

Будниченко В.Б., Харламов С.А.

¹Національний транспортний університет, м. Київ, Україна

НОВЕ-ДОБРЕ ЗАБУТЕ СТАРЕ: ТЕХНОЛОГІЯ 137-РІЧНОЇ ДАВНОСТІ МОЖЕ ЗМІНИТИ РИНОК БАТАРЕЙ

У статті розглядається стародавня технологія акумуляторів, яка може стати майбутнім накопичення енергії. У статті зазначається актуальність застосування даної технології завдяки простоті, якості та привабливій дешевизні компонентів АКБ.

Звертається увага на той факт, що літій-іонні акумулятори вже багато років лідирують практично у всіх галузях. У статті порушується проблема того, що процес видобутку літію є надзвичайно руйнівним для навколишнього середовища. Зазначається, що ціна на літій постійно зростає.

Пропонується розглянути стару забуту технологію, яка може прийти на зміну літій-іонним батареям.

Ціллю дослідження є визначення характеристик різних типів батарей, які можуть бути застосовані для живлення електричних тягових установок колісних транспортних засобів.

У статті на основі проведеного аналізу пропонується вибір тягової батареї для використання в електротранспорті.

Важливо, що в статті розглянуті переваги і недоліки застосовності літій-іонних і цинк-бромних акумуляторів. Розглянуто також результати досліджень щодо впливу різних чинників на застосування літій-іонних та цинк-бромних батарей. Встановлено, що цинк-бромні батареї можуть бути більш енергоємні, ніж свинцево-кислотні, але набагато менш енергоємні, ніж літєві. Акцентовано увагу на потенційну можливість конкуренції цинк-бромних батарей з літій-іонними щодо їх ефективності в обидва кінці.

Отже, бромно-цинкові акумулятори дійсно мають певні переваги, але в найближчому майбутньому літій-іонні тягові акумулятори залишаться основним джерелом енергії для колісної техніки.

Очевидно, що дослідження економічної ефективності та продуктивності технології накопичення енергії для транспортних засобів з електричною тягою ще потребують подальших досліджень.

Стаття рекомендована для фахівців з електротранспорту та спеціалізованого машинобудування, які займаються проблемами екологічної безпеки транспорту, зокрема електромобілів.

Ключові слова: транспортний засіб, літій-іонні батареї, енергетична ємність, акумуляторні модулі, цинк-бромні батареї.

ВСТУП

За останні 30 років було досягнуто значного комерційного та академічного прогресу в галузі технологій літєвих батарей. Від ранніх ітерацій літій-металевих анодів до нинішніх комерційних літій-іонних батарей (LIB) історія літій-орієнтованої батареї сповнена проривів і кроків зворотного трасування.

Ранні роботи з LIB більше зосереджені на фізиці твердого тіла, тоді як ближче до кінця 20 століття

дослідники почали приділяти більше уваги морфологічним аспектам (покриття поверхні, пористість, розмір і форма) електродних матеріалів.

Літєві батареї сьогодні є джерелом живлення для ринку портативної електроніки і вважаються найперспективнішою системою живлення для стійкого електричного автомобільного транспорту через їх унікальний енергетичний вміст.

Літій-іонні акумулятори вже багато років лідирують практично у всіх галузях. Але сам процес видобутку літію є надзвичайно руйнівним для навколишнього середовища, вимагаючи близько 500 000 галонів води на кожен вироблений метричну тонну [1]. Незважаючи на це, літій-іонні акумулятори продовжують домінувати на ринку завдяки своїй низькій вартості та високій щільності енергії. Проте ціна на літій зростає.

У Китаї, одному з найбільших у світі виробників літію [2], вартість карбонату літію акумуляторного класу збільшилася більш ніж на 700% у період з початку 2021 року до лютого 2022 року [3]. Тому на зміну літій-іонних батареям може прийти стара забута технологія [4].

АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ ТА ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Потреба в появі акумуляторних батарей (АКБ) виникла із застосуванням в двигунах внутрішнього

згоряння (ДВЗ) електричної іскри ще в 1860 році, коли Ленуар створив двигун внутрішнього згоряння. Сам же акумуляторний ефект відкрив раніше в 1802 році Г. Ріттер. Початок винаходу акумуляторів поклав Луїджі Гальвані, потім розробкою акумулятора продовжували займатися А.

Вольт, французький фізик Готеро, У. Круікшанк, англійський хімік Данієлла, швед В. Юнгнер, французський вчений Гастон Планте, Камілл Фор.

У 2019 році лауреатами Нобелівської премії з хімії стали Джон Гуденаф, Стенлі Вітінгем та Акіра

Йосіно, які винайшли літій-іонні акумулятори [5].

Українські вчені також займалися вивченням енергетичної ємності тягових акумуляторних батарей, а саме: Подригало М.А «Энергетическая экономичность автомобиля и критерии ее оценки», Абрамов Д.В., Тарасов Ю.В., Ефимчук В.М., НТУ«ХП» «Автомобілебудування», Андрусенко С.І. «Математична модель енергетичної ємності тягової акумуляторної батареї», Будниченко В.Б., Подпіснєв В.С. Науково-технічний збірник «Вісник Національного транспортного університету», м. Київ, Демб'юцький В, М. «Дослідження енергетичних показників транспортних засобів з електричним приводом» Академія технічних наук України.

Для вирішення проблем щодо заборони використання автобусів з дизельними та бензиновими двигунами внутрішнього згорання на маршрутах громадського транспорту з 2036 року та подальшого забезпечення розвитку електромобілів, 24.02.2023 Верховна Рада України прийняла Закон № 8172 «Про деякі питання використання транспортних засобів, оснащених електричними двигунами та внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо подолання паливної залежності і розвитку електророзрядної інфраструктури та електричних транспортних засобів» [6].

ЦІЛІ ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Ціллю дослідження є визначення характеристик різних типів батарей, які можуть бути застосовані для живлення електричних тягових установок колісних транспортних засобів. Розглядалися наступні характеристики:

- терміни експлуатації;
- стійкість до високих температур;
- вплив на здоров'я людина та на оточуюче середовище;
- цикли заряду-розряду;
- безпекові можливості;
- економічність виробництва.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Літій-іонні батареї є чинним чемпіоном на арені хімічних батарей. Але їм на зміну може прийти стара забута технологія, що тепер отримала другий шанс. Йдеться про цинк-бромні батареї, що існують вже 137 років, технологію яких запатентував у далекому 1885 році житель Нью-Йорка К. С. Бредлі.

Отже, чому вони актуальні зараз? По-перше, неймовірна простота. По-друге, бром є природним антипіреном - приваблива якість при розгляді нестабільності деяких хімічних речовин літію. Навпаки, компоненти цинк-бромних батарей значно дешевші. Як відомо, більшість земного броду міститься у океанській воді [7].

Дві австралійські компанії, Gelion та Redflow, вийшли на пластину з цинк-бромними батареями, які обіцяють безпечніші, надійніші та міцніші конструкції. У 2022 році Redflow розпочала виробництво третього покоління своєї цинк-бромної проточної батареї ZBM3 у свого виробника в Таїланді [8].

Так що ж дає цинк-броду перевагу над іншими типами хімічних батарей? Основною перевагою проточних батарей (Endure) є їх глибина розряду. Можна розряджати проточні батареї, у тому числі вироблені Redflow, до нуля, не пошкоджуючи їх [9].

Проте деякі форми літій-іонних батарей мають внутрішнє обмеження на їхню ємність, тому що вони, як правило, погіршуються при розрядці до рівня нижче 20% [10].

RFB також мають вирішальні переваги перед літій-іонними в галузі безпеки. Літій-іонні батареї потребують ретельного управління, щоб уникнути збоїв, які можуть призвести до катастрофи. При неправильному поводженні, пошкодженні або перегріві вони схильні до теплового розгону, що може спричинити пожежі. Вони також відомі тим, що вибухають. Пожежі, викликані літій-іонними батареями, особливо небезпечні, тому що їх важко загасити і вони можуть навіть спалахнути повторно. Проточні батареї вирішують цю проблему, використовуючи негорючі елементи та електроліти на водній основі, а не органічні. Це значно знижує шанси на пожежу. Але просто, щоб підкреслити це, всі ці проблеми можуть і вирішуються за допомогою належного проектування та дизайну.

Ці результати не означають, що цинк-бром обробляється без шотландців з точки зору безпеки. Бром, як і раніше, становить небезпеку для здоров'я людини в електролітній формі через його канцерогенну природу.

Звичайно, цинк-бром може перевершити ванадій з погляду вартості та відносного впливу на довкілля. Але чи створює він неприємний запах у порівнянні з літій-іоном? Щоб було ясно, цинк-бромні батареї виразно не такі енергоємні. У мережному масштабі батареї Gelion мають щільність енергії 120 Втч/кг [11].

У випадку батареї потужністю 10 МВт, що зберігає енергію протягом чотирьох годин, літій-іонні батареї є найдешевшими при розгляді таких речей, як сам блок зберігання, який включає вартість акумуляторних модулів, стійок, стеків проточних батарей, електроліту і резервуарів. Їхні системи опалення, вентиляції та кондиціонування повітря та труб також дешевше. Тим не менш, і Gelion, і Redflow стверджують, що їхні цинк-бромні батареї не вимагають кондиціонування повітря в першу чергу менше, ніж у літій, саме тому, що їх батареї не вимагають систем кондиціонування повітря або пожежогасіння [12].

Що стосується вартості системної інтеграції, яка включає доставку та встановлення батарей, для літій та ванадія варіюються від 46 до 52 доларів США за кВт-год. Вартість цинк-бромної складає від 10 до 18 доларів США за кВт-год. На початку 2022 року Gelion підрахував, що модернізація установки свинцево-кислотних акумуляторів для виробництва 16 ГВтч їх батарей обійдеться приблизно в 1 мільйон доларів, в той час як будівництво нового літій-іонного акумулятора ємністю 1 ГВтч з нуля обійдеться у 130 мільйонів доларів. Цинк-бромні батареї служать довше, ніж літєві. Частково це пов'язано з їхньою довговічністю та глибиною розряду, як і у випадку з іншими проточними батареями. Це також має місце в контексті їх життєвого циклу. Літій-фосфатні батареї працюють приблизно 2400 циклів, а літій-нікелеві марганцево-кобальтові батареї тривають близько 1500 циклів. Навпаки, цинк-бромні проточні батареї працюють близько 4500 циклів, а цинк-бромні непоточні батареї - близько 5000 [13]. І Gelion, і Redflow також наголошують на міцності своїх батарей. Gelion називає Endure «терпимим до зловживань» і в одному тесті зумів зберегти його в робочому стані, навіть коли він «палив і обвуглювався» на конфорці, нагрітій до 700°C [14]. Обидва продукти можуть похвалитися однаковими рівнями стійкості до високих температур, причому верхня межа Endure становить 50°C, а ZBM3 – 45°C [15].

Як тільки цинк-бромні батареї досягають кінця свого терміну служби, їх легко переробляти, ніж літєві батареї. Оскільки цинк-бромний електроліт щільний, він часто переробляється нафтовою та газовою промисловістю. [16] І оскільки корпус Endure такий самий, як корпус свинцево-кислотної батареї, його можна переробляти таким же чином, але з додатковою перевагою того, що компанія називає більш «доброякісними» компонентами - не токсичним свинцем або корозійною сірчаною кислотою [16].

Цинк-бромні батареї не ідеальні. В цілому, вони стикаються з ризиком утворення дендриту цинку, який може загрозувати потрапити через сепаратор батареї [17].

В результаті цинк-бромні зазвичай вимагають підтримки у вигляді «смушкових циклів» для видалення накопичення цинку. Redflow стверджує, що повна розрядка його батарей видаляє цинк [18]. І відповіддю Геліона на дендрити є пориста мембрана, що розділяє цинк і бромід, яка, очевидно, пригнічує їх зростання.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

З точки зору вивчення вартості матеріалів, пов'язаних з ванадієвими, цинк-бромними та цільнозалізними батареями, хімічна вартість зберігання ванадія RFB становить близько 124,4 долара США/кВт-год. Це приблизно в 15 з половиною разів дорожче, ніж вартість цинк-бромної системи в 8 доларів за кВт-год. Цинк-бромні батареї виграли як найдешевші з \$153/кВт-год, що набагато нижче, ніж ванадій \$491/кВт-ч. [19].

Дослідження щодо вивчення впливу кожного типу батареї на здоров'я людини та навколишнє середовище, виявили ще одну проблему з VRFB: токсичність. Оксиди ванадію дуже токсичні, і в результаті виробництва VRFB пов'язане з більш високим потенціалом небезпеки здоров'ю людини в порівнянні з цинк-бромом. Ванадій також розчиняється в сірчаній кислоті, яка є корозійною та небезпечною як для людей, так і для навколишнього середовища. [20].

В результаті дослідження підтверджено, що батареї компанії Redflow «більш енергоємні, ніж свинцево-кислотні, але набагато менш енергоємні, ніж літій» [21]. Однак, коли справа доходить до ефективності в обидва кінці, цинк-бромні батареї можуть потенційно конкурувати з літій-іонними.

В дослідженні Міністерства енергетики США, опублікованому у вересні 2021 року, батарея Gelion Endure має RTE від 85 до 90%. Це можна порівняти з 82-90% RTE для літій-іонних батарей [22]. Це дослідження, в якому оцінювалася вартість і продуктивність технології зберігання енергії в мережі, також вказує на те, що капітальні витрати на цинк-бромні батареї можуть бути дешевшими, ніж літій-іонні або ванадієві.

В загалом, дослідження витрат вартості і продуктивності технології зберігання енергії для транспортних засобів, що мають тягову установку з електричним двигуном потребують подальших досліджень.

ВИСНОВОК

Отже, визначимо наступні переваги цинк-бромних батарей: По-перше, глибина розряду. На відміну від літій-іонних, їх можна постійно розряджати "в нуль", а ось літій-іонний не рекомендується розряджати менше 20% - акумулятор швидко почне деградувати. По-друге, безпека. Цинк-бромні батареї стійкіші до високих температур і не вибухають.

Для випуску таких батарей не доведеться повністю переробляти виробничу лінію. Їх можна випускати на тих же потужностях, що й звичані літій-іонні акумулятори або будь-які інші з невеликими коригуваннями. Цикл заряду-розряду також б'є всіх конкурентів. Якщо для літій-іонних батарей він становить у середньому 2500, то для цинк-бромних у 2 рази більше. Екологічність так само не порівняти з літій-іонними чи будь-якими іншими. Начинку цинк-бромних батарей можна легко утилізувати в нафтогазовій промисловості, а корпус батарейки порівняти за характеристиками зі свинцево-кислотними побратимами і утилізується схожим чином із приємним бонусом – у них немає сірчаної кислоти. Цинк-бромні акумулятори безпечніші, дешевші та екологічніші за літій-іонні.

Що стосується основних недоліків цинк-бромних акумуляторів - це великий розмір і середня щільність, у чому вони значно поступаються літій-іонним аналогам, тобто в найближчий час основним джерелом енергії для колісних транспортних засобів будуть залишатися тягові акумуляторні батареї літій іонної групи.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. <https://www.wired.co.uk//article/lithium-batteries-environment-impact>
2. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/3/lithium>
3. <https://www.protocol.com/bulletins/chinese-electric-vehicles>
4. <https://undecidedmf.com/137-year-old-battery-tech-may-be-the-future-of-energy-storage/#fnref-7725-26>
5. https://24tv.ua/tech/istoriya_stvorenniya_litii_ionnih_batarey_chim_troye_naukovtsiv_zasluzhili_no_belivsku_premiyu_z_himiyi_n1217263
6. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/157-2019-п#Text>
7. <https://www.sciencedirect.com/topics/nursing-and-health-professions/bromine>
8. <https://www.energy-storage.news/roundup-fluences-india-tech-centre-redflow-launches-gen3-flow-battery-zinc-backup-at-wyoming-data-centre/>
9. <https://rmi.org/insight/breakthrough-batteries/>
10. <https://www.metaltechnews.com/story/2020/05/27/tech-metals/vanadium-fuels-growing-demand-for-vrfbs/240.html>
11. <https://www.fapatents.com/news-insights/insights/life-after-lithium-ion/>
12. <https://www.theguardian.com/environment/2021/nov/25/real-beacon-battery-tech-company-lists-on-uk-market-in-first-for-university-of-sydney>
13. <https://gelion.com/stationary-storage/>
14. <https://createdigital.org.au/australian-developed-stationary-battery-safer-and-greener/>
15. <https://redflow.com/wp-content/uploads/2022/09/RDF1143-Redflow-ZBM3-A4-WEB.pdf>
16. <https://www.pnnl.gov/sites/default/files/media/file/ESGC%20Cost%20Performance%20Report%202022%20PNNL-33283.pdf>
17. <https://www.sandia.gov/ess-ssl/publications/SAND2013-2818C.pdf>
18. <https://www.youtube.com/watch?v=fQvhxDSaOvQ>
19. <https://www.energy.ca.gov/sites/>
20. <https://ec.europa.eu/research-and-innovation/en/horizon-magazine/salt-and-battery-smashing-limits-power-storage>
21. <https://www.youtube.com/watch?v=fQvhxDSaOvQ>

22. <https://www.bestmag.co.uk/zinc-bromides-transformative-role-in-the-future-of-stationary-energy-storage/>

REFERENCES

1. <https://www.wired.co.uk/article/lithium-batteries-environment-impact>
2. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/3/lithium>
3. <https://www.protocol.com/bulletins/chinese-electric-vehicles>
4. <https://undecidedmf.com/137-year-old-battery-tech-may-be-the-future-of-energy-storage/#fnref-7725-26>
5. https://24tv.ua/tech/istoriya_stvorenniya_litii_ionnih_batarey_chim_troye_naukovtsiv_zasluzhili_no_belivsku_premiyu_z_himiyi_n1217263
6. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/157-2019-п#Text>
7. <https://www.sciencedirect.com/topics/nursing-and-health-professions/bromine>
8. <https://www.energy-storage.news/roundup-fluences-india-tech-centre-redflow-launches-gen3-flow-battery-zinc-backup-at-wyoming-data-centre/>
9. <https://rmi.org/insight/breakthrough-batteries/>
10. <https://www.metaltechnews.com/story/2020/05/27/tech-metals/vanadium-fuels-growing-demand-for-vrfs/240.html>
11. <https://www.fapatents.com/news-insights/insights/life-after-lithium-ion/>
12. <https://www.theguardian.com/environment/2021/nov/25/real-beacon-battery-tech-company-lists-on-uk-market-in-first-for-university-of-sydney>
13. <https://gelion.com/stationary-storage/>
14. <https://createdigital.org.au/australian-developed-stationary-battery-safer-and-greener/>
15. <https://redflow.com/wp-content/uploads/2022/09/RDF1143-Redflow-ZBM3-A4-WEB.pdf>
16. <https://www.pnnl.gov/sites/default/files/media/file/ESGC%20Cost%20Performance%20Report%202022%20PNNL-33283.pdf>
17. <https://www.sandia.gov/ess-ssl/publications/SAND2013-2818C.pdf>
18. <https://www.youtube.com/watch?v=fQvhxDSaOvQ>
19. <https://www.energy.ca.gov/sites/>
20. <https://ec.europa.eu/research-and-innovation/en/horizon-magazine/salt-and-battery-smashing-limits-power-storage>
21. <https://www.youtube.com/watch?v=fQvhxDSaOvQ>
22. <https://www.bestmag.co.uk/zinc-bromides-transformative-role-in-the-future-of-stationary-energy-storage/>

Budnychenko V.B., Kharlamov S.F. The new is the well-forgotten old: a 137-year-ancient technology could change the battery market.

The paper examines ancient battery technology, which may become the future of energy storage. The article notes the relevance of using this technology due to the simplicity, quality and attractive cheapness of battery components.

Attention is drawn to the fact that lithium-ion batteries have been leading in almost all industries for many years.

The article raises the issue that the lithium mining process is extremely destructive to the environment. It is noted that the price of lithium is constantly increasing. It is proposed to consider an old forgotten technology that can replace lithium-ion batteries.

The purpose of the study is to determine the characteristics of different types of batteries that can be used to power electric traction units of wheeled vehicles.

Based on the analysis, the article proposes the choice of a traction battery for use in electric transport.

It is important that the article discusses the advantages and disadvantages of the applicability of lithium-ion and zinc-bromine batteries.

The results of research on the influence of various factors on the use of lithium-ion and zinc-bromine batteries are also considered. It has been found that zinc-bromine batteries can be more energy-intensive than lead-acid batteries, but much less energy-intensive than lithium batteries. Attention is focused on the potential competition of zinc-bromine batteries with lithium-ion batteries in terms of their efficiency at both ends.

So zinc bromine batteries do have some advantages, but lithium-ion traction batteries will remain the main power source for wheeled vehicles for the foreseeable future. It is clear that further studies are needed

to investigate the cost-effectiveness and performance of energy storage technology for vehicles with electric traction.

The article is recommended for specialists in electric transport and specialized mechanical engineering who deal with problems of environmental safety of transport, in particular electric vehicles.

Key words: vehicle, lithium-ion batteries, energy storage, battery modules, zinc-bromine batteries.

БУДНИЧЕНКО Валерій Борисович, кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технічної експлуатації автомобілів та автосервісу, Національний транспортний університет, e-mail: budnvb@i.ua, <https://orcid.org/0000-0002-1235-3781>

ХАРЛАМОВ Станіслав Анатолійович, аспірант, Національний транспортний університет, e-mail: stanyslav.kharlamov@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0005-2358-850>

Valerii BUDNYCHENKO PhD in Engineering, associate professor of the department of technical operation of cars and car service, National Transport University, e-mail: budnvb@i.ua, <https://orcid.org/0000-0002-1235-3781>

Stanyslav KHARLAMOV, postgraduate, National Transport University, e-mail: stanyslav.kharlamov@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0005-2358-850>

DOI 10.36910/automash.v2i21.1208