

2. Накопители электрической энергии на основе сжатого воздуха (НЭСВ).

Для крупных энергетических систем также используются накопители на основе сжатого воздуха. Избыточная электрическая энергия, вырабатываемая возобновляемыми источниками, используется для питания мощных компрессоров, закачивающих воздух под давлением в резервуар. Традиционные станции этого типа используют природные подземные полости (солевые каверны) в качестве резервуара [6], так как речь идет об огромном объеме сжатого воздуха. Естественно, что такая каверна не должна иметь щелей и трещин, через которые воздух мог бы покидать объем – такие утечки равносильны саморазряду накопителя. Она также должна выдерживать рабочее давление воздуха без разрушения. Чем больше давление воздуха, тем большую энергию можно запасти в том же объеме. В первом приближении запасенная энергия пропорциональна произведению объема хранилища на разницу давлений воздуха в заполненном и разряженном состоянии. Извлечение энергии из такого резервуара, правда, не обходится без подвода тепла извне – выдаваемый на газовую турбину воздух при разрядке накопителя подогревается за счет сжигания природного газа, схема процесса приведена на рис. 3. Такие НЭСВ называются диабатическими, поскольку в процессе используется внешний подвод тепла.

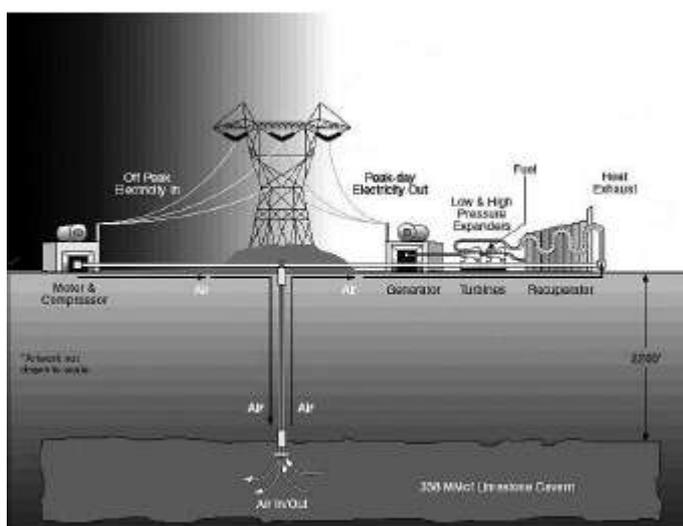


Рис.3. Диабатический НЭСВ.

К плюсам таких станций можно отнести возможность глубоких разрядов, высокие ресурсные характеристики, снижение капитальных затрат за счет использования серийно выпускаемого и применяемого в других отраслях промышленности оборудования – компрессоров и газовых турбин, адаптированных к разным диапазонам мощностей.

Неоспоримым преимуществом является величина энергетических потоков, балансируемых подобным аккумулятором – речь идет о сотнях МВт, что отвечает крупным ветропаркам, городам и даже целым регионам.

Минусы также очевидны – необходимо использовать для подогрева природный газ, что несколько отравляет саму идею чистой энергетики, необходимо искать подходящие каверны, что доступно далеко не всегда и не везде, следовательно, как и в случае ГАЭС, НЭСВ могут быть построены далеко не везде. Также, как и ГАЭС, система плохо масштабируется на малые мощности.

Адиабатические НЭСВ используют тепловую энергию, генерируемую при сжатии воздуха. В этом случае снимаемое с компрессора тепло не сбрасывается в атмосферу, а накапливается в тепловом аккумуляторе (обычно используются жидкости, так как они же могут служить рабочим телом в теплообменниках), а при разряде накопителя используются для подогрева выходящего воздуха перед турбиной. Они призваны решить ряд проблем, присущих адиабатическим НЭСВ, прежде всего – повысить КПД аккумулирования, уйти от использования природного газа и обеспечить масштабирование технологии на малые мощности, для чего ряд разработчиков использует в качестве резервуаров композитные баллоны высокого давления. Последнее обстоятельство также решает проблему поиска подходящих каверн, но увеличивает наземную часть энергоустановки. Проблема таких накопителей в том, что время сохранения энергии с высоким КПД определяется темпами остывания теплового аккумулятора, поэтому такие НЭСВ в отличие от своих более крупных собратьев должны найти применение в системах с быстро изменяющимся графиком нагрузки и/или генерирования – ветропарки и регулирование частоты в интеллектуальных сетях (smart grid).



Рис.4. Адиабатический накопитель фирмы LightSail (США). Мощность 250 кВт, энергоемкость 1 МВтч, рабочее давление накопителя 200 атм.

Еще одним способом оптимизации структуры и стоимости станции является совмещение в одном агрегате генератора и привода компрессора (схема «мотор-генератор»). Такое устройство в зависимости от смены фаз подаваемого электропитания

может работать как на сжатие воздуха, так и в генераторном режиме, на выдачу энергии в сеть.

Наиболее крупными НЭСВ в мире являются станции Макинтош (Алабама, США) и Хунторф (ФРГ, Евросоюз). На примере адиабатической станции Макинтош в [7] приведен энергетический баланс – для выработки 1 кВтч электроэнергии турбинами станции требуется затратить 0,67 кВтч электроэнергии и сжечь 1,17 (в пересчете на низшую теплотворную способность) кВтч природного газа [8]. По сути, обе станции являются гигантскими пилотными проектами по отработке технологических и экономических аспектов этого способа аккумулирования электроэнергии и не имеют прямого отношения к ВИЭ, взаимодействуя с ними через региональную электрическую сеть, но могут быть использованы для стабилизации сети при прохождении больших объемов энергии, получаемой от ветропарков.



Рис.5. Станция Huntorf (Саар, ФРГ) эксплуатируется с 1978 года. Мощность в компрессорном режиме 60 МВт (до 12 ч), в генераторном – 290 МВт (до 3 ч). Рабочее давление – 70 атм.

3. Свинцово-кислотные аккумуляторы.

Это наиболее изученный и освоенный тип накопителей как для систем с ВИЭ, так и многих других применений. Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) можно встретить и на крупных электростанциях (источники аварийного питания собственных нужд), и в легковых автомобилях (стартерная батарея, бортовое электропитание). Активные вещества аккумулятора сосредоточены в электролите и положительных и

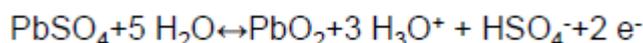
отрицательных электродах, а совокупность этих веществ называется электрохимической системой. В свинцово-кислотных аккумуляторных батареях электролитом является раствор серной кислоты, активным веществом положительных пластин — двуокись свинца PbO_2 , отрицательных пластин — свинец Pb . Схема аккумулятора представлена на рис. 6.



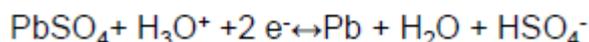
Рис. 6. Составные части СКА.

Электрохимические реакции, протекающие при работе СКА, представлены ниже:

Анодная реакция (заряд)



Катодная реакция (заряд)



В настоящее время существует несколько разновидностей СКА. Они различаются химическими добавками к материалу положительных и отрицательных пластин, состоянием электролита и областями применения. Самыми первыми по времени создания являются заливные аккумуляторы со свободным электролитом, в которых положительный и отрицательный электроды погружены в водный раствор серной кислоты. Технология достаточно простая и дешевая, такие аккумуляторы широко применяются в стартерных батареях автомобилей. Встречаются они и в стационарных системах аварийного питания. Основная проблема, известная каждому автомобилисту – такие аккумуляторы требуют обслуживания, заключающегося в периодической проверке уровня кислоты и ее

концентрации. Кислота теряется при испарении электролита и при электролизе во время заряда. Последнее обстоятельство приводит к выделению водорода в процессе заряда и необходимости вентиляции помещений во время заряда. Такие аккумуляторы могут эксплуатироваться только в горизонтальном положении. В России они выпускаются рядом заводов, включая Курский аккумуляторный завод, завод «Электротяга» [9] и предприятия группы ССК.

Для большинства СКА допустимая глубина разряда по соображениям сохранения ресурса ограничивается 30% от номинальной энергоемкости.

К недостаткам свинцово-кислотных аккумуляторов в целом следует отнести небольшую глубину разряда (до 30-50%), чувствительность к температуре окружающей среды, низкие удельные характеристики (порядка 20-30 Втч/кг) и относительно низкий ресурс (500-800 циклов при глубине разряда 40-50% для большинства производителей).

В последнее время конструкция и технология производства СКА претерпели ряд изменений, прежде всего направленных на повышение ресурса и удобства обслуживания. Достоинством свинцово-кислотных аккумуляторов является именно отработанная технология их массового производства, что существенно снижает их стоимость - данный вид накопителей в расчете на единицу оборудования является самым дешевым [10].

На рынке появились аккумуляторы с иммобилизованным в полимерной матрице (зарубежное обозначение AGM – Absorbed glass mate) и гелевым (зарубежное обозначение Gel) электролитом. Такие аккумуляторы уже могут эксплуатироваться в любом положении относительно поверхности Земли и не требуют обслуживания. Поэтому общий термин для данного типа систем – герметизированные аккумуляторы. Они снабжены рекомбинаторами водорода, превращающими выделившийся в процессе электролиза газ в воду и, таким образом, компенсирующим потери электролита при перезаряде. Тем не менее, длительный или быстрый перезаряд способен привести к взрыву батареи из-за перегрева и повышенного газовыделения (рис.7)



Рис.7. Взорвавшаяся в результате перезаряда батарея СКА.

Помимо иммобилизации электролита, в обоих типах по-разному модифицированы электроды. В СКА типа AGM повышена устойчивость к режиму так называемого «жесткого буфера», когда батарея длительное время находится в режиме постоянного подзаряда – энергия постоянно протекает «насквозь» - от зарядного устройства к потребителю. Этот режим характерен для источников аварийного питания и допускает мгновенный подхват нагрузки при исчезновении питания от сети. С точки зрения электрохимии данный режим характеризуется пребыванием катода и анода аккумулятора при потенциале, близком к верхней границе допустимого диапазона и, следовательно, повышенной вероятностью запуска паразитных реакций, ведущих к разрушению электрода. Средний срок службы СКА, используемых в таком режиме на базовых станциях сотовой связи – от 3 до 5 лет.

Гелевые аккумуляторы оптимизированы для постоянных глубоких зарядов и разрядов, поэтому они наиболее часто применяются в системах с ВИЭ. Рядом зарубежных компаний выпускаются специальные «солнечные» серии аккумуляторов номинальным напряжением 2, 6 и 12 В для использования в солнечных энергоустановках («Sonenschein», «Delta», «Hoppescke», «Fiamm», «Rittar», «Prosolar», «Haze» и др.).

В Пуэрто-Рико в 1993 году построен накопитель электрической мощностью 20 МВт и энергоемкостью 14 МВт*ч на основе СКА. Система создавалась как полигон для тестирования СКА в условиях крупной установки, значительное внимание уделялось вопросам контроля температуры и разбалансировки характеристик отдельных элементов в составе батареи [11]

СКА остаются наиболее распространенным решением по буферному аккумулированию электроэнергии, когда речь идет о малых ЭУ с ВИЭ (индивидуальные жилые дома, станции сотовой связи). Также можно отметить доминирование этого типа аккумуляторов в источниках резервного и бесперебойного питания самого разного назначения – от крупных подстанций ОАО «РЖД» до источников бесперебойного питания для персональных компьютеров. Во многом такая ситуация объясняется во-первых консерватизмом отрасли, привыкшей к отработанным решениям, а во-вторых – относительно низкой стоимостью СКА.



Рис.8. Гелевые 12-В аккумуляторные батареи в составе домашней энергосистемы [12].

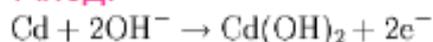
4. Никель-кадмиевые и никель-металлогидридные аккумуляторы.

В никель-кадмиевом аккумуляторе анодным электродом является гидрат дигидроксида никеля $Ni(OH)_2$, смешанный для повышения проводимости с графитом (5-8 % масс.%) , катодным электродом — гидрат закиси кадмия $Cd(OH)_2$ или

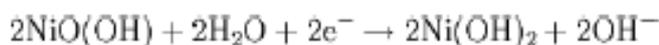
металлический кадмий Cd (в виде порошка). Электролит — водный раствор калиевой щелочи KOH плотностью 1,2 г/см³. Напряжение холостого хода никель-кадмиевого аккумулятора около 1,37 В, удельная энергия около 50 Вт·ч/кг [13].

Основные реакции в никель-кадмиевом аккумуляторе.

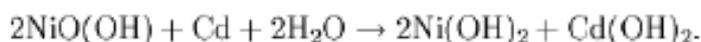
Анод:



Катод:



Суммарная реакция:



В зависимости от конструкции, режима работы (длительные или короткие разряды) и чистоты применяемых материалов, срок службы составляет от 100 до 9000 циклов заряда-разряда. Современные (ламельные) промышленные никель-кадмиевые батареи могут служить до 20-25 лет. Никель-кадмиевые аккумуляторы (Ni-Cd) - единственный вид аккумуляторов, которые могут храниться разряженными. Для данного типа аккумуляторов также характерна устойчивая работа при пониженных (-20°C) температурах и малый нагрев при заряде и разряде высокими токами за счет применения щелочного электролита. Основным недостатком данного типа аккумуляторов является так называемый «эффект памяти» - когда зарядке подвергается не полностью разряженный аккумулятор, его рабочее напряжение снижается из-за формирования дополнительного двойного электрического слоя на электродах, как бы «запирающего» остаточную емкость. Многократное повторение этого явления приводит к выходу аккумулятора из строя, поэтому аккумуляторы данного типа целесообразно применять в системах, для которых характерен глубокий разряд. Работа этих аккумуляторов в буферном режиме не рекомендуется. Во избежание разбаланса аккумуляторов батареи при хранении необходима система контроля и выравнивания напряжений, в противном случае аккумуляторы внутри батареи будут обмениваться между собой зарядом малыми токами, что приведет к их деградации за счет эффекта памяти. Контроллер заряда для

таких аккумуляторов должен периодически осуществлять циклы полного заряда-разряда для сохранения характеристик.

Другим существенным недостатком является применение в элементах токсичного кадмия, который требует специальных технологий утилизации аккумуляторов и отходов их производства.

Данный тип аккумуляторов нашел широкое применение в бортовых источниках питания различных транспортных средств, от электромобилей и радиоуправляемых моделей до авиации, главным образом за счет повышенных относительно СКА удельных характеристик, устойчивости к низким температурам и высоким допустимым токам заряда и разряда. В системах с ВИЭ широкого применения не нашли, хотя отмечено применение в составе ветродизельных энергоустановок для сглаживания неравномерностей генерации и потребления, преимущественно на Аляске (рис.9). Кроме того, ряд инверторов-зарядных устройств ведущих производителей, работающих над устройствами управления и сопряжения систем с ВИЭ (SMA, Victron Energy, Studer Innotech) имеет специальные алгоритмы заряда и разряда никель-кадмиевых аккумуляторов, включение которых осуществляется специальным переключателем при настройке инвертора, либо в процессе его программирования.

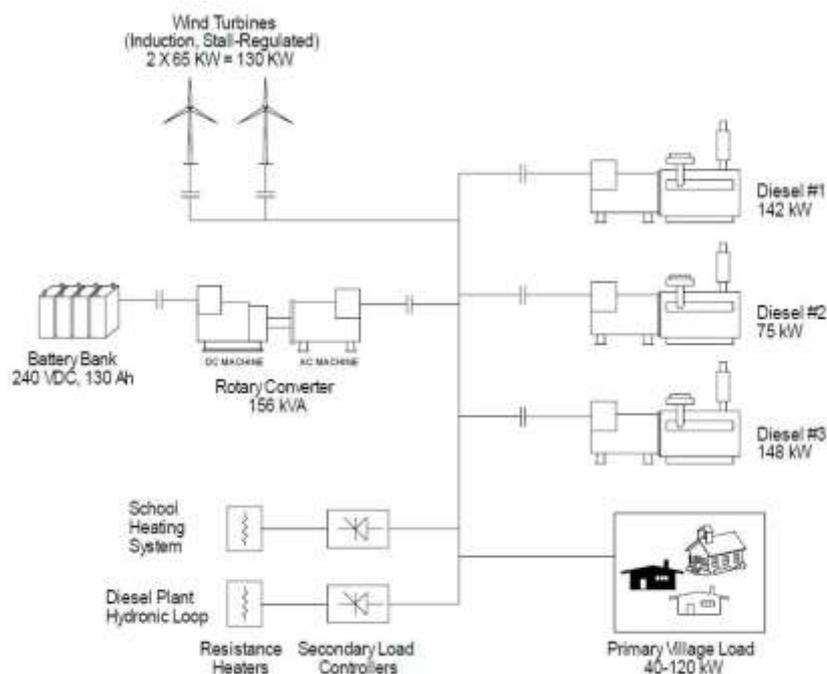


Рис.9. Пример применения НКА в составе ветродизельной станции на Аляске [14].

5. Литий-ионные аккумуляторы.

Литий-ионные аккумуляторы развиваются наиболее интенсивно в последнее время, находя все большее применение в электротранспорте, портативных источниках питания, космической и авиационной технике. Принцип действия аккумулятора показан на рис. 10. [13].

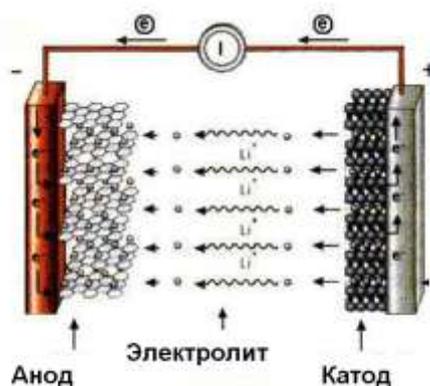


Рис.10. Принцип действия литий-ионного аккумулятора.

Применение органических электролитов позволяет повысить напряжение на единичном элементе до 3-5 В по сравнению с 1-1,5 для кислотных и щелочных систем. При заряде аккумулятора происходит интеркаляция ионов лития в анодный материал (обычно используется углеродный анод). При разряде ионы лития деинтеркалируются и

переносятся на катод, а высвободившиеся электроны формируют электрический ток во внешней цепи. Для данного типа аккумуляторов характерны высокая энергоемкость (см. табл. 1), глубокие циклы заряда-разряда (70-80%), отсутствие эффекта памяти. В то же время ресурс и стоимость таких аккумуляторов зависят от типа электрохимических систем, применяемых на катоде и аноде, а также от температуры и режимов эксплуатации. Повышение температуры при эксплуатации или даже хранении существенно снижает ресурс и увеличивает скорость саморазряда [15] Примеры катодных систем приведены в таблице 1 [16, 17].

Видно, что системы с высокой энергоемкостью имеют меньший ресурс и допускают разряд меньшими токами. Применение в качестве анодного материала наноструктурированного титаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) позволяет, согласно [18] увеличить ресурс до 9000 циклов, но со снижением энергоемкости до 90 Вт*ч/кг.

Таблица 1. Некоторые свойства литий-ионных аккумуляторов

Катодная система	Удельная энергия, Вт*ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг	Удельная стоимость, \$/Вт*ч	Ресурс, циклов*	Применение
$\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$	150	0,8-1	1-3	1500	Источники бесперебойного питания, электротранспорт
LiCoO_2	180	0,3 – 0,4	2,8-5	1200	Потребительская электроника, электротранспорт
LiFePO_4	110	2-3	0,4-2	Более 2000	Электротранспорт, стационарные системы

*-существенно зависит от типа применяемой анодной электрохимической системы

Для нормальной и безопасной работы литий-ионной аккумуляторной батареи (ЛИАБ) необходима система управления и контроля, регулирующая токи заряда и разряда, контролирующая температуру на отдельных аккумуляторах и, главное, выравнивающая их напряжение в процессе заряда и разряда. Без такой системы может возникнуть ситуация, когда вся батарея начинает работать на заряд единственного аккумулятора с минимальным напряжением, что может привести к его заряду, пожару и взрыву. Системы контроля и управления обычно классифицируются как активные и пассивные. Активные осуществляют отключение и дозарядку каждого аккумулятора индивидуально, в то время как пассивные снижают напряжение на наиболее заряженных

Рис.12. Семейство разрядных кривых, полученных в ходе испытаний партии ЛИА (ЗАО «Энергетические проекты» - ООО «Альфа-Плюс»).

Несмотря на высокие удельные характеристики, до середины 2000-ых годов литий-ионные аккумуляторы применялись в основном в портативных электронных устройствах. Использование в качестве основного катодного материала дорогого и взрывоопасного кобальтита лития являлось главным ограничением на число элементов в батарее. К тому же такие батареи требовали сложной системы контроля и управления, не допускавшей:

- А) чрезмерного разогрева элементов;
- Б) высоких значений токов заряда и разряда;
- В) существенной разницы напряжений между отдельными элементами батареи.

Нарушение любого из этих требований обычно ведет к взрыву элемента. Понятно, что в таких условиях о крупных накопителях на основе ЛИА не могло быть и речи. Ситуация начала кардинально меняться с появлением и отработки новых катодных материалов – оливиноподобных структур и шпинелей, что позволило повысить безопасность, ресурсные характеристики и понизить стоимость батарей без существенного снижения энергоемкости. Применение титаната лития на аноде аккумулятора позволило расширить температурный диапазон и достичь ресурса более 6000 циклов при существенной глубине разряда высоких значениях токов. В настоящее время целый ряд компаний, ориентированных на производство ЛИА для электромобилей, начинает выпуск систем ЛИА для бесперебойных, резервных и аварийных нужд, а также буферного аккумулирования электроэнергии. Высокие удельные характеристики ЛИА позволяют разместить такие системы в стандартных морских или автомобильных контейнерах. На рис. 13 приведены фотография и схема системы компании Altair Nano, одной из первых применившей титановые наноструктуры на аноде ЛИА.



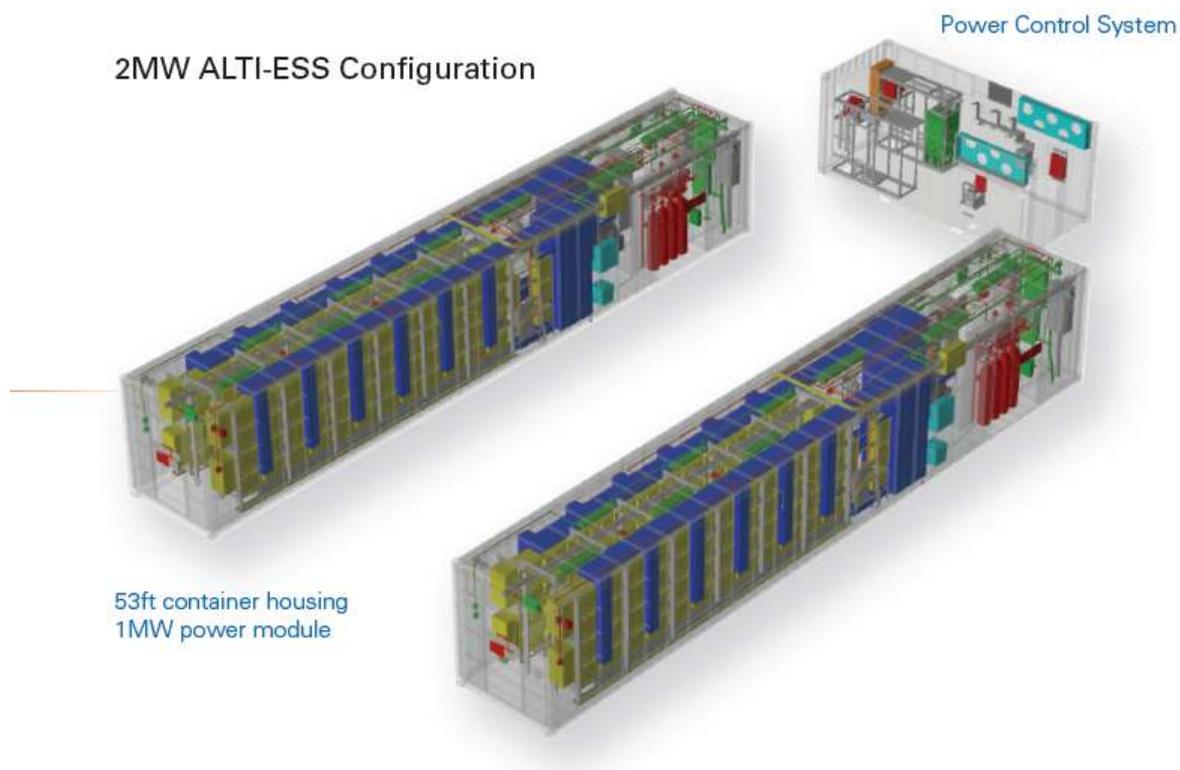


Рис. 13 Буферный/резервный литий-ионный накопитель энергии компании Altair-nano емкостью 250 кВтч и мощностью 1 МВт.

Говоря о применении ЛИА в системах с ВИЭ, следует отметить, что упомянутая система компании Altair-Nano тестировалась на Гавайских островах в качестве буферного накопителя для ветровой энергоустановки мощностью 1 МВт.

В настоящее время задача формирования отечественного производства решается посредством партнерства с зарубежными компаниями. Так, Российская корпорация нанотехнологий и Thunder Sky создали производство аккумуляторов с катодом на основе литированного фосфата железа в г. Новосибирске. ОАО «ФСК ЕЭС» в рамках Петербургского международного экономического форума подписало соглашение о намерениях с компанией Ener1 [20], разрабатывающей ЛИА для транспортных и стационарных применений. Выпуск отечественных ЛИА начат также группой ССК, основными элементами продуктового ряда которой являются заливные СКА и СКА типа AGM.

6. Натрий-серные аккумуляторы.

Принцип действия натрий-серного аккумулятора показан на рис. 14 [21]. Во многом данная электрохимическая система напоминает литиевую – в разряженном состоянии натрий образует с серой химическое соединение (полисульфид натрия), в заряженном – сера и натрий представлены в виде чистых веществ, разделенных

керамической мембраной. Есть ряд существенных отличий – электролит в данной системе керамический, что обуславливает высокую рабочую температуру аккумулятора (290-360°C). В японских системах, разработанных и серийно выпускаемых компанией NGK Insulators LTD, температура аккумулятора в режиме хранения поддерживается за счет токов саморазряда. Так как падение температуры приводит к замерзанию реагентов и резкому снижению ионной проводимости электролита, в конструкции предприняты дополнительные меры по теплоизоляции батареи. Помимо теплоизоляции внешнего корпуса применяются такие меры как откачка воздуха из внутреннего объема батареи, где расположены отдельные аккумуляторы, и покрытие внутренних стенок этого объема фольгой (экранно-вакуумная теплоизоляция) [22]. Теоретическая энергоёмкость данной системы может достигать 925 Вт*ч/кг, однако в реальности достигнуты гораздо меньшие цифры – 150-100 Вт*ч/кг [23]. Достигнутые на практике ресурсные характеристики демонстрируют значения от 2000 до 4000 циклов при глубине разряда до 80-90%. Следует отметить широкое применение подобных систем в Японии и США, как для возобновляемой, так и централизованной энергетики (рис. 15).

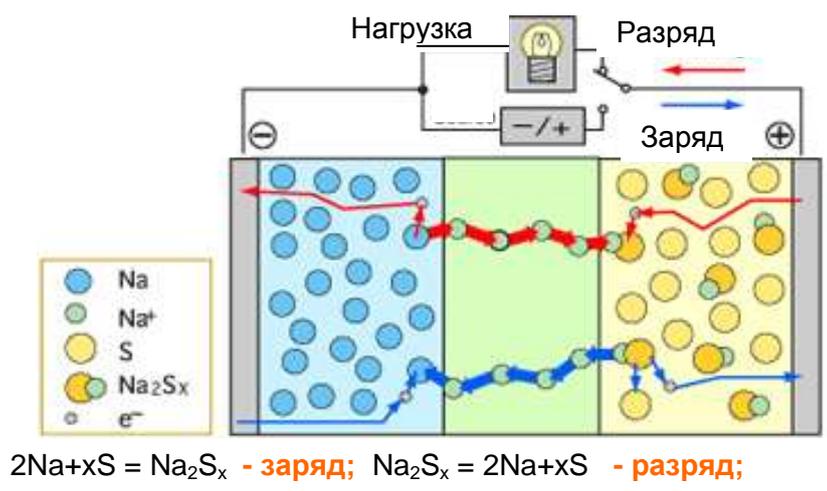


Рис. 14. Принцип действия NaS аккумулятора.



Рис.15. Примеры применения натрий-серных аккумуляторов для регулирования работы ветроэлектростанции мощностью 51 МВт (вверху, мощность накопителя 34 МВт) и подстанции централизованной электросети в США (внизу). Фото представлено на сайте компании NGK Insulators LTD (Япония).

Большие успехи в создании высоко мощных натрий-серных аккумуляторов достигнуты за последнее десятилетие в Японии в Tokyo Electric Power Company (TEPCO) и NGK Insulators, LTD., причем речь идет как о результатах НИОКР, так и о серийном производстве накопителей данного типа. Большие перспективы сернонатриевых аккумуляторов обусловлены целым рядом их достоинств, к которым относятся высокая удельная энергия и мощность, хорошая обратимость и большой ресурс, являющиеся следствием использования жидких электродов, отсутствие побочных реакций, герметичность и большой срок сохраняемости, дешевизна и доступность основных реагентов – натрия и серы. Этому уникальному сочетанию достоинств сернонатриевого аккумулятора противостоит один существенный недостаток – его относительно высокая рабочая температура (300°C), которая, в основном, и предопределяет области возможного применения этого вида накопителей.

Несколько модулей за последние годы были инсталлированы в США, в основном для стабилизации работы ветровых электростанций (рис. 16) и крупных электрических сетей. Успешные испытания привели к тому, что в ноябре 2009 года, несмотря на финансовый кризис, General Electric и NGK начали строительство завода в США по производству таких аккумуляторов [23].



Рис.16. Натрий-серный аккумулятор в качестве буферного накопителя для ВЭУ (США)

Накопитель мощностью 200 кВт был поставлен немецкой компании Younicos – системному интегратору в области фотовольтаики и строительства солнечных парков.



Рис. 17. Накопитель мощностью 200 кВт на площадке компании Younicos (ФРГ, Берлин)

В советское время разработкой отечественных натрий-серных аккумуляторов занимались НПО «Квант» (головная организация), НПО «Луч» (мелкосерийное производство), МАИ (технология формирования батарей), ФГУП «Красная звезда» (коррозионная защита), МГУ (перспективные керамические технологии электролитов). Экспериментальный образец батареи представлен на рис.18. Развал СССР и отсутствие государственной политики в области ВИЭ, широкое проникновение в Россию зарубежных

Начатые в 80-ых годах подразделениями Минатома СССР работы во многом по духу и целям соответствовали таковым в Японии – накопители предполагалось массово использовать в рамках программы по ветроэнергетике и для регулирования графиков выдачи мощности АЭС.

7. Водородный цикл.

Водородно-воздушные топливные элементы рассматривались как перспективные энергетические системы для различных применений в силу высокого КПД (50-55%) и отсутствия вредных выбросов в случае низкотемпературных систем – щелочных и твердополимерных топливных элементов [24].

Принцип действия водородно-воздушного топливного элемента показан на рис. 20 [25]. На катализаторе анода происходит реакция разложения молекулы водорода на атомы и последующей их ионизации. Протоны движутся к катоду через тонкую полимерную мембрану, представляющую собой композиционный материал на основе фторопласта, включающий в себя сернокислые функциональные группы, которые, собственно, и обеспечивают транспорт протонов. Электроны также попадают на катод через внешнюю цепь. На катодном катализаторе происходит реакция восстановления кислорода воздуха до воды. Важно отметить, что топливные элементы генерируют электрическую энергию до тех пор, пока на анод и катод подаются топливо и окислитель. То есть мощность и энергоемкость данной системы независимы – последняя обеспечивается объемом запасенных топлива и окислителя, а первая – количеством топливных элементов в батарее и их площадью. Типичные значения рабочего напряжения единичной ячейки составляют 0,6-0,7 В, а токи – 200-400 мА/см².

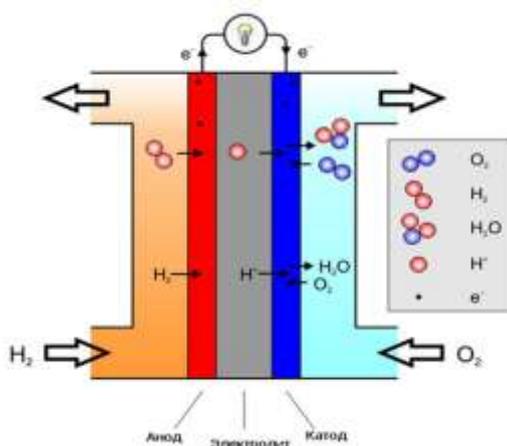


Рис.20. Принцип работы топливного элемента с твердополимерным электролитом.

Электролизеры работают на тех же самых принципах, однако вместо генерации тока они разлагают воду на водород и кислород при подаче на электроды разности потенциалов выше 1,23 В. Электролизеры с твердополимерным электролитом допускают достижение высоких давлений в газовых линиях (40-120 атм.), что позволяет нагнетать водород и кислород в хранилища без дополнительного компримирования, в то время как стоимость щелочных электролизеров ниже из-за отсутствия платиновых катализаторов и твердополимерных мембран, а также трубопроводов и емкостей, рассчитанных на повышенные давления.

Источником быстрой деградации, как электролизеров, так и топливных элементов являются примеси в газах или воде. Особую опасность представляют соединения углерода, серы, хлор (отравляют катализатор) и ионы железа, кобальта, никеля (подавляют проводимость мембран-электролитов). Поэтому при использовании данных систем необходима дополнительная очистка воды, то есть в состав установки с водородным циклом включается дистиллятор (для щелочных электролизеров) или станция получения деионизированной воды (для систем с твердым полимерным электролитом). Также необходимо осушение получаемых электролизом газов во избежание коррозии емкостей для их хранения (газгольдеров).

Принципиальная схема реализации водородного цикла с топливными элементами представлена на рис. 21. При избыточной генерации базового источника или в часы снижения потребления электроэнергии генерируемые водород и кислород проходят необходимые процедуры очистки, осушки и компримирования и запасаются в газгольдерах. При необходимости поддержки базового источника энергии, а газы подаются в топливные элементы [26].

В ОИВТ РАН длительное время ведутся работы по созданию парогенераторов для сжигания водорода в кислороде при высоких температурах. Таким образом, открывается возможность для замены ненадежных и дорогостоящих топливных элементов на отработанные парогенераторы и паровые турбины [27].

Близкая модификация водородного цикла с паровой турбиной предложена компанией Nature's Electric Inc. (США) [28]. Запасенный водород направляется в каталитический бойлер, где преобразуется в пар, затем срабатываемый в паровой турбине. Минусами схемы является относительно длительный запуск турбины, и, главное, ее относительно невысокий КПД в диапазоне мощностей ниже 500 кВт [29].



Рис.21. Принципиальная схема реализации водородного цикла аккумулирования электроэнергии с использованием электролизера и топливных элементов.

Австрийской фирмой Jenbacher предпринимались попытки создания газопоршневой энергоустановки (ГПУ), использующей водород в качестве топлива [30]. Учитывая, что при мощностях менее 1 МВт КПД ГПУ выше, чем в паротурбинной схеме, открываются возможности для применения тепловых машин в составе водородного цикла и при относительно низких мощностях.

Важно отметить то обстоятельство, что в водородном цикле мощность и энергоёмкость накопителя разделены – мощность определяется параметрами генератора (топливного элемента или теплового двигателя), а ёмкость – запасами газов-реагентов. Это позволяет гибко варьировать параметры накопителя, а также практически полностью исключить явление саморазряда.

В мире уже реализован ряд проектов, связанных с ВИЭ и водородным циклом как на основе ВВТЭ, так и на основе теплового двигателя. Nature's Electric реализовала проект ветропарка в штате Техас, в котором накопление избыточной энергии происходит в виде в композитных газгольдерах водорода и кислорода, полученных в процессе электролиза воды. Несмотря на то, что достаточно мощный ветропарк подключен к сети штата, сброс энергии туда бывает не всегда целесообразен из-за гибкой системы тарифов на закупку электроэнергии, действующей в США. Поэтому мощный накопитель позволяет продавать максимум энергии по наиболее выгодной цене.

Системами с водородным циклом на основе топливных элементов занимается ряд компаний за рубежом, например Heliocentris. Подобный опыт в рамках одной из европейских программ по ВИЭ приобрела и голландская Nedstack Fuel Cell Technology B.V. Демонстрационная система на основе ФЭП и водородного цикла смонтирована также в районе Берлина Адлерсхоф, в рамках крупного демонстрационного комплекса по солнечной энергетике. Все указанные проекты являются демонстрационными, мощность установок обычно не превышает 5 кВт. Это обусловлено, во-первых, европейскими особенностями применения солнечных батарей (системы для индивидуальных жилых домов с соответствующей мощностью), а во-вторых – высокой стоимостью и низким ресурсом топливных элементов.

В Италии в 2003 г. (Agrate) была запущена в опытную эксплуатацию пилотная солнечно водородная установка, включающая в себя блок солнечных батарей, щелочной электролизер, ТЭ ТПЭ, СКА, систему управления и ряд вспомогательных систем. Фотографии основных узлов пилотной энергоустановки приведены на рисунках 22...2538.



Рис. 221 Блок солнечных батарей (36 модулей PW1000) пилотной автономной солнечно-водородной энергоустановки (Agrate, Италия)



Рис. 23. Электролизер (3,6 кВт, 30 элементов по 150 см³, рабочее давление 30 бар) пилотной автономной солнечно-водородной энергоустановки (Agrate, Италия)



Рис.24. Электрохимический генератор (2 кВт) пилотной автономной солнечно-водородной энергоустановки (Agrate, Италия)



Рис.25. Хранилище водорода (4 м³, 10 бар) пилотной автономной солнечно-водородной энергоустановки (Agrate, Италия)

Установка (рис. 2639) была запущена в эксплуатацию в начале 2004 года. По утверждению авторов и журналистов это первый в мире реализованный на практике проект экологически чистого дома, энергоснабжение и горячее водоснабжение которого обеспечивается солнечно-водородной энергоустановкой. Дом построен на территории инженерного факультета Малазийского Кебангсанского университета как часть нового исследовательского центра, занимающегося исследованиями по применению топливных элементов, прежде всего, на транспорте. Дом и его инженерные системы разработаны профессором Kamaruzzaman Sopian и архитектором Shah Jaafar на средства Министерства науки, технологии и окружающей среды Малайзии. Площадь дома около 100 м², на его строительство затрачено около \$66 000.



Рис. 26. Солнечно-водородный дом в Малайзии

Первичным источником энергии является фотоэлектрическая батарея, расположенная на крыше дома и состоящая из 42 кремниевых поликристаллических модулей суммарной пиковой мощностью около 5 кВт. Производство водорода и кислорода осуществляется в твердополимерном электролизере (рис.27) производительностью до 1 нм³ в час по водороду. Изготовитель и поставщик электролизера – компания PROTON Energy Systems (США).



Рис.27. Электролизер HOGEN RE Series

Произведенный в электролизере кислород выбрасывается в окружающую среду, а водород при давлении 13,8 бар, соответствующем давлению в электролизере, аккумулируется в ресивере объемом 1500 литров, расположенном вне дома.

Накопленный в ресивере водород используется

- на кухне для приготовления пищи,
- для подогрева воды на санитарные нужды,

– в водород-воздушном топливном элементе, генерирующем электроэнергию для энергопитания электрооборудования дома. Для обеспечения гарантированности энергопитания потребителей установка имеет возможность подключения к централизованной сети.

Учитывая, что в состав водородного цикла с ВВТЭ помимо последнего входит не менее дорогой электролизер, а также низкий КПД цикла в целом (что приводит к увеличению числа ФЭМ), можно показать, что стоимость получаемой электроэнергии достигает 100-120 руб./Вт*ч [31].

Несколько лучше в технико-экономическом плане выглядит водородный цикл с паровой турбиной – применение отработанных и высокоресурсных компонентов резко снижает затраты на обслуживание, а диапазон мощностей, в котором должны применяться данные системы, затрудняет использование других типов аккумуляторов (речь идет о системах с мощностью 1-100 МВт). Применение подобных систем в комбинации с различными типами ВИЭ (приливными, ветровыми, солнечными электростанциями), а также для регулирования потоков энергии в крупных сетях описано в статье С.П.Мальшенко и др. [27]. Там же описаны работы ОИВТ РАН и КБХА (г. Воронеж) по созданию высокотемпературных водород-кислородных парогенераторов.

В России достаточно широкий круг организаций занимается работами по водородной тематике. ООО НИК НЭП совместно с ФТИ РАН проектировало солнечно-ветровую ЭУ с водородным циклом, однако в результате затягивания сроков разработки, проблем с поставкой ряда ключевых компонентов и банкротством НИК НЭП в 2008 году собранная на площадке ФТИ РАН ЭУ включает в себя СКА в качестве буферного накопителя. Единственной организацией, успешно работающей над созданием электрохимических генераторов с ТЭ ТПЭ является ФГУП ЦНИИ СЭТ (С-Петербург) [32], а ЩТЭ – Уральский электрохимический комбинат (Северск) [33]. Работы ОАО НПП «Квант» по щелочным ТЭ с проточным электролитом в настоящее время полностью свернуты.

Несколько лучше обстоят дела с отечественными электролизерами – среди разработчиков и производителей можно выделить ОАО «Уралхиммаш», ООО «Группа компаний ФНК», ГУП «МЭТИС». Первые две компании производят и продают щелочные электролизеры, последняя совместно с РИЦ «Курчатовский институт» разработало и организовало мелкосерийное производство твердополимерных электролизеров, позволяющих развить давление газов до 40-50 атм., что делает ненужным водородный и кислородный компрессоры.

Работы над высокотемпературными парогенераторами ведутся ОИВТ РАН и ОАО КБХА, паротурбинные установки серийно выпускаются рядом предприятий.

8. Проточные редокс-накопители.

Редокс-накопитель (от англ. Redox – reduction (восстановление)+oxidation (окисление)) состоит из емкостей с электролитами (растворы солей или других химических соединений с разными степенями окисления одного или нескольких элементов), вспомогательных узлов (насосы для прокачки электролита по контурам анодов и катодов) и обратимых электрохимических ячеек – аналогов топливных элементов с твердополимерным электролитом. Пары элементов, на которых может быть построена такая система, приведены в таблице 2. [34].

Пара	Отрицательный электрод		Положительный электрод		Элемент Напряжение хх ячейки, В
	Электролит	Потенциал ОВР, В	Электролит	Потенциал ОВР, В	
U/U	$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	-0.607	$UO_2^{2+} + e^- \rightarrow UO_2^+$	0.06	0.7
Fe/Ti	$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	-0.9	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.771	1.7
Fe/Cr	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.407	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.771	1.2
V/V	$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	-0.255	$V^{5+} + e^- \rightarrow V^{4+}$	0.991	1.2
Br/S	$S + 2e^- \rightarrow 2S^{2-}$	-0.48	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.087	1.5
Zn/Br	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.087	1.9
V/O	$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	-0.255	$O_2 + 4H^+ + e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	1.5
Ti/O	$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	-0.9	$O_2 + 4H^+ + e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	2.1
Cr/O	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.407	$O_2 + 4H^+ + e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	1.6

Принцип работы накопителя заключается в том, что на одном из электродов протекает обратимая реакция окисления одного из элементов пары с передачей электрона (через внешнюю цепь) и протона (через ионообменную мембрану) на второй электрод, где происходит обратный процесс – восстановление второго элемента, находящегося в растворе (рис. 28). Также, как и в топливных элементах, энергоемкость данной системы определяется запасом растворов солей, а мощность – количеством и площадью электрохимических ячеек. Перезарядка системы производится за счет запуска процесса в обратную сторону (с подачей внешнего напряжения на ячейки) или перезарядкой емкостей свежими растворами.

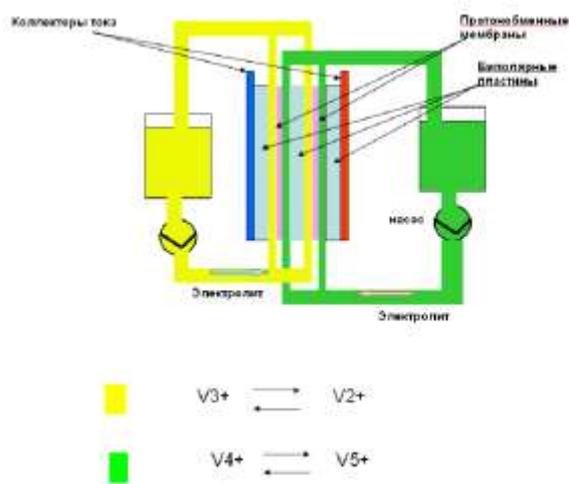


Рис.28. Устройство и принцип работы редокс- накопителя с проточным электролитом (2 электрохимические ячейки, на примере пары V|V).

В настоящее время коммерческого применения достигли три электрохимические системы: Fe|Cr (Deeya Energy), Zn|Br (Premium Power, ZBB), V|V (Golden Energy Fuel Cell, Prudent Energy, Cellstrom Power).

Первая и последняя системы используют растворы солей в жидкой фазе, в то время как в системах Premium Power и ZBB в процессе заряда выделяется газообразный бром. Возможность достижения больших давлений и токсичность самого газа побудили разработчиков обеспечить безопасность системы в режиме хранения путем связывания газообразного брома в составе металл-органического соединения. Накопители выпускаются в мобильном варианте (рис.29)



Рис.29. Мобильный накопитель электрической энергии на основе электрохимической системы Zn|Br (TransFlow2000, 2.8 МВтч, 500 кВт, компания Premium Power, США).

Deeya Energy (США) выпускает небольшие системы для телекоммуникационных приложений мощностью 5-10 кВт. Система обладает наилучшими удельными характеристиками среди всех редокс-накопителей (10-15 Втч/кг), поэтому, несмотря на дешевизну используемых материалов, специалисты компании активно работают над увеличением запасаемой в накопителе энергии.

Про использование накопителей двух вышеупомянутых типов в системах с ВИЭ нет достоверной информации, хотя по материалам разработчиков, такая ниша применения их продуктов предполагается.

Наибольшее распространение получила система V|V, поэтому она рассмотрена более подробно. В ванадиевых и других редокс-накопителях используются те же самые материалы, что и в топливных элементах с твердополимерным электролитом – углеродные нетканые материалы с развитой поверхностью в качестве электродов, углерод-полимерные композитные биполярные пластины и перфторированные ионообменные мембраны типа Nafion (в случае сернокислотного электролита). Катализаторы на электродах отсутствуют, хотя в ряде исследований, направленных на повышение плотностей тока, рассматриваются наноструктурированные системы на основе рутения и палладия [35]. Наконец, наборная конструкция батареи и вопросы герметизации также аналогичны топливным элементам с твердополимерным электролитом. В этом

плане характерна эволюция, которую претерпела китайская компания Golden Energy Fuel Cell, до 2007 года производившая преимущественно ТЭ ТПЭ, мембраны и газодиффузионные слои. С 2007 года компания, используя отработанные технологии, неуклонно наращивала предложения по ВРБ и их компонентам, учитывая рост интереса к ВИЭ и спад в области водородных технологий [36].



Рис.30. Растворы солей ванадия с разной степенью окисления.

Напряжение разомкнутой цепи на элементе для ванадиевой системы при концентрации ванадия в растворе 1М составляет 1,26 В. Кпд системы составляет 75-80% [37]. Стоимость таких систем составляет 30- 100 долл. США за кВт установленной мощности и 1-3 доллара за кВт*ч в зависимости от мощности и энергоемкости системы [10]. Особенно ярко преимущества данной системы проявляются при сезонном регулировании работы энергосистем – разделение мощности и емкости позволяет сформировать запас электролитов в летнее время для последующего его использования на покрытие пиков нагрузки в зимнее время. Предельная концентрация солей ванадия в настоящее время ограничивает энергоемкость системы 15-20 Вт*ч/кг, что сравнимо со свинцово-кислотными аккумуляторами [38]. Несмотря на это, были разработаны и испытаны транспортные энергоустановки с применением ванадиевой системы [37]. Стоимость таких систем составляет 2000- 8500 долл. США за кВт установленной мощности и 30-100 долларов за кВт*ч в зависимости от мощности и энергоемкости системы [39]. Стандартные электрохимические аккумуляторы при этом сталкиваются с проблемой саморазряда и необходимости подключения дополнительных батарей.



Рис.31. Опытный образец ванадиевого редокс-накопителя на автономной фотоэлектрической энергоустановке (Флоренция, Италия, мощность солнечной батареи – 3 кВт, мощность накопителя – 2 кВт, энергоемкость – 50 кВтч) [40].

ВРБ, ведущие свою историю с 1970-ых годов, выпускаются несколькими компаниями, среди которых можно выделить Cellstrom GmbH (Австрия), V-Fuel (Австралия), Prudent Energy (Китай), которая в 2009 году приобрела активы канадской VRB Power Systems – лидера в данной области накопителей, Golden Energy Fuel Cell (Китай). За прошедшее время был инициирован и реализован ряд демонстрационных проектов, связанных со стабилизацией напряжения и частоты в электрических сетях, ВИЭ, транспортом, системами молниезащиты и резервного питания. Ряд объектов продолжает работать в штатном режиме, обеспечивая потребителей энергией. В таблице 3 представлен референс-лист станций с ВРБ.

Таблица 3.

№№	Наименование и расположение установки	Мощность, кВт	Запас энергии, кВт*ч	Примечание
1	King Island, одноименный остров у берегов Новой Зеландии	250	1000	Сглаживание пиков и регулирование мощности в системе энергообеспечения острова (первичные источники – газопоршневые установки и ветротурбины)
2	Castle Valley, США,	250	2000	Регулирование мощности и

	штат Юта, оператор - PacifiCorp			сглаживание пиков в локальной энергосистеме
3	Sapporo (Япония)	4000 (6000 в пике)	6000	Буферный накопитель для ветровой электростанции, подключенной к сети
4	Университет Stellenbosh, ЮАР, Кейптаун	250	500	Полевые испытания
5	Institute of Applied Energy, Япония	170	1020	Буферный накопитель для ветровой электростанции, подключенной к сети
6	Tottori Sanyo Electric, Япония	3000	1,5 сек. работы	В системе молниезащиты
7	Tottori Sanyo Electric, Япония	1500	1500	Сглаживание пиков
8	Obayashi Corporation, Япония	30	240	Буферный накопитель для автономной солнечной энергоустановки
9	Kwansei Gakuin University, Япония	500	5000	Сглаживание пиков
10	Centro Eletrotecnico Sperimentale Italiano, Италия	42	84	Сглаживание пиков
11	Kashima Kita Power Station, Япония	200	800	Регулирование мощности
12	Sumitomo Densetsu Co, Ltd, Япония	100	800	Регулирование мощности
13	Tomamae Wind Villa, Япония	4000	6000	Буферный накопитель для ветровой электростанции, подключенной к сети
14	Sorne Hill Wind Farm, Ирландия	2000	6000	Буферный накопитель для ветровой электростанции, подключенной к сети. Не достроена.

Помимо вышеуказанных систем существует еще несколько сайтов, оснащенных системами производства Cellstrom (Австрия) – 10 кВт, 100 кВт*ч. Данные системы предназначены, в основном, для работы с солнечными и ветровыми станциями малой

мощности, а также в качестве заправок для электротранспорта с помощью ВИЭ (рис. 32).



Рис. 32. Системы Cellstrom Power GmbH.



Рис. 33. Вид накопителя CellStrom Power FB-10-100 изнутри [40].

Раздельное наращивание мощности и емкости в рамках ВРБ открывает широкие возможности для аккумулирования электроэнергии в течение длительных периодов отсутствия первичного источника. На рис. 34 представлен демонстрационный «солнечный дом» в Таиланде с ВРБ в качестве буферного накопителя.



Рис. 34. Демонстрационный «солнечный дом» с ВРБ в качестве буферного накопителя (Таиланд).

Наиболее интересным применением ВРБ является реализованный на острове Кинг у берегов Тасмании энергетический комплекс, включающий в себя ветротурбины общей мощностью 2,5 МВт, ДГУ и ВРБ (200 кВт, 4 ч работы, пиковая мощность до 400 кВт). В результате дополнения энергосистемы острова, первоначально снабжавшегося энергией только от ДГУ, ВЭУ и ВРБ, удалось сократить потребление дизельного топлива более чем на 1 млн. литров в год и довести долю ВИЭ в энергобалансе до 50%. Данный проект можно считать своеобразным прообразом интеллектуальной сети, объединяющей ВИЭ, традиционный источник и накопитель большой мощности [41].





Рис. 35. Элементы энергосистемы острова Кинг: баки электролита ВРБ (вверху), и ВЭУ на фоне дизельной электростанции (внизу).

9. Суперконденсаторы.

Суперконденсатор представляет собой импульсное электрохимическое устройство, предназначенное для компенсации быстрых переходных процессов в различных электрических схемах. От аккумуляторов различных типов он отличается существенно меньшей энергоемкостью (единицы Вт*ч/кг) и повышенной удельной мощностью (2-10 кВт/кг). Отсутствие фарадеевских процессов при работе ДСК приводит к увеличению его ресурса по сравнению с аккумуляторами, а также к отсутствию ограничений по глубине его разряда.

Двойнослойный суперконденсатор (ДСК) состоит из двух пористых электронпроводящих электродов, разделенных заполненным электролитом сепаратором (рис. 36). Процесс запасания энергии в ДСК осуществляется за счет разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Разность потенциалов обычно определяется величиной напряжения разложения электролита. Эта величина лежит в районе 1,23 В для водных электролитов (щелочей и кислот) и в районе 2,5-4 В для органических электролитов. Процессы, происходящие в двойном электрическом слое (ДЭС) на границе раздела двух проводников, сродни тем, которые протекают в обычном конденсаторе, однако в этом случае расстояние между несущими различный заряд обкладками составляет несколько межатомных длин, так как фактически одна обкладка представлена электронами в электронном проводнике, сгруппированным и в приповерхностном слое, а вторая – сорбированными на поверхности катода положительными ионами электролита (катионами) [42]. На аноде слой формируется за счет обеднения электронами электронного проводника и сорбции отрицательных ионов электролита. Таким образом, для достижения максимальной емкости необходимо

обеспечить как можно большую поверхность контакта электролита с электронным проводником. Поэтому в качестве электронного проводника обычно используются нанопористые углеродные материалы. Жидкий электролит обычно заключен в пористый полимерный или асбестовый сепаратор, разделяющий электроды во избежание короткого замыкания. Для повышения запасенной суперконденсатором энергии используются органические электролиты с высоким напряжением разложения [43].

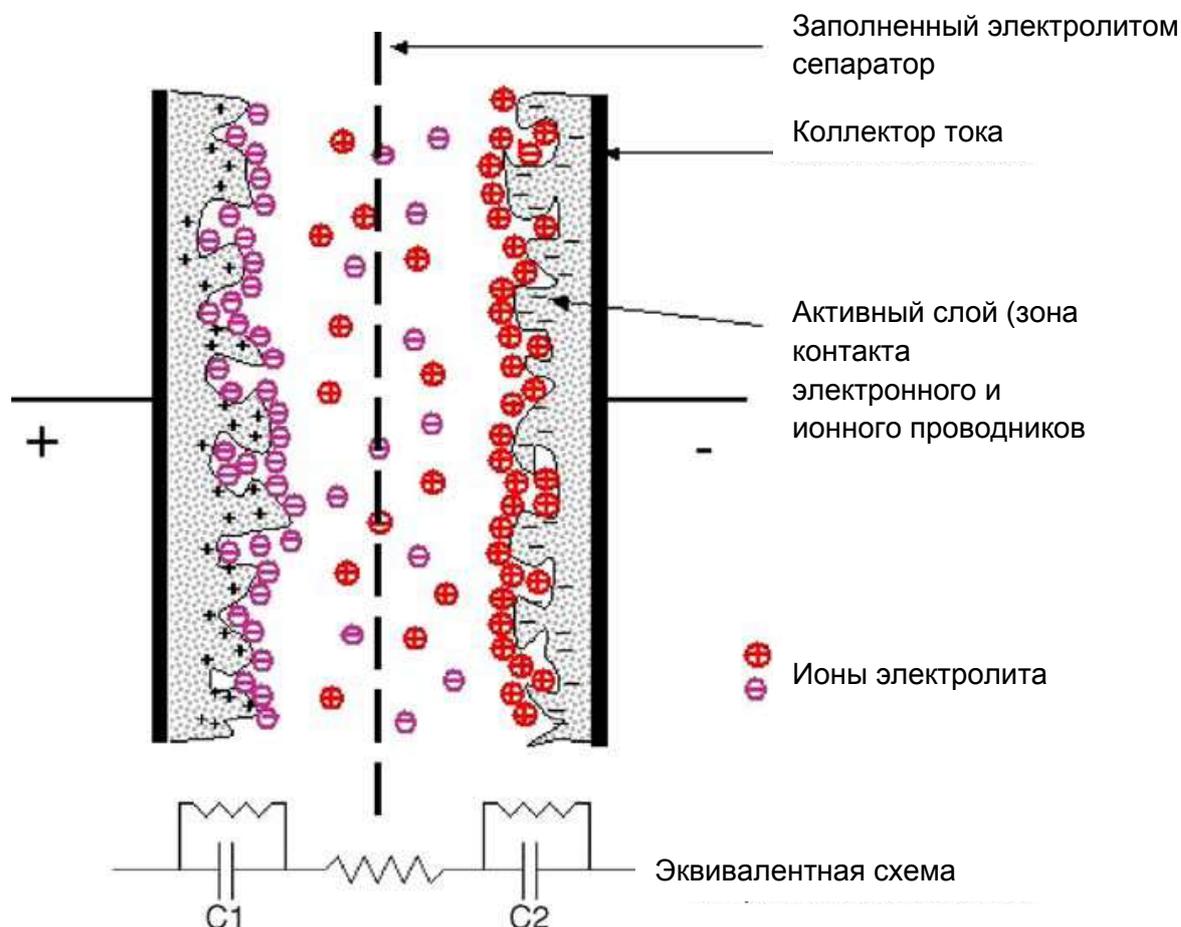


Рис. 36. Схема единичной ячейки ДСК.

Ниже приведены достигнутые на сегодняшний день характеристики суперконденсаторов, выпускаемых ведущими производителями США, Японии, Кореи, Франции, Германии, Австралии) [44]. (Таблица 4).

Таблица 4..

Характеристики суперконденсаторов.

Device	V rated	C (F)	R (mOhm)	RC (sec)	Wh/kg	W/kg (95%)	Wgt. (kg)	Vol. lit.
Maxwell	2.7	2885	.375	1.08	4.2	994	.55	.414
Maxwell	2.7	605	.90	.55	2.35	1139	.20	.211
ApowerCap	2.7	55	4	.22	5.5	5695	.009	---
Apowercap	2.7	450	1.4	.58	5.89	2574	.057	.045
Ness	2.7	1800	.55	1.00	3.6	975	.38	.277
Ness	2.7	3640	.30	1.10	4.2	928	.65	.514
Ness (cyl.)	2.7	3160	.4	1.26	4.4	982	.522	.38
Asahi Glass (Пропилен карбонат)	2.7	1375	2.5	3.4	4.9	390	.210	.151
Panasonic (Пропилен карбонат)	2.5	1200	1.0	1.2	2.3	514	.34	.245
EPCOS	2.7	3400	.45	1.5	4.3	760	.60	.48
LS Cable	2.8	3200	.25	.80	3.7	1400	.63	.47
BatScap	2.7	2680	.20	.54	4.2	2050	.50	.572
Power Sys. (Актив. уголь, пропилен, карбонат)	2.7	1350	1.5	2.0	4.9	650	.21	.151
Power Sys. (Графит. уголь пропилен карбонат)	3.3 3.3	1800 1500	3.0 1.7	5.4 2.5	8.0 6.0	486 776	.21 .23	.15 .15
Fuji Heavy Industry-hybrid (АС/графит. уголь)	3.8	1800	1.5	2.6	9.2	1025	.232	.143
JSR Micro (АС/графит. уголь)	3.8	1000 2000	4 1.9	4 3.8	11.2 12.1	900 1038	.113 .206	.073 .132

Учитывая особенности суперконденсаторов, упомянутые в начале раздела, целесообразно их использование в гибридных схемах с аккумуляторами. В этом случае суперконденсатор реагирует на короткие пики генерации или потребления электроэнергии, увеличивая ресурс аккумулятора и снижая время отклика всей схемы на внешние воздействия. Такие схемы могут применяться для повышения качества электроэнергии, вырабатываемой традиционными ЭУ и ЭУ на основе ВИЭ (сглаживание флуктуаций напряжения), в электротранспортных средствах и гибридных автомобилях (рекуперация энергии торможения и разгон транспортного средства), для обеспечения работы рентгеновских установок и быстрого запуска ДГУ, особенно в условиях пониженных температур [42].

В энергоустановках с ВИЭ просматривается ниша применения таких систем в гибридных ветродизельных установках для сглаживания быстрых колебаний мощности с характерным временем менее секунды, порождаемых флуктуациями, возникающими как при работе дизеля, так и ветроустановки. Также существенной экономии можно достичь, применяя суперконденсаторы в системах с ярко выраженной импульсной нагрузкой – фотоэлектрические водоподъемные системы, где кратковременный бросок мощности нужен для запуска двигателя насоса, или источники автономного питания импульсных передатчиков, описанные в [45].

10. Кинетические накопители (маховики).

Принцип действия кинетического накопителя (КНЭ) или маховика основан на преобразовании кинетической энергии в электрическую и обратно. При заряде кинетического накопителя идет раскрутка массивного колеса до высокой скорости. Высокая масса необходима для сохранения запасенной энергии в течение большего времени за счет инерции. При разряде маховик вращает привод генератора до тех пор, пока потери на трение и перевод кинетической энергии в электрическую полностью не погасят эту инерцию. Такие системы могут реагировать на изменение мощности в системе достаточно быстро и развивать высокую мощность, но для длительного аккумуляирования большого запаса энергии требуются большие капитальные затраты (строительство группы КНЭ и обеспечение необходимых мер безопасности, обычно связанных со строительством защитного купола над маховиком на случай его разрушения центробежными силами или срыва с оси). По области применения данная система близка к суперконденсаторам, но позволяет работать в диапазоне более высоких мощностей при меньшем уровне капитальных затрат.

Основные исследования, проводимые в настоящее время, связаны с поиском новых материалов, способных обеспечить снижение цены маховика при сохранении приемлемых прочностных характеристик и уменьшение уровня потерь на трение, на раскрутку массивного тела, на сопротивление воздуха. Для решения последней задачи маховики располагают в вакуумированном объеме.

За рубежом наибольших успехов в области создания крупных КНЭ добилась компания Beacon Power (в настоящее время находящаяся в процессе банкротства).

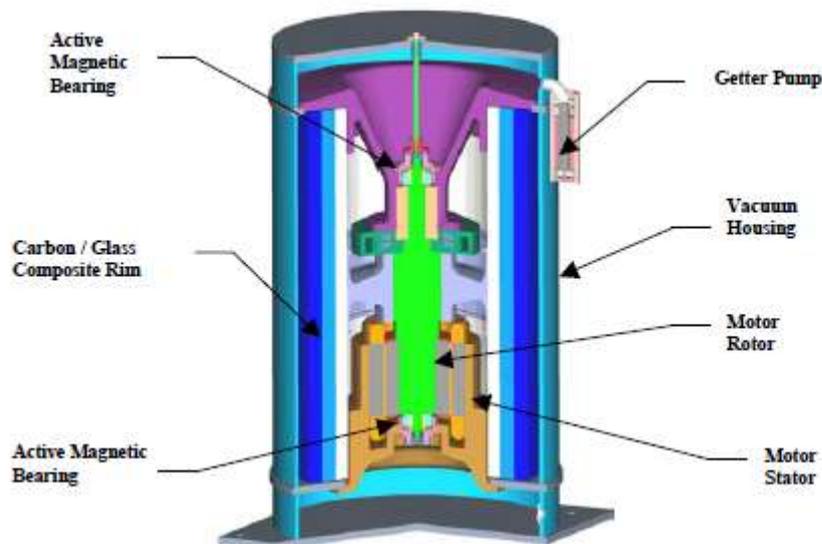


Рис.37. Разрез КНЭ Beacon Power.

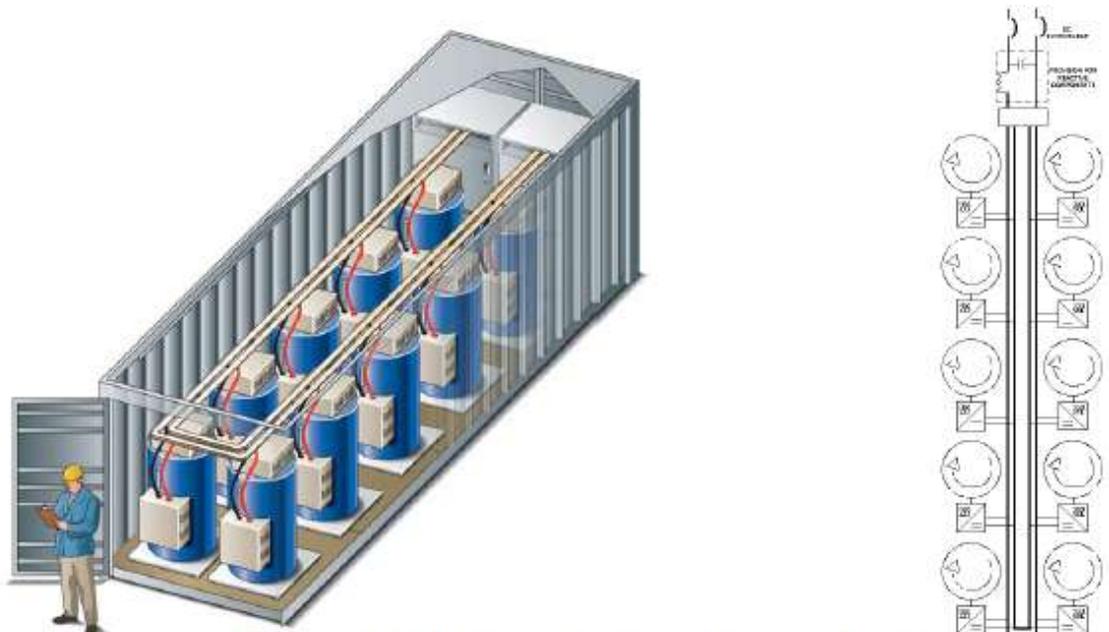


Рис.38. Блок-модуль КНЭ суммарной мощностью до 2,5 МВт. Энергоемкость – 250 кВт@1 час. Количество циклов «заряд-разряд» - до 50000. Саморазряд на трение – 2%.

В России с 2009 года основные усилия по разработке и выпуску опытных образцов КНЭ консолидирует компания «Русский сверхпроводник». Компания «Русский сверхпроводник» разработала экспериментальный образец кинетического накопителя энергии (КНЭ) и провела его испытания. Энергоемкость накопителя составила порядка 4 МДж, в его составе была использована в качестве мотор-генератора трехфазная асинхронная электрическая машина мощностью 22 кВт.

В ходе испытаний прошла проверку способность инновационного изделия работать в различных режимах, требуемых основными потенциальными потребителями накопителей. Среди них – режим работы в качестве быстродействующего динамического источника бесперебойного питания, режим рекуперации электрической энергии, режим «подхвата» провалов энергоснабжения потребителей (в т.ч. несколько просядок мощности подряд). Сценарии поведения систем энергоснабжения и потребления энергии

имитировались встроенным в испытательный стенд специально разработанным программно-аппаратным комплексом. Кроме того, были проведены исследования систем и элементов КНЭ, в т.ч. системы контроля параметров и управления, на надежность и бесперебойность работы, обеспечение заявленных проектных характеристик, система снижения собственных механических потерь.

Экспериментальный образец показал высокую надежность в эксплуатации, обеспечение всех основных режимов работы в энергосистемах потребителей (регулирование частоты в сети, бесперебойное энергоснабжение ответственных потребителей, рекуперация энергии, совместная работа с базовыми энергоисточниками, в т.ч. работающими на возобновляемых энергоресурсах). Так, например, такой важнейший показатель КНЭ, как скорость «подхвата» провалов и перерывов энергоснабжения (время включения в режим генерации электроэнергии и выхода на штатную мощность), составил менее 0,1 секунды, что подтвердило его высокие технические характеристики для эксплуатации в качестве высокоманевренной генерирующей мощности [46].

Приведенные данные показывают, что наилучшая ниша для применения КНЭ в системах с ВИЭ – сглаживания флуктуаций мощности при интеграции в сеть крупных ветровых систем. Возможная схема применения КНЭ в составе ветродизельной станции приведена на рис.39.

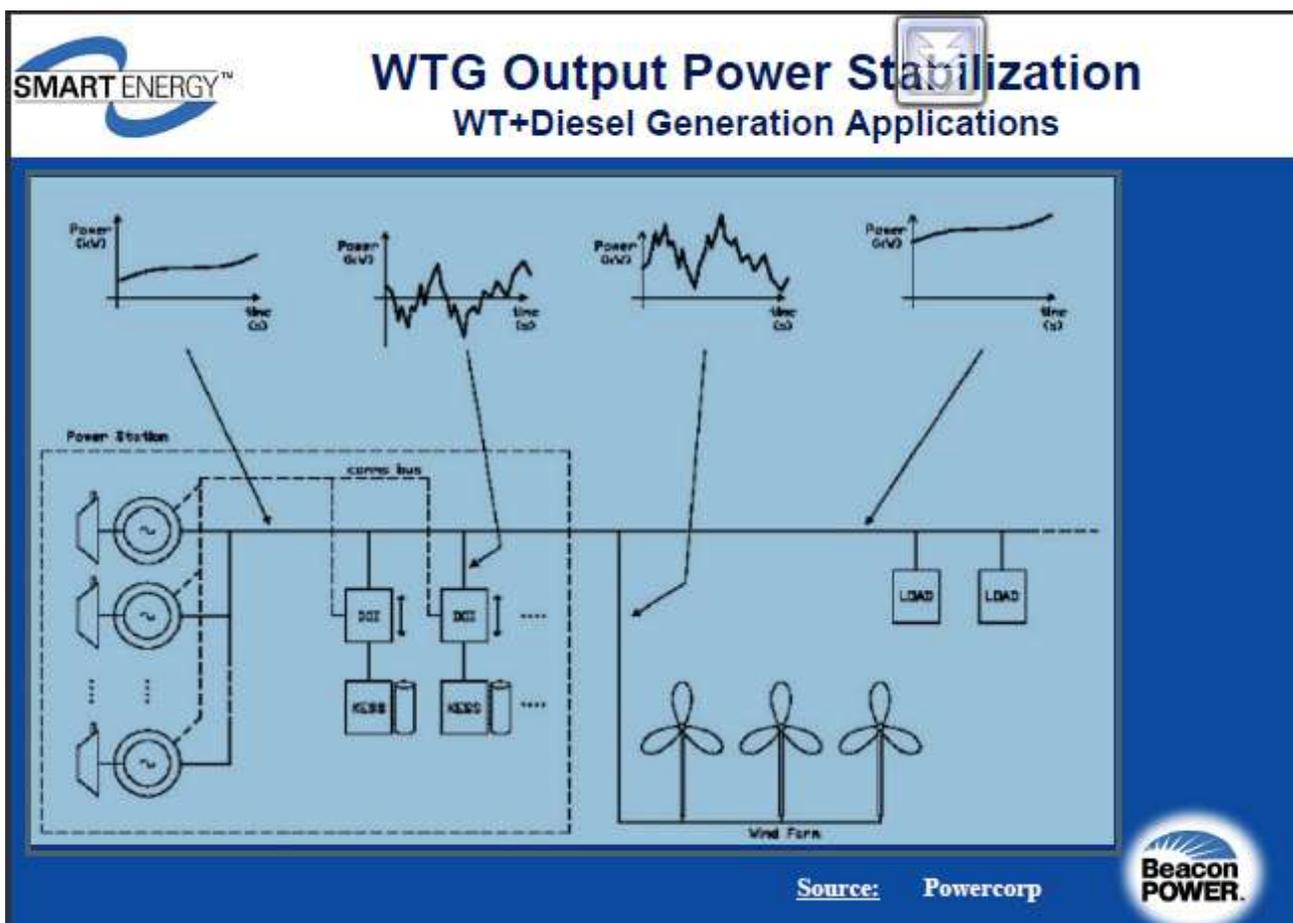


Рис.40. Возможная схема применения КНЭ в составе ветродизельной станции [Powercorp].

11. Особенности выбора накопителя для систем с ВИЭ.

Рассмотренные ранее типы накопителей и ниши их применения весьма разнообразны. Из чего следует вывод о том, что рекомендовать какую-либо аккумулирующую систему для всех типов энергоустановок на основе ВИЭ невозможно. Тем не менее, можно сформулировать некоторые требования и ограничения, облегчающие проектировщику выбор накопителя для своей системы. Так, например, если речь идет о необходимости регулирования энергетических потоков в системе, где их мощность исчисляется десятками и сотнями МВт, нет смысла применять дорогие и маломощные электрохимические накопители, если только речь не идет о распределении их между конечными потребителями мощностью 10-100 кВт и последующей согласованной работе под единой системой управления. Задача управления крупными энергетическими потоками мощного ветропарка, крупной приливной электростанции или территориального комплекса на основе ВИЭ в масштабах региона может быть решена за счет применения ГАЭС или НЭСВ, а в ряде случаев – водородного цикла с тепловым двигателем. Применение водородного цикла целесообразно в системах, для которых характерна большая энергоемкость при малой мощности и есть ограничения по объему и массе накопителя. В отсутствие последних имеет смысл применение проточных редокс-накопителей с целью повышения КПД системы и отказа от работы с взрывоопасными газами в сосудах под давлением. В нише малых энергоустановок с ВИЭ пока доминируют СКА, однако постоянное развитие ЛИА в направлении повышения безопасности и снижения цены, как за счет применения новых материалов, так и наращивания объемов производства вкупе с такими «врожденными» недостатками СКА как малая энергоемкость, низкая допустимая глубина разряда и малый ресурс в конечном итоге может привести к частичному вытеснению их ЛИА. Применение суперконденсаторов, маховиков и адиабатических НЭСВ целесообразно в системах с быстропротекающими процессами, причем ранжирование этих трех технологий в порядке убывания мощности следующее: НЭСВ, маховики, суперконденсаторы. Наконец, в сложных системах с различными требованиями могут быть применены гибридные накопители электрической энергии, включающие в себя комбинации различных технологий, объединенные единой системой преобразования и управления.

Источники:

1. Тугузова Т.Ф., Доклад на I Международном Конгрессе Energy Fresh 2009, Москва, 23-24 сентября 2009 г.;
2. J.P. Deane et al. / Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 1293–1302;
3. Jami Hossain, A case study of high wind penetration in the Tamil Nadu Electricity Utility, ENERGY POLICY August 1993, p. 868-874;

4. <http://www.skmost.ru/objects/gidro/zagorskaya/>;
5. <http://www.postroyu.ru/news/244>;
6. H. Lund, G. Salgi, The role of compressed air energy storage (CAES) in future sustainable energy systems / *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 1172–1179;
7. Greenblatt JB, Succar S, Denkenberger DC, Williams RH, Socolow RH. Baseload wind energy: modeling the competition between gas turbines and compressed air energy storage for supplemental generation. *Energy Policy* 2007;35:1474–92.;
8. Madlener R, Latz J. Economics of centralized and decentralized compressed air energy storage for enhanced grid integration of wind power. *Appl Energy* (2011), doi:10.1016/j.apenergy.2011.09.033;
9. Каменев Ю.Б. Оценка перспективности свинцово-кислотных аккумуляторов. Сборник научн. Трудов по свинцовым аккумуляторам ЗАО «Электротяга», С.-Пб, Химиздат, 2005, с. 13-62;
10. Bottling Electricity: Storage as a Strategic Tool for Managing Variability and Capacity Concerns in the Modern Grid, EAC Report December 2008, см. также: <http://www.oe.energy.gov/eac.htm>.;
11. P.C. Butler et al. *Journal of Power Sources* 78 (1999) 176–181;
12. <http://www.inverta.ru>;
13. Хрусталёв Д. А. Аккумуляторы. М: Изумруд, 2003;
14. <http://northernpower.com/wind-power-products/northern-power-arctic.php>;
15. David Linden, Thomas B. Reddy (ed). *Handbook Of Batteries 3rd Edition*. McGraw-Hill, New York, 2002 [ISBN 0-07-135978-8](https://doi.org/10.1002/9780471359788) chapter 35;
16. Rydh C.J., Sanden B.A. *Energy Conversion and Management* 46 (2005) 1957-1979.
17. "How to rebuild a Li-Ion battery pack". Electronics-lab.com. http://www.electronics-lab.com/articles/Li_Ion_reconstruct/. Retrieved 8 October 2009;
18. *The AES Corporation Summary of AltairNano Validation Testing, June 27, 2008*, http://www.b2i.cc/Document/546/KEMA_Report.pdf;
19. А.Рыкованов, Системы баланса литий-ионных батарей// *Силовая электроника*, 1 (2009), С. 52-55;
20. <http://www.ener1.com/?q=content/ener1-history>;
21. <http://www.msnbc.msn.com/id/29900981/>;
22. Taku Oshima, Masaharu Kajita, Akiyasu Okuno "Development of Sodium-Sulfur Batteries" *International Journal of Applied Ceramic Technology* Volume 1, Pages 269-276, 2004. doi:10.1111/j.1744-7402.2004.tb00179.;
23. <http://agmetalmminer.com/2009/05/18/ge-betting-sodium-sulfur-batteries-are-the-way-forward/>;
24. Коровин Н.В. Топливные элементы. М., Химия, 1998.;
25. <http://www.bytemag.ru/articles/detail.php?ID=14487>;
26. Андреев В.М., Забродский А.Г., Когновицкий С.О., Интегрированная энергоустановка с накопителем энергии на основе водородного цикла, *Международный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ №2 (46)*, 2007,99-105;
27. Malyshenko S. P., Gryaznov A. N., Filatov N. I.: «High-pressure H₂/O₂-steam generators and their possible applications», *Int. Journ. Hydrogen Energy*, V.29. P.589—596, 2004;
28. www.natureselectric.com;

29. Алюмоводородная энергетика. Под редакцией акад. РАН А.Е. Шейндлина. М, ОИВТ РАН, 2007 г;
30. **Европейский опыт утилизации сбросного энергопотенциала промышленных газов**, <http://www.cogeneration.com.ua/>;
31. Тарасенко А.Б., Школьников Е.И., Водородный цикл и другие способы буферного аккумулирования электроэнергии для энергоустановок на солнечных батареях: сравнительный технико-экономический анализ, Тезисы докладов Второй Международной конференции «Технологии хранения водорода», г. Москва, 28-29 октября 2009 г., стр. 43-44.
32. В.Б.Аваков и др., Академия Энергетики, № 4 (24), август 2008, стр. 28-33;
33. К.Г.Большаков и др., Альтернативная энергетика и экология, № 4 (24), 2005 г., стр. 52-57;
34. Petra de Boer, Jillis Raadshelders, Flow Batteries// KEMA Report, June 2007, <http://www.leonardo-energy.org>;
35. Ch. Fabjan, J. Garche, B. Harrer, L. Jorissen, C. Kolbeck, F.Philippi, G. Tomazic, F. Wagner, The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems// Electrochimica Acta 47 (2001) 825–831;
36. www.gefc.com;
37. Maria Skyllas-Kazacos, An Historical Overview of the Vanadium Redox Flow Battery Development at the University of New South Wales, Australia., <http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/vrb/>;
38. F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, Vanadium Redox Battery: Positive Half-Cell Electrolyte Studies, Journal of Power Sources (2008);
39. *Vanadium Redox Flow Batteries: An In-Depth Analysis*. EPRI, Palo Alto, CA: 2007. 1014836;
40. Martha Schreiber, Adam H. Whitehead, Martin Harrer, VANADIUM REDOX FLOW BATTERY IMPROVED TECHNOLOGY// ENVIETECH31.1. –1.2.2008 Wien;
41. http://www.hydro.com.au/documents/Energy/King_Island_Renewable_Energy_PK_2008.pdf;
42. Ю.М.Вольфович, Т.М.Сердюк, Электрохимическая энергетика, 2001, Т.1 №4., стр. 14-28;
43. К.К.Деньщиков, Оптимизация взаимодействия наноструктурированных углеродных материалов и электролитов на основе ионных жидкостей для повышения электроэнергетических характеристик суперконденсаторов, Труды Международного форума по нанотехнологиям, (Роснанофорум), Москва, 2008;
44. A. Burke, Ultracapacitor Technologies and Application in Hybrid and Electric Vechicles, Institute of Transportation Studies, University of California, Davis, 2009.;
45. Abhiman Hande, Todd Polk, William Walker, Dinesh Bhati, Indoor solar energy harvesting for sensor network router nodes//Microprocessors and Microsystems 31 (2007) 420–432;
46. Пресс-релиз компании «Русский сверхпроводник» от 23 июля 2010 г.