

Izazovi i dileme elektrohemijske konverzije i skladištenja energije

Aleksandar Dekanski

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

Izvod

Civilizacija se od kraja 20. veka suočava sa mnogim izazovima, od koji su neki od njih toliko ozbiljni da ugrožavaju i sam opstanak čovečanstva. Za neke se može reći da su novi, kao što je globalno zagrevanje, ali i oni koji su već duže prisutni poprimaju razmere koje nikada ranije nisu imali – zagađenje životne sredine, kisele kiše, oštećenje ozonskog omotača, sve veći jaz između razvijenih i nerazvijenih zemalja, terorizam, i kriza izbeglica kao posledica toga, ubrzano iscrpljivanje fosilnih goriva i time nagoveštaj svetske energetske krize... Svet postaje svestan da je rešavanje tih izazova od suštinskog značaja za njegov opstanak i, možda kasno, ali nadajmo se ne prekasno, hvata se u koštac sa njima. Ako bi pokušali da postavimo pitanje šta je najvažniji i najveći izazov, sigurno bi dobili mnogo različitih odgovora, ali jasno je da se ni jedan ne sme zapostaviti i da svaki mora biti savladan u dogledno vreme. Ipak, jedan od njih se izdvaja – energija. Razlog je vrlo jednostavan, bez energije ni jedan od problema sa kojima se suočavamo ne može biti rešen.

Ključne reči: fosilna goriva; akumulatori; baterije; galvanski gorivni spregovi; superkondenzatori; emisija CO₂; životna sredina.

Dostupno on-line na web adresi časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

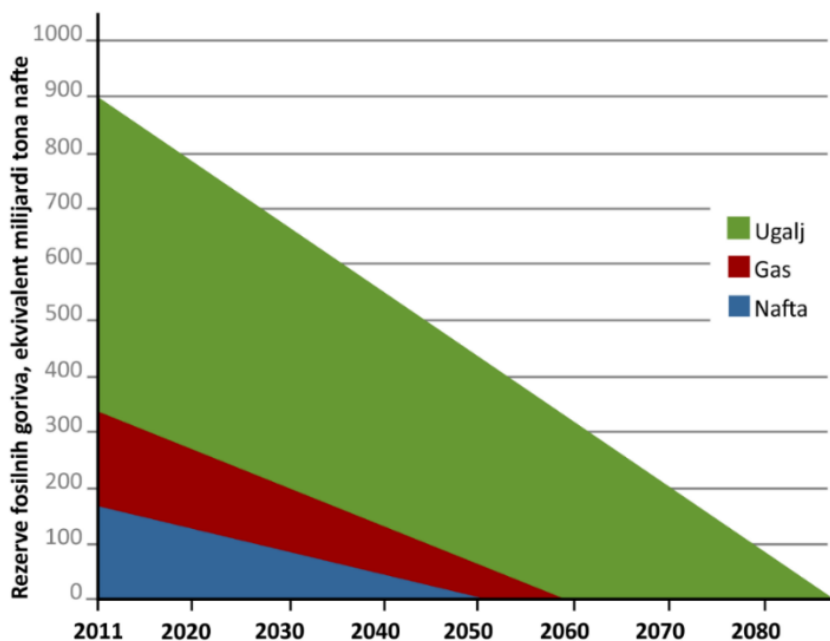
PISMO UREDNIKU

UDK: 621.351:165.412

Hem. Ind. 76 (1) 43-54 (2022)

1. UVOD

Sasvim je izvesno da će fosilna goriva, koja su trenutno najveći izvor energije, biti iscrpljena tokom života generacija koje se sada rađaju (Slika 1.), i da je neophodno razviti i unaprediti nove izvore energije koji će ih zameniti. Ali sasvim je jasno da ti novi izvori, sem što će nadomestiti fosilna goriva, moraju biti obnovljivi i bezbedni po životnu sredinu i planetu, ali i ekonomski isplativi i dovoljno jeftini [1-4].



Slika 1. Rezerve fosilnih goriva [5]
Fig. 1. Fossil fuel reserves [5]

Corresponding authors: Aleksandar Dekanski, Univerzitet u Beogradu, IHTM - Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, Beograd, Srbija
E-mail: dekansk@ihtm.bg.ac.rs

Paper received: 01 February 2022; Paper accepted: 10 February 2022; Paper published: 10 February 2022.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND220201002D>



Već dugi niz godina istraživači širom sveta razvijaju mnoge takve sisteme koji mogu zadovoljiti postavljene uslove, a mnogi od njih se već nalaze i u širokoj primeni. Pomenimo samo baterije i galvanske gorivne spregove (gorivne ćelije) električnih automobila, baterije za napajanje mobilnih uređaja, vetrenjače, solarne panele, korišćenje biomase i geotermalne energije... Međutim, nije energija iz svih ovakvih izvora na raspolaganju uvek kada je i potrebna, pa je pored izvora neophodno razvijati i sisteme za skladištenje energije.

2. PODELA SISTEMA ZA SKLADIŠTENJE ENERGIJE

Generalno, skladištenje energije je veoma teško i najčešće zahteva njeno pretvaranje u druge oblike energije koje je lakše skladištiti [6]. To je razlog što se poslednjih decenija intenzivno razvijaju novi materijali i intenzivno radi na razumevanju načina funkcioniranja kako postojećih tako i novorazvijenih materijala i procesa [7]. Podelu sistema za skladištenje energije moguće je izvršiti na osnovu različitih kriterijuma, ali najopštija je njihova klasifikacija na osnovu vrste energije koja se skladišti (Tabela 1).

Tabela 1. Klasifikacija sistema za skladištenje energije
Table 1. Classification of energy storage systems

Hemijski	Elektrohemijski	Električni	Mehanički	Termički
<ul style="list-style-type: none"> • Biogoriva • Sintetički prirodni gas • Vodonik • Termohemijsko skladištenje 	<ul style="list-style-type: none"> • Primarni izvori • Sekundarni izvori <ul style="list-style-type: none"> ○ akumulatori ○ superkondenzatori • Hibridni izvori <ul style="list-style-type: none"> ○ Gorivni galvanski spregovi ○ Protočni redoks akumulatori ○ Metal-vazduh elementi 	<ul style="list-style-type: none"> • Kondenzatori • Superprovodni magneti 	<ul style="list-style-type: none"> • Inercioni akumulatori (engl. <i>Fly wheel energy storage</i>) • Reverzibilne hidroelektrane • Rezervoari komprimovanog vazduha 	<ul style="list-style-type: none"> • Senzibilna toplota • Latentna toplota • Sorpcioni sistemi (adsorpcija ili apsorpcija)

Od svih nabrojanih sistema, poslednjih decenija razvoj elektrohemijskih sistema je tema sve većeg broja istraživanja, a njihov razvoj i unapređenje osobina su veoma intenzivni [1,8,9]. Razlozi za to su mnogobrojni: najjednostavniji su, najzastupljeniji, a često i jedini mogući izvor napajanja mobilnih uređaja svih vrsta; mogu napajati uređaje i aparate sa najrazličitijim zahtevima snage i energije, od pejsmejkera do automobila i kamiona; najveći deo njih su obnovljivi izvori energije, i praktično ne narušavaju životnu sredinu... Elektrohemijski sistemi za skladištenje su često istovremeno i sistemi za konverziju energije, pa se njihovi kvaliteti i primenljivost najčešće i analiziraju kao osobine sistema za konverziju i skladištenje energije. Ipak, pre detaljnijeg prikaza karakteristika ovih sistema i razmatranja izazova i dilema koji stoje pred njima, kratak opis ostalih sistema za skladištenje energije.

Hemijski sistemi za skladištenje energije zasnovani su na pretvaranju drugih vidova energije u hemijsku – sintezom hemijskih goriva, supstanci sa velikom specifičnom energijom. Vodonik je čisto, energetske kvalitetno (toplotna moć $\sim 142 \text{ MJ kg}^{-1}$) i za životnu sredinu bezbedno gorivo koje se može dobiti na mnogo načina (elektroliza, termoliza, konverzija fosilnih goriva, gasifikacija biomase itd.) [10]. Može se praktično neograničeno dugo čuvati u posudama pod pritiskom. Sintetički prirodni gas se dobija razgradnjom organskih materija, uz gasifikaciju praćenu kondicioniranjem gasa, do supstance slične prirodnom gasu [11]. Ovakvim postupcima se vrši gasifikacija uglja, pogotovo onog koji je niske kalorične vrednosti i čije sagorevanje je pogubno po životnu sredinu. Gorivo se može dobiti i iz biomase (bilo koja organska supstanca koja potiče od biljaka ili životinja – poljoprivreda, šumarstvo, deponije komunalnog smeća i sl.), njenom konverzijom u biogoriva različitim postupcima [12]. Najčešće se biomasa konvertuje u biodizel i alkohol, koji se koriste kao zamena ili dopuna klasičnim fosilnim gorivima. Biomasu je moguće i gasifikovati, odnosno pretvoriti u sintetički prirodni gas [13]. Termohemijsko skladištenje energije se zasniva na reverzibilnoj reakciji, u kojoj jedan materijal apsorbuje toplotnu energiju da bi se hemijski pretvorio u dve komponente. Obrnutom reakcijom, ove komponente se ponovo kombinuju oslobađajući energiju [14].

Električni sistemi energiju skladište ili direktnim skladištenjem električne energije na površinama metalizovanih plastičnih folija ili metalnih elektroda - kondenzatori; ili u magnetnom polju nastalom protokom direktne struje u superprovodnom klemu koji se drži ispod svoje superprovodljive kritične temperature – superprovodni magnetni

sistemi (engl. *superconducting magnetic energy storage systems* - SMES) [15]. Pošto je gustina energije kondenzatora veoma mala, oni su u stanju da isporuče ili prihvate velike struje, ali samo u vrlo kratkiom vremenu. SMES sistemi isporučuju uskladištenu energiju razelektrisanjem kalema.

Mehanički sistemi za skladištenje energije zasnivaju se na sledećim principima: primenom gasa pod pritiskom, nategnute opruge i kinetičke i/ili potencijalne energije. Dok su ireverzibilne hidroelektre, i kompresija gasa dobro i već dugo poznati sistemi, savremeni inercioni sistemi su zasnovani na masivnim rotirajućim cilindrima oslonjenim na stator pomoću magnetno levitiranih ležajeva. Zamajac mehanički skladišti energiju kao kinetičku energiju mase rotora koji se okreće veoma velikim brzinama [16]. Koriste se skoro isključivo u električnim lokomotivama kako bi se garantovalo kretanje duž neelektrifikovanih delova pruge, ali i za skladištenje povratne energije električnih lokomotiva prilikom kočenja. Najkorisnija prednost mehaničkog skladištenja energije je da oni mogu lako da isporuče energiju kad je to potrebno za mehaničke radove [1].

Termički sistemi skladište toplotu ili hladnoću u različitim medijumima, pod različitim uslovima temperature, mesta ili snage [17]. Primenljivi su u industrijske i stambene svrhe (grejanje ili hlađenje prostora, procesno grejanje i hlađenje, proizvodnja tople vode ili proizvodnja električne energije). Skladištenje toplote se može klasifikovati u tri različite kategorije: senzibilna toplota [18], latentna toplota, apsorpcioni i adsorpcioni sistemi [17].

3. ELEKTROHEMIJSKI SISTEMI ZA KONVERZIJU I SKLADIŠTENJE ENERGIJE

Kako i samo njihovo ime govori, elektrohemijiski sistemi bi se podjednako tačno mogli svrstati i u hemijske ili električne sisteme za (konverziju) i skladištenje energije, ili podeliti između ove dve kategorije. Međutim, njihove specifičnosti, osobine, fleksibilnost i rasprostranjenost primene sasvim opravdavaju to što su svrstani u posebnu kategoriju. Osnovna podela elektrohemijiskih sistema je na primarne, sekundarne i hibridne izvore energije (električne struje). Iako skoro svi ovi sistemi suštinski skladište energiju, uobičajeni je termin izvor, jer njihova primena skoro uvek podrazumeva napajanje nekog električnog uređaja, bilo direktnom isporukom uskladištene električne energije, bilo isporukom električne energije nastale direktnom konverzijom (interno ili eksterno) uskladištene hemijske energije.

Pod primarnim sistemima podrazumevaju se izvori koji hemijsku energiju ireverzibilno pretvaraju u električnu i nakon upotrebe bi ih trebalo reciklirati. U svakodnevnom životu najčešće se nazivaju nepunjive baterije¹, a najpoznatiji predstavnici ove grupe izvora su cink-mangan, litijum-mangan i cink-srebro elementi.

3. 1. Akumulatori

Akumulatori sa superkondanzatorima čine sekundarne izvore električne energije. Oni imaju mogućnost da, manje ili više reverzibilno, pretvaraju hemijsku energiju u električnu – proces pražnjenja (pri upotrebi akumulatora) i obrnuto, električnu u hemijsku - proces punjenja. Danas se koriste četiri osnovna tipa akumulatora: olovni, akumulatori na bazi nikla, litijum jonski i litijum polimerni.

Olovni akumulatori su najranije razvijeni sekundarni izvori [19], ali su zbog svoje jednostavne konstrukcije, niske cene i velike snage i dalje u veoma širokoj upotrebi. Iako je princip rada nepromenjen još od otkrića, nova tehnička rešenja omogućila su da je njihovo korišćenje ekonomičnije, jednostavnije i sigurnije [20].

Korišćenje **nikal akumulatora** (nikal-kadmijum, nikal-gvožđe i nikal-metal-hidrid) je u stalnom opadanju i oni praktično nestaju iz upotrebe. Nikal-kadmijum akumulatori su skoro potpuno nestali, pre svega zbog toksičnosti kadmijuma, a i ostali akumulatori na bazi nikla se sve manje koriste zbog visoke cene i malog specifičnog kapaciteta i snage u odnosu na baterije na bazi litijuma.

Litijumski akumulatori su, od kada su razvijeni, a zahvaljujući stalnim unapređenjima, kako u konstrukciji tako i u karakteristikama, postali najdominantniji oblik mobilnog izvora električne energije. Princip rada ovih akumulatora zasniva se na interkalaciji - deinterkalaciji jona litijuma u elektroodnim materijalima. Kod *litijum - jon akumulatora*, zbog reagovanja litijuma sa vazduhom i vodom (čak i u tragovima) ne mogu se koristiti vodeni rastvori kao elektroliti, pa su se koristili tečni aprotionski rastvarači, uz dodatak elektroprovodnih soli, na primer onih na bazi LiClO₄ ili LiPF₆. Sa druge

¹Termin baterija za ove izvore je suštinski pogrešan, jer baterija podrazumeva sklop od više elemenata povezanih u jedan izvor struje. Tako je ono što se zove baterija od 1,5 V ustvari jedan element (ćelija), ali primerni izvor od 9 V zaista jeste baterija, jer se sastoji od 6 na red vezanih ćelija od 1,5 V.

strane, anodni materijal (najčešće grafitni), kada je interkaliran sa litijumom, u reakcijama sa elektrolitom formira pasivni sloj koji vremenom smanjuje kapacitet akumulatora. Sledeća generacija, tzv. *litijum - polimer akumulatori*, poseduje polimerni elektrolit (najčešće u obliku gela na bazi polietilen-oksida, uz dodatak LiPF_6), koji je istovremeno i separator. Tako se značajno smanjuje formiranje pasivnog sloja na grafitnoj anodi, ali to i poskupljuje ovakve sisteme [21].

3. 2. Superkondenzatori

Ovi izvori električne energije nadoknađuju dve bitne mane akumulatora: relativno malu snagu (maksimalno do 200 W kg^{-1}) i dugo vreme punjenja (najmanje nekoliko časova). Međutim, za razliku od akumulatora, superkondenzatori, čija se specifična snaga kreće od jednog do nekoliko desetina kW kg^{-1} , i mogu isporučiti svu energiju za vrlo kratko vreme (reda veličine sekunde), imaju relativno malu specifičnu energiju (5-20 Wh kg^{-1}), te je njihova upotreba ograničena samo kada je neophodna velika snaga u kratkom vremenu (npr. nivelisanje snage električnih uređaja i električnih automobila).

Osnovni princip rada klasičnih superkondenzatora je isti kao i kod klasičnih kondenzatora, s tim da materijali elektroda imaju veoma razvijenu površinu, te tako mogu da akumuliraju mnogo veće količine naelektrisanja [22]. Kako je u pitanju samo elektrostatičko privlačenje, brzine punjenja i pražnjenja su veoma velika, uz mogućnost isporučivanja velike jačine struje. Kako nema razmene elektrona kao kod klasičnih elektrohemijskih reakcija, elektrode nisu izložene nikakvim promenama, pa broj ciklusa punjenja i pražnjenja, bez uticaja na osobine akumulatora, može biti veći i od sto hiljada (kod akumulatora on je manji od 1000 ciklusa) [22,23].

Razvoj različitih materijala, pogotovo od sredine 20. veka i pronalaska elektrohemijskih dvojnosplojnih superkondenzatora čiju osnovu čine ugljeni materijali, doveo je do toga da danas postoje čitav niz superkondenzatora različitih osobina [24]. Posebno treba izdvojiti pseudokapacitivne superkondenzatore, koji koriste neke okside metala ili provodne polimere koji pored akumulacije naelektrisanja na površini, deo energije akumuliraju i isporučuju procesima Faradejske prirode, razmenjuju elektrone kroz niz diskretnih stanja, elektrohemijskom reakcijom. Ovi akumulatori imaju veći sadržaj energije, oko 15 do 20 Wh kg^{-1} , ali manji sadržaj snage, reda kW kg^{-1} i znatno manji broj mogućih ciklusa punjenje-pražnjenje, do nekoliko hiljada [22].

Kako bi se prevazišle mane i iskoristile prednosti akumulatora i superkondenzatora, poslednjih godina razvijaju se hibridni superkondenzatori, koji mogu biti simetrični ili asimetrični kompozitni hibridi ili akumulatorski hibridi, koji kombinuju jednu superkapacitivnu elektrodu i jednu akumulatorsku elektrodu [22].

3. 3. Hibridni sistemi

Za razliku od do sada opisanih elektrohemijskih sistema, hibridni elektrohemijski sistemi podrazumevaju da je bar jedna od aktivnih komponenti akumulirana van kućišta izvora. U hibridne sisteme ubrajaju se protočni redoks akumulatori [25], gorivni galvanski spregovi [26] i metal-vazduh akumulatori [27].

Funkcionisanje protočnih redoks akumulatora zasnovano je na elektrohemijskim ćelijama kroz koje cirkuliše elektrolit koji dospeva iz nezavisnog rezervoara. Pri punjenju aktivna supstanca iz rastvora se na negativnoj elektrodi redukuje, a na pozitivnoj oksiduje, a pri pražnjenju se odigravaju suprotni procesi. Snaga i energija ovih sistema su nezavisni jedno od drugog, jer zavise od broja i veličine ćelija, odnosno kapaciteta spoljašnjih rezervoara. Kako su ovi sistemi velikih dimenzija, a mogu koristiti bilo koji konvertor energije, najčešće se koriste za akumulaciju električne energije iz fotonaponskih pretvarača (sunčanih panela), na teško pristupačnim mestima daleko od druge vrste izvora električne energije.

Galvanski gorivni spregovi konvertuju potencijalnu hemijsku energiju goriva, najčešće vodonika (ali i metanola, etana, etanola, biogasa...) u električnu energiju uz veliko iskorišćenje. Ukupna elektrohemijska reakcija sagorevanja goriva u prisustvu kiseonika, zbog prostorne razdvojenosti, rezultuje usmerenim protokom naelektrisanja kroz spoljašnje električno kolo (potrošača), dok se u samoj ćeliji balans uspostavlja kretanjem jona kroz elektrolit. Poslednjih godina, istraživanja su usmerena na razvoj spregova zasnovanih na anodnoj oksidaciji zagađujućih otpadnih organskih materija primenom poluprovodnika u foto-elektrohemijskim gorivnim spregovima i biogorivnim ćelijama uz primenu bakterija i enzima [26-28], ali i spregova koji mogu koristiti više vrsta goriva [29]. Matematičkim modelovanjem pokušava se doći do optimalnijih konstrukcija i geometrijskih oblika, koji bi poboljšali karakteristike gorivnih spregova [30].

Metal-vazduh elektrohemijski izvori su danas uglavnom hibridni primarni elementi zasnovani na anodnoj reakciji rastvaranja elektronegativnih metala - cinka, aluminijuma, magnezijuma, kalijuma ili litijuma [27]. No praktičnu primenu imaju samo oni na bazi cinka, dok se najviše pažnje u istraživanjima usmerava na one na bazi litijuma. Izvori na bazi aluminijuma i magnezijuma imaju ograničenu primenljivost, tamo gde je moguće uranjanje elektroda u rastvor neposredno pre korišćenja, a sve zbog korozione nestabilnosti ovih metala. Pronalaskom keramičkih membrana na bazi litijuma i natrijuma – LISICON [31] i NaSICON [32] (SICON od engl. *SuperIonicCONductor*) otvaraju se nove mogućnosti u razvoju metal - vazduh hibridnih sistema

3. 4. Izazovi i dileme

Iako elektrohemijski sistemi za konverziju i skladištenje energije na prvi pogled imaju izvrsne osobine, kako sa stanovišta održivosti, obnovljivosti i ne ugrožavanja životne sredine, tako i funkcionalnosti i mogućnosti primene u najrazličitijim oblastima, posebno u mobilnim uređajima, pred njima su mnogobrojni izazovi i sve značajnije dileme.

Izazovi su ponajpre vezani za dalje unapređenje i razvoj, posebno onih sistema koji trenutno, i pored očiglednih prednosti, još uvek nemaju široku upotrebu, bilo zbog svoje cene, ili ograničenosti kapaciteta i specifične snage i/ili specifične energije, da bi se mogli šire koristiti. Na primer električna vozila su i dalje preskupa, domet im je ograničen na par stotina kilometara, a ponovno punjenje baterija zahteva minimum nekoliko sati pauze na putu; efikasnost gorivnih galvanskih spregova je i dalje nedovoljna, rezervoari goriva su ograničenih kapaciteta, a tehnologija je i dalje veoma skupa za široku upotrebu... To je razlog što su istraživanja vezana za ove sisteme sve intenzivnija i mnogobrojnija [21-23,28-28,31-42]. Ona su najčešće multidisciplinarna, bilo da su fundamentalna (koja će razviti nove materijale za unapređenje postojećih i poznatih sistema, ili razviti nove sisteme zasnovane na već stečenim znanjima), ili da su primenjena (koja treba da pojednostave uređaje, ali i povećaju njihovu efikasnost i smanje njihovu cenu).

Odlična ilustracija svih tih izazova je monografija koja detaljno razmatra elektrohemijske sisteme za konverziju i skladištenje energije sa stanovišta buduće održivosti [43]. Između ostalih ona razmatra aktuelne izazove fotoelektrohemijske redukcije CO₂ i oksidacije CO, hibridne polimerne nanokompozite kao potencijalne materijale sa ovakve sisteme, dizajn i nova tehnološka rešenja fleksibilnih mikrosuperkondenzatora, katalizatore za reakciju oksidacije vodonika u procesima skladištenja i konverzije energije, modelovanje materijala i elektrolita litijum-jonskih baterija, nove materijale i procese za oksidaciju metanola i mravlje kiseline u gorivnim spregovima itd. Poslednjih godina posebna pažnja se posvećuje i zameni litijum-jonskih baterija izvorima zasnovanim na drugim metalima, pre svega aluminijumu i magnezijumu [32,34].

Razlozi za to su vrlo jasni – količina raspoloživog litijuma na planeti zemlji je premala da bi zadovoljila sve buduće potrebe za ovakvim izvorima energija, a njegova eksploatacija je skupa, pogotovo ako se uzme u obzir neophodnost da ne ostavlja posledice na životnu sredinu. Upravo proteklih meseci smo svedoci protesta i napora u našoj zemlji da se spreči eksploatacija litijuma u dolini Jadra. Sa stanovišta potencijalne ugroženosti životne sredine i moguće devastacije prirode takvi napori su potpuno razumljivi i opravdani, ali autor ovih redova ostaje u nedoumici da li su pravilno usmereni, i da li je cilj koji žele da postignu najispravniji. Svaki zahtev da se stavi moratorijum na eksploataciju bilo koje sirovine, pa tako i litijuma, koja je neophodna za razvoj tehnologija i/ili proizvodnju bilo kog sistema ili uređaja koji omogućava, ili će omogućiti, razvoj i lakši život, sam po sebi je besmislen. Svaki takav zahtev, ako je već neophodan u nekom trenutku, mora biti ograničen uslovima da takva eksploatacija ne ugrožava životnu sredinu i uništava prirodu, primenom svih tehnologija i resursa kojima sadašnji trenutak raspolaže, ili da se takva eksploatacija odloži do trenutka kada budu razvijene takve tehnologije koji će obezbediti čiste i za životnu sredinu neškodljive postupke, pod ekonomsko prihvatljivim uslovima. Zato apsolutni moratorijum na eksploataciju litijuma, ali i svake druge sirovine, ne sme i ne može biti predmet nijednog zahteva.

Ovo je samo jedna od dilema pred kojima sa nalaze elektrohemijski sistemi za konverziju i skladištenje energije. Kako je već rečeno, ovi sistemi deluju kao idealni sa stanovišta održivosti i očuvanja životne sredine: baterija ili superkondenzator koji se napuni i pokreće mobilni telefon, automobil ili kakav drugi uređaj ne izbacuje gasove u atmosferu i može se ponovo napuniti, a lako se reciklira; većina galvanskih gorivnih spregova sagorevanjem goriva (vodonika) emituje samo vodenu paru, akumulatori metal vazduh koriste samo obnovljive materijale i ne zagađuju

vazduh... Međutim, većina energije koju oni skladište ili konvertuju i dalje se najvećim delom proizvodi sagorevanjem fosilnih ili nuklearnih goriva. I pored velikih napora i očiglednog napretka u razvijanju i koršćenju obnovljivih izvora, sve veće potrebe za energijom uslovile su da je smanjenje korišćenja fosilnih goriva mnogo manje nego što je to željeno i potrebno, kako sa stanovišta smanjenja emisije gasova staklene bašte, tako i nalaženja rešenja za zamenu goriva koje ima ograničene resurse. Zbog toga je za budućnost elektrohemijjskih sistema podjednako važno da njihov razvoj nije usmeren samo na unapređenje njihovih karakteristika i njihove ekonomičnosti, već i da budu prilagođeni lakom i efikasnom korišćenju obnovljivih izvora primerne energije. Na slici 2 prikazana je šema idealne proizvodnje, konverzije i skladištenja energije pomoću elektrohemijjskih sistema.

Koliko su obnovljivi izvori primarne energije ekonomičniji i po životnu sredinu prihvatljiviji od konvencionalnih očito je iz podataka prikazanih u Tabeli 2 [45-47]. Oni proizvode energiju i po značajno manjoj ceni i uz minimalno emitovanje ugljendioksida

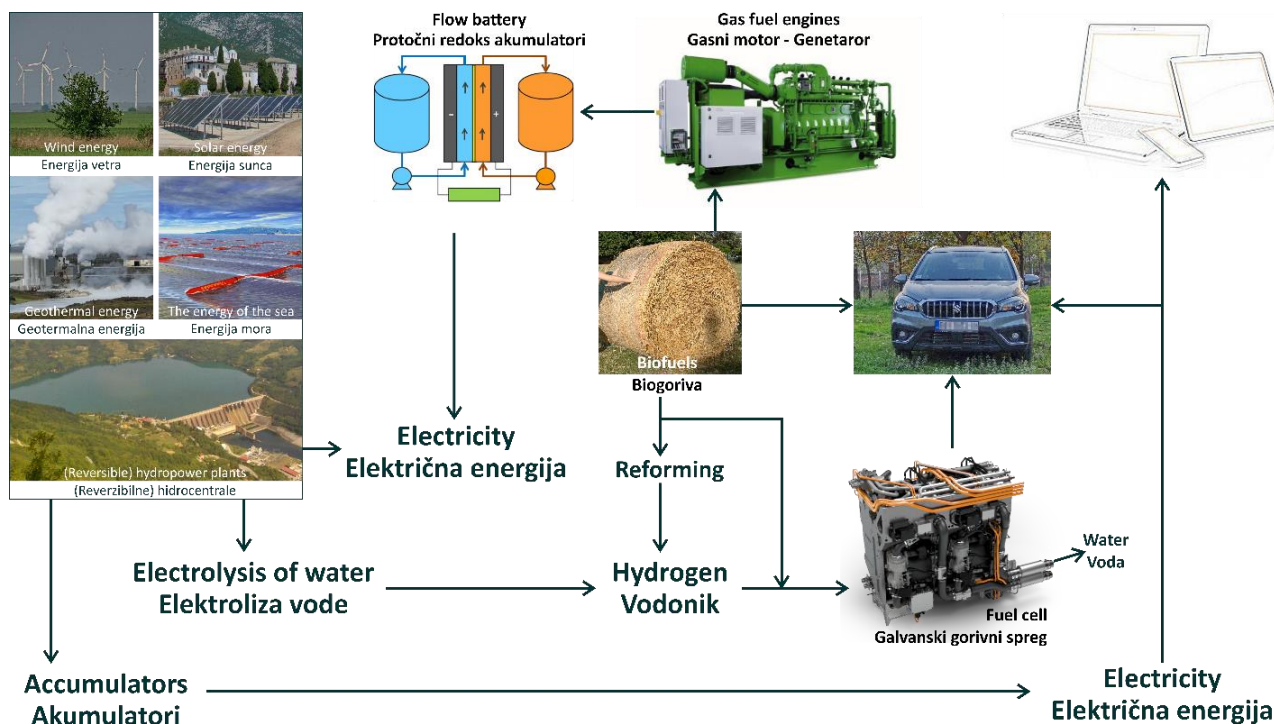
Tabela 2. Cena energije i emisija CO₂ u zavisnosti od načina proizvodnje

	Ugalj	Prirodni gas	Nuklearna energija	Energija sunca	Vetroparkovi	Hidrocentrale
Cena, \$ kWh ⁻¹	0.16	0.11	0.14-0.19	0.02-0.06	0.04-0.10 ^a	0.05
Emisija* CO ₂ , g kWh ⁻¹	1,034 ^b	443	117	33	7-9	4

*uzeta je u obzir emisija svih štetnih gasova, izražena kroz ekvivalent emisije CO₂

^a0.04-0.05 \$ na vetrovitim, 0.06-0.08 \$ na manje vetrovitim lokacijama, oko 0.10 \$ za vetroparkove u moru, zbog cene izgradnje.

^bza lignit, 864 g g kWh⁻¹ za mrki ugalj i antracit



Slika 2. Održivo i za životnu sredinu optimalno korišćenje elektrohemijjskih sistema za konverziju i skladištenje energije

Figure 2. Sustainable and environmentally optimal use of electrochemical systems for energy conversion and storage

Treba imati u vidu i relativno visoke troškove i veliku potrošnju energije za izgradnju postrojenja za dobijanje obnovljivih oblika energije. Smatra se, na primer, da svaki vetrogenerator treba da radi 3-11 meseci (zavisno od lokacije i veličine) kako bi proizveo onoliko energije koliko je potrebno za njegovu izgradnju [48]. Poseban problem predstavlja odlaganje i moguće recikliranje ovih postrojenja nakon kraja njihovog životnog veka. Solarni paneli se većim delom mogu uspešno reciklirati, posebno stakleni deo (koji čini oko 75 % svakog panela), ali postoje i delovi panela kao što su metali, čije recikliranje je i teško i skupo, jer je njihova količina u panelima mala. Predviđa se da će do 2030. godine samo u Americi biti potrebno više od 450 miliona dolara za recikliranje i odlaganje solarnih panela, što je suma dovoljna da se

proizvede oko 40 miliona novih panela [47]. Kada su vetrogeneratori u pitanju, njihov dugačak životni vek, i do 40 godina, čini da je trenutno taj problem minimalan, jer je broj onih koje je potrebo ukloniti mali, ali kako im se od početka ovog milenijuma broj geometrijski povećava, problem njihovog recikliranja postaje sve aktuelniji. Do 2050. godine oko 50,000 vetrogeneratora će morati biti ugašeno i zamenjeno novim, što će svakako zahtevati dodatna ulaganja i nalaženje novih rešenja za njihovo odlaganje i/ili recikliranje [48].

Konačno, ali ne najmanje važno, treba imati u vidu direktan uticaj postrojenja za dobijanje obnovljivih vidova energije na živi svet. Vetroparkovi su često opasnost za ptice, posebno ako se nađu na rutama njihovih migracija. Zato su neki od njih uveli stalni nadzor okoline kamerama, pa se u slučaju približavanja velikih jata ptica rad obustavlja. Uređaji koji koriste energiju mora (talasa, vodenih struja ili plime i oseke) mogu stvoriti veštačke ekološke sisteme koji mogu narušiti prirodne lance ishrane, njihova svetlost može privući, biti i uzrok povreda pa i smrti ptica, riba i drugih stanovnika mora, a elektromagnetni talasi mogu poremetiti orijentaciju i ishranu mnogih morskih vrsta [49]. Zbog ogromnih površina koje zauzimaju solarne elektrane, one mogu drastično izmeniti zemljište i staništa za mnoge životinjske i biljne vrste, ali i poremetiti režime prirodnih voda, posebno ako su u pitanju solarne termoelektrane koje zahtevaju ogromne količine vode za hlađenje [50]. Sa stanovišta održivosti i uticaja na životnu sredinu geotermalne elektrane su najoptimalnije, ali njihova izgradnja je ograničena na relativno mali broj lokacija na kojima postoje preduslovi za njihovu izgradnju.

4. ZAKLJUČAK

Savremeni elektrohemijski sistemi za konverziju i skladištenje energije omogućili su razvoj i masovno korišćenje prenosivih uređaja, sve veću upotrebu električnih vozila i omogućili da se energijom lako i ekonomično mogu snabdevati potrošači udaljeni od konvencionalnih izvora ili mreža za prenos energije. Omogućili su i razvoj čitavog niza uređaja koji bez njih skoro da ne bi bili mogući, kao što su na primer pametni telefoni, dronovi, električna invalidska kolica ili sistemi za nadzor i na najudaljenijim lokacijama i mnogi drugi. Uz to, oni su skoro neškodljivi za životnu sredinu. Iako su na prvi pogled skoro idealni sa stanovišta održivosti, čitav niz izazova i dilema stoji pred njihovim daljim razvojem. Pored toga što treba da postanu ekonomičniji, da se unaprede njihovi kapaciteti i specifična snaga i/ili specifična energije, neophodno je unaprediti njihove mogućnosti da jednostavno i efikasno koriste obnovljive izvore primarne energije, ali i omogućiti da ti izvori budu prilagođeni i kompatibilni sa zahtevima elektrohemijskih sistema za konverziju i skladištenje energije. Neophodno je takođe unapređivati postojeće i razvijati nove materijale i postupke bezbedne po životnu sredinu, kako u proizvodnji, tako i u eksploataciji, ali i odlaganju i recikliranju nakon isteka njihovog životnog veka. Isto tako, potrebno je kritički razmotriti da li neki od sistema, kao na primer galvanski gorivi spregovi, i kada (ili u doglednoj budućnosti) mogu dostići takve performanse da njihova upotreba bude ekonomična i široko rasprostranjena. Možda je uputnije znanje i vreme prvenstveno usmeriti na one sisteme za koji je sigurno da su u bliskoj budućnosti održivi u svakom smislu?

Zahvalnica: Ovaj rad je podržalo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije, Ugovor broj 451-03-68/2022-14/200026.

REFERENCES

- [1] Guney MS, Tepe Y. Classification and assessment of energy storage systems. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;75:1187–97. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.102>
- [2] Energyland - New and Renewable Energy, <https://www.emsd.gov.hk/energyland/en/energy/renewable/index.html> (pristupljeno 8. decembra 2021.)
- [3] Energy Sources: Types and Examples, <https://group.met.com/energy-insight/energy-sources/21> (pristupljeno 22. decembra 2021.)
- [4] Share of electricity in total final energy consumption, historical and SDS – Charts – Data & Statistics - IEA, <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/share-of-electricity-in-total-final-energy-consumption-historical-and-sds> (pristupljeno 8. decembra 2021.)
- [5] Mohsen M, Bagher AM, Reza BM, Abadi Vahid MM, Mahdi T. Comparing the generation of electricity from renewable and non-renewable energy sources in Iran and the world: Now and future. *World J Eng* 2015;12(6):627–38. <https://doi.org/10.1260/1708-5284.12.6.627>
- [6] Kiehne HA, Battery Technology Handbook. Marcel Dekker, New York, USA 2003, ISBN 978-0824756420



- [7] Northeast Center for Chemical Energy Storage - The NorthEast Center for Chemical Energy Storage, Binghamton University <https://www.binghamton.edu/centers/necces/> (pristupljeno 9. decembra 2021.)
- [8] Ibrahim H, Ilinca A, Perron J. Energy storage systems-Characteristics and comparisons. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;12(5):1221–50. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2007.01.023>
- [9] Koohi-Fayegh S, Rosen MA. A review of energy storage types, applications and recent developments. *J Energy Storage* 2020;27. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2019.101047>
- [10] Niaz S, Manzoor T, Pandith AH. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;50:457–69. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.05.011>
- [11] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 2010;89(8):1763–83. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2010.01.027>
- [12] Saxena RC, Adhikari DK, Goyal HB. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13(1):167–78. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2007.07.011>
- [13] Synthetic Natural Gas (SNG): Technology, Environmental Implications, and Economics | The Nicholas Institute for Environmental Policy Solutions, <https://nicholasinstitute.duke.edu/climate/carbon-capture-and-storage/natgas> (pristupljeno 13. decembra 2021.)
- [14] Abedin AH. A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems. *Open Renew Energy J* 2011;4(1):42–6. <https://doi.org/10.2174/1876387101004010042>
- [15] Zakeri B, Syri S. Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;42:569–96. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.10.011>
- [16] Mechanical Electricity Storage Technology | Energy Storage Association, <https://energystorage.org/why-energy-storage/technologies/mechanical-energy-storage/> (pristupljeno 3. januara 2022.)
- [17] Cabeza LF, Martorell I, Miró L, et al. Introduction to thermal energy storage systems. *Adv Therm Energy Storage Syst* 2021:1–33. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819885-8.00001-2>
- [18] Nithyanandam K, Stekli J, Pitchumani R. High-temperature latent heat storage for concentrating solar thermal (CST) systems. *Adv Conc Sol Therm Res Technol* 2017:213–46. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100516-3.00010-1>
- [19] HISTORY OF LEAD - Batteries International n.d. <https://www.batteriesinternational.com/2016/09/21/history-of-lead/> (pristupljeno 3. januara 2022.)
- [20] Pflieger N, Bauer T, Martin C, Eck M, Wörner A. Thermal energy storage – overview and specific insight into nitrate salts for sensible and latent heat storage. *Beilstein J Nanotechnol* 6154 2015;6(1):1487–97. <https://doi.org/10.3762/BJNANO.6.154>
- [21] Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater Today* 2015;18(5):252–64. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2014.10.040>
- [22] Декански АБ, Панић ВВ. Електрохемијски суперкондензатори: Принцип рада, компоненте и активни материјали. *Hem Ind* 2018;72(4):229–51. <https://doi.org/10.2298/10.2298/HEMIND180515016D>
- [23] Poonam, Sharma K, Arora A, Tripathi SK. Review of supercapacitors: Materials and devices. *J Energy Storage* 2019;21:801–25. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2019.01.010>
- [24] Rajaputra SS, Pennada N, Yerramilli A, Kummara NM. Graphene based sulfonated polyvinyl alcohol hydrogel nanocomposite for flexible supercapacitors. *J Electrochem Sci Eng* 2021;11(3):197–207. <https://doi.org/10.5599/JESE.1031>
- [25] Sánchez-Díez E, Ventosa E, Guarnieri M, et al. Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage. *J Power Sources* 2021;481:228804. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228804>
- [26] Sazali N, Salleh WNW, Jamaludin AS, Razali MNM. New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review. *Membranes (Basel)* 2020;10(5). <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES10050099>
- [27] Olabi AG, Sayed ET, Wilberforce T, et al. Metal-Air Batteries—A Review. *Energies* 2021, Vol 14, Page 7373 2021;14(21):7373. <https://doi.org/10.3390/EN14217373>
- [28] Choudhury P, Bhunia B, Bandyopadhyaya TK. Screening technique on the selection of potent microorganisms for operation in microbial fuel cell for generation of power. *J Electrochem Sci Eng* 2021;11(2):129–42. <https://doi.org/10.5599/JESE.924>
- [29] Sivakumar JU, Rao LT, Rewatkar P, et al. Single microfluidic fuel cell with three fuels – formic acid, glucose and microbes: A comparative performance investigation: *J Electrochem Sci Eng* 2021;11(4):305–16. <https://doi.org/10.5599/JESE.1092>
- [30] Jha V, Surasani VK, Krishnamurthy B. Three-dimensional mathematical model to study effects of geometrical parameters on performance of solid oxide fuel cell: *J Electrochem Sci Eng* 2021;11(4):291–304. <https://doi.org/10.5599/JESE.1097>
- [31] Okumura T, Taminato S, Miyazaki Y, et al. LISICON-Based Amorphous Oxide for Bulk-Type All-Solid-State Lithium-Ion Battery. *ACS Appl Energy Mater* 2020;3(4):3220–9. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01949>
- [32] Singh B, Wang Z, Park S, et al. A chemical map of NaSICON electrode materials for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A* 2021;9(1):281–92. <https://doi.org/10.1039/D0TA10688G>
- [33] Luo X, Wang J, Dooner M, Clarke J. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Appl Energy* 2015;137:511–36. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20190500>
- [34] Cao B, Li X. Recent progress on carbon-based anode materials for na-ion batteries. *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Phys - Chim Sin* 2020;36(5). <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201905003>

- [35] Patil SS, Bhat TS, Teli AM, *et al.* Hybrid Solid State Supercapacitors (HSSC's) for High Energy & Power Density: An Overview. *Eng Sci* 2020;12:38–51. <https://doi.org/10.30919/ES8D1140>
- [36] Goodenough JB, Park KS. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J Am Chem Soc* 2013;135(4):1167–76. <https://doi.org/10.1021/JA3091438>
- [37] Vaalma C, Buchholz D, Weil M, Passerini S. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat Rev Mater* 2018;3. <https://doi.org/10.1038/NATREVMATS.2018.13>
- [38] Malka D, Attias R, Shpigel N, Malchik F, Levi MD, Aurbach D. Horizons for Modern Electrochemistry Related to Energy Storage and Conversion, a Review. *Isr J Chem* 2021;61(1–2):11–25. <https://doi.org/10.1002/ijch.202100002>
- [39] Moškoni J, Talian SD, Dominko R, Gaberšček M. Advances in understanding Li battery mechanisms using impedance spectroscopy. *J Electrochem Sci Eng* 2020;10(2):79–93. <https://doi.org/10.5599/JESE.734>
- [40] Dobrota AS, Pašti IA. Chemisorption as the essential step in electrochemical energy conversion. *J Electrochem Sci Eng* 2020;10(2):141–59. <https://doi.org/10.5599/JESE.742>
- [41] Slavova M, Mihaylova-Dimitrova E, Mladenova E, Abrashev B, Burdin B, Vladikova D. Zeolite based gas-diffusion electrodes for secondary metal air batteries. *J Electrochem Sci Eng* 2020;10(2):229–34. <https://doi.org/10.5599/JESE.763>
- [42] Thackeray MM, Wolverton C, Isaacs ED. Electrical energy storage for transportation - Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci* 2012;5(7):7854–63. <https://doi.org/10.1039/C2EE21892E>
- [43] Samantara AK, Ratha S, editors. Electrochemical Energy Conversion and Storage Systems for Future Sustainability. New York: Apple Academic Press; 2020. <https://doi.org/10.1201/9781003009320>
- [44] Verma J, Kumar D. Metal-ion batteries for electric vehicles: current state of the technology, issues and future perspectives. *Nanoscale Adv* 2021;3(12):3384–94. <https://doi.org/10.1039/D1NA00214G>
- [45] Hydropower remains the lowest-cost source of electricity globally, <https://www.hydroreview.com/business-finance/hydro-power-remains-the-lowest-cost-source-of-electricity-globally/#gref> (pristupljeno 27. januara 2022.)
- [46] Where does wind power make sense? All topics from climate change to conservation, <https://www.dw.com/en/wind-power-costs-renewable-energy/a-60046761> (pristupljeno 27. januara 2022.)
- [47] Solar Panel Recycling, US EPA, <https://www.epa.gov/hw/solar-panel-recycling> (pristupljeno 8. decembra 2021.)
- [48] How sustainable is wind power? All topics from climate change to conservation, <https://www.dw.com/en/how-sustainable-is-wind-power/a-60268971> (pristupljeno 12. januara 2022.)
- [49] Wave-Energy Devices Might Affect the Natural Environment, Oregon Sea Grant, Oregon State University, <https://seagrant.oregonstate.edu/sgpubs/wave-energy-devices-might-affect-natural-environment> (pristupljeno 2. januara 2022.)
- [50] Environmental Impacts of Solar Power | Union of Concerned Scientists n.d. <https://www.ucsusa.org/resources/environmental-impacts-solar-power> (pristupljeno 27. januara 2022.)

Challenges and doubts of electrochemical energy conversion and storage

Aleksandar Dekanski

University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Department of Electrochemistry, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia

Abstract

Although electrochemical systems for energy conversion and storage at first glance have excellent properties, both in terms of sustainability, renewable and environment safety, as well as functionality and application in various fields, especially in mobile devices, advance and application of these systems face many challenges and increasingly significant dilemmas.

Keywords: fossil fuels; batteries; fuel cells; supercapacitors; CO₂ emission; environment

LETTER TO EDITOR

UDC: 621.351:165.412

Hem. Ind. 76 (1) 43-54 (2022)

The challenges are primarily related to the further improvement and development, especially of those systems that currently, despite the obvious advantages, are still not widely used, either due to their cost or limited capacity and specific power and/or specific energy. For example, electric vehicles are still too expensive, their range is limited to a few hundred kilometers, and recharging of batteries requires a minimum break of several hours on the road; the efficiency of fuel cells is still insufficient, fuel tanks have limited capacities, and the technology is still very expensive for wider use... This is the reason why the research related to these systems is becoming more intensive and wide-ranging. Research activities are usually multidisciplinary, whether they are fundamental (focused on development of new materials to improve existing and known systems, or on development of new systems based on already acquired knowledge), or applied (aimed to simplify devices, but also to increase the efficiency and reduce the price).

An excellent illustration of all these challenges is the book *Electrochemical Energy Conversion and Storage Systems for Future Sustainability* edited by Samantara and Ratha, which examines these systems in detail, from the point of view of future sustainability. Among other things, the book discusses current challenges in photoelectrochemical reduction of CO₂ and CO oxidation, hybrid polymer nanocomposites as potential materials for such a systems, designs, and new technological solutions for flexible microsupercapacitors, catalysts for hydrogen oxidation reaction in storage and energy conversion processes -ionic batteries, new materials and processes for the oxidation of methanol and formic acid in fuel cells, etc.

In recent years, special attention has been paid to the replacement of lithium-ion batteries with sources based on other metals, primarily aluminium and magnesium. The reasons for such a trend are very clear - the amount of lithium available on the planet is too limited to meet all future needs for such energy sources, and its exploitation is expensive, especially considering the need to avoid adverse consequences in the environment. In recent months, we have witnessed protests and efforts in Serbia to prevent exploitation of lithium in the Jadar valley. From the standpoint of potential environmental threat and possible devastation of nature, such efforts are completely understandable and justified, but the author of these lines remains in doubt whether they are properly directed and whether the goal they want to achieve is the most correct. Any request to put a moratorium on exploitation of any raw material, including lithium, which is necessary for the development of technologies and / or production of any system or device that enables, or will enable, development and easier life, is in itself meaningless. Any such request, if necessary, must be limited to the conditions that such exploitation does not endanger the environment and destroy nature, using all technologies and resources currently available, or that such exploitation is postponed until technologies which will ensure clean and environmentally friendly production are developed, under economically acceptable conditions. Therefore, the absolute moratorium on the exploitation of lithium, but also of any other raw material, must not and cannot be the subject of any request.

This is just one of the dilemmas facing electrochemical energy conversion and storage systems. As already mentioned, these systems seem ideal from the point of view of sustainability and environmental protection: a battery

or supercapacitor that charges and drives a mobile phone, car or any other device does not emit gases into the atmosphere and can be recharged and easily recycled; most fuel cells emit only water vapor by burning fuel (hydrogen), metal air batteries use only renewable materials and do not pollute the air... However, most of the energy they store or convert is still mostly produced by burning fossil or nuclear fuels. Despite great efforts and obvious progress in the development and use of renewable sources, increasing energy needs have led to a reduction in the use of fossil fuels much less than desired and necessary, both in terms of reducing greenhouse gas emissions and finding solutions to replacing fuels that have limited resources. Therefore, it is equally important for the future of electrochemical systems that their development is not only aimed at improving their characteristics and their economy, but also that they are adapted to the easy and efficient use of renewable sources of primary energy. Figure 1 shows the scheme of ideal energy production, conversion and storage using electrochemical systems.

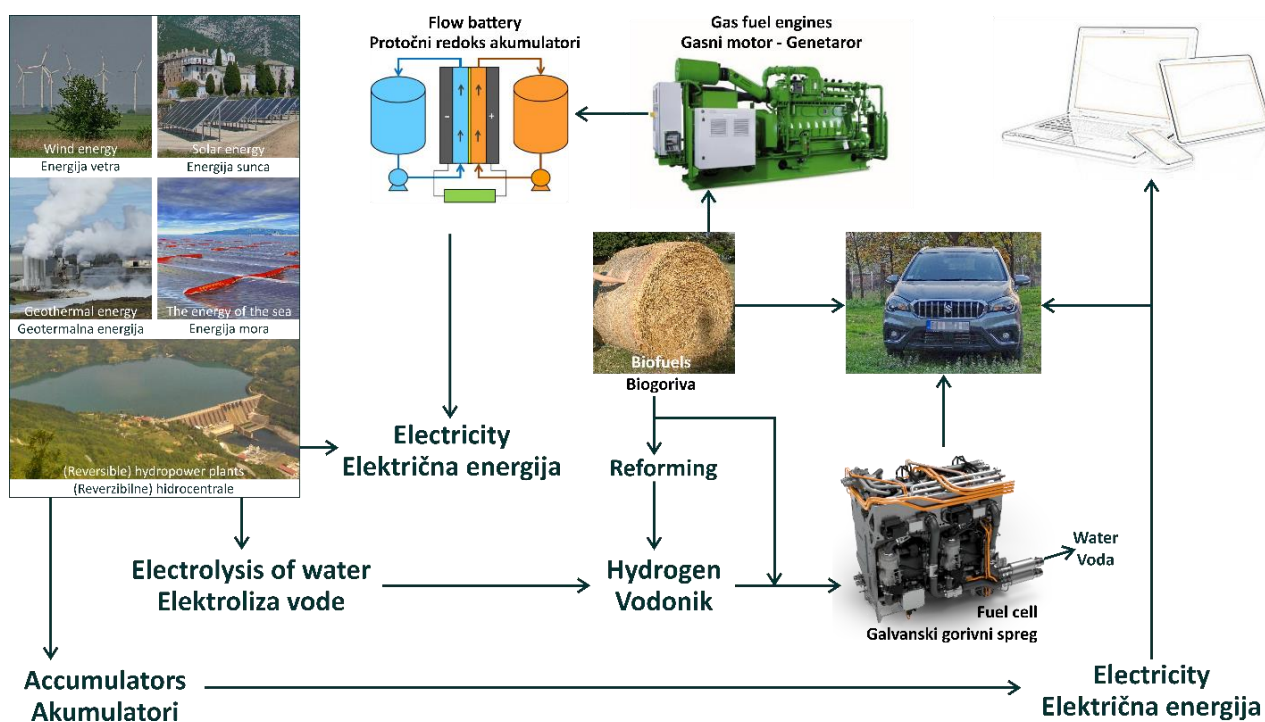


Figure 1. Sustainable and environmentally optimal use of electrochemical systems for energy conversion and storage

Relatively high costs and high energy consumption for the construction of renewable energy plants should be also considered. It is supposed, for example, that each wind turbine has to operate for 3-11 months (depending on location and size) to produce as much energy as needed to build one. Special attention should be paid to the disposal and possible recycling of these plants after the end of their service life. Most solar panels can be successfully recycled, especially the glass part (which makes up about 75% of each panel), but there are also parts such as metals, which are difficult and expensive to recycle because of the small quantity in the panels. It is estimated that more than 450 million USD will be needed to recycle and dispose of solar panels by 2030 in the United States alone, which is sufficient to produce about 40 million new panels. When it comes to wind turbines, their long lifetime, up to 40 years, seems to be a minor problem at the moment, due to currently low number of those that need to be removed, but as the number of wind turbines increased geometrically since the beginning of this millennium, their recycling problem is becoming increasingly actual. By 2050, about 50,000 wind turbines will have to be shut down and replaced with new ones, which will certainly require additional investments and finding new solutions for their disposal and/or recycling.

Last but not least, direct impact of renewable energy plants on the living world should be kept in mind. Windfarms are often a danger to birds, especially if they are built on migration routes. That is why some of these windfarms have introduced constant video surveillance of the environment, in order to stop working when large flocks of birds are approaching. Devices that use sea energy (waves, water currents or tides) can create artificial ecological systems that

can disrupt natural food chains, their light can attract, cause injury and even death to birds, fish and other marine life, and electromagnetic waves can disrupt orientation and diet of many marine species. Due to the huge areas that solar power plants occupy, land and habitats of many animal and plant species can be drastically changed, but also natural water regimes may be disrupted especially by solar thermal power plants that require huge amounts of cooling water. From the point of view of sustainability and environmental impact, geothermal power plants are the most optimal, but their construction is limited to a relatively small number of locations.

Finally, it may be necessary to critically consider whether some of the systems, *e.g.* fuel cells, can ever (or in the foreseeable future) achieve such performance that will provide economical and widespread use. Perhaps it is more advisable to focus knowledge and time primarily on those systems that are certainly going to be sustainable in every sense in the near future?