

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 9**

ISSN 1899-3230

**Rok V**

**Warszawa–Opole 2012**

---

MARCIN OSUCHOWSKI\*  
IRENA WITOSŁAWSKA\*\*  
KRZYSZTOF PERKOWSKI\*\*\*  
ADAM WITEK\*\*\*\*

# Magazynowanie energii elektrycznej pochodzącej ze źródeł ekologicznych

**Słowa kluczowe:** zielona energia, magazynowanie energii, tlenek cynku, elektroliza.

W artykule w dość zwięzły sposób opisano rozwiązanie technologiczne polegające na utworzeniu chemicznego magazynu energii przy elektrowniach wiatrowych. W magazynie ma być kumulowana energia pochodząca z elektrowni wiatrowych w przypadku dodatniego bilansu energetycznego, i oddawana w przypadku ujemnego bilansu. Energia ma być magazynowana poprzez elektrolizę roztworu tlenku cynku, natomiast odzyskiwana przez spalanie cynku w wysokotemperaturowym ogniwie cynkowym. Ogniwo cynkowe jest najprostszym ogniwem typu cynk/tlen pracującym w temperaturze 500–600°C (powyżej temperatury topnienia cynku). Szacowana sprawność kumulowania i odzyskiwania energii z takiego magazynu wynosi 60%.

## 1. Wprowadzenie

Względy ochrony środowiska oraz rozwój techniki kosmicznej zwiększyły zainteresowanie nowymi, niekonwencjonalnymi źródłami i technologiami wytwarzania energii elektrycznej [1]. Ze źródeł odnawialnych największy rozwój na przestrzeni ostatnich lat zanotowała energetyka wiatrowa. Wiatr jest niewyczerpalnym, niepowodującym zanieczyszczeń środowiska źródłem energii odnawialnej, ale także wciąż jeszcze niezbadanym żywiołem – mamy okresy nadwyżek lub niedoboru energii pochodzącej z tego źródła. W związku z tym powstaje problem nie tyle odnawiania, co przechowywania energii. Pragniemy zaprezentować koncepcję zmagazynowania nadwyżek energetycznych, które będzie moż-

---

\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Zakład Nanotechnologii.

\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Zakład Nanotechnologii.

\*\*\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Zakład Nanotechnologii.

\*\*\*\* Dr hab. inż., prof. ICiMB, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Zakład Nanotechnologii.

na w łatwy sposób spożytkować podczas niedoboru energii wiatrowej. Zapewni to płynność w dostarczaniu energii i całkowite uniezależnienie ekologicznych elektrowni od innych źródeł energii.

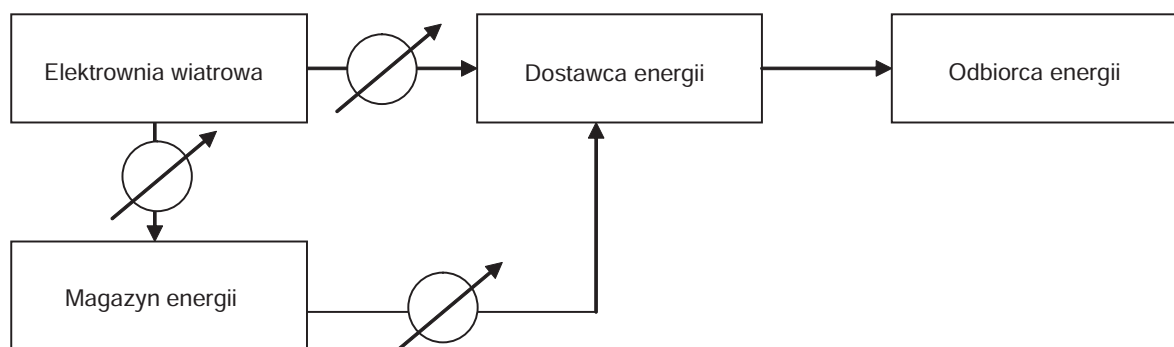
Światowe zasoby energii wiatru, które nadają się do wykorzystania z technicznego punktu widzenia, obliczono na 53 tys. TWh/rok. Ta ilość energii jest czterokrotnie większa niż wynosiło globalne zużycie energii elektrycznej w 1998 roku. Najistotniejszą cechą energii wiatrowej jest jej duża zmienność, zarówno w przestrzeni geograficznej, jak i w czasie [2]. Zmienność intensywności siły wiatru ma bardzo szeroką skalę czasu – od sekund do lat. Na niektórych obszarach obserwuje się wyraźne odchylenia od dotychczasowych warunków pogodowych, prawdopodobnie związane z postępującymi zmianami klimatycznymi. Analiza uśrednionych warunków wiatrowych na dużych obszarach wskazuje na wyraźne przypadkowe różnice między kolejnymi latami. Przypadkowa zmienność wiatru w takiej skali wywołuje problemy w prognozowaniu i planowaniu pracy systemu elektroenergetycznego. W warunkach Polski średnia siła wiatru jest bardzo mocno zróżnicowana w zależności od pory roku. Brak możliwości prognozowania na okres maksymalnej wydajności elektrowni nie zapewnia ciągłości dostaw energii elektrycznej do odbiorców. Bardzo dobrym rozwiązaniem byłoby zlokalizowanie magazynu energii elektrycznej pomiędzy elektrownią wiatrową a konsumentem energii [3]. Energia elektryczna byłaby akumulowana w magazynie w sposób elektrochemiczny, wykorzystując energię spalania i redukcji cynku. Wybór tego pierwiastka został podyktowany głównie jego bardzo wysokim ciepłem utleniania. Wysokie ciepło utleniania jest równoważne dużej ilości energii, jaką należy dostarczyć, aby rozbić cząsteczkę tlenku cynku, a zatem magazyn energii wykorzystujący cynk/tlenek cynku będzie bardzo pojemnym akumulatorem energii elektrycznej.

Opracowanie technologii akumulowania energii wymaga przebadania kinetyki roztwarzania tlenków metali w roztworach kwaśnych, obojętnych i alkalicznych, do czego należy uzyskać dane stosowane między innymi do modelowania i intensyfikacji procesów hydroelektrochemicznych [4–7]. Badania tego typu polegają na ustaleniu etapów kontrolujących szybkość procesu oraz na formułowaniu równań kinetycznych, opisujących szybkość reakcji roztwarzania w zależności od temperatury i stężenia reagentów. W badaniach wykorzystuje się na ogół układy o uproszczonej geometrii, a szybkość reakcji odnosi do geometrycznej powierzchni czynnej rozpuszczanego materiału.

## **2. Przesył energii z ekologicznej siłowni elektrycznej**

### **2.1. Miejsce magazynu energii w linii przesyłowej**

Technicznie magazyn energii ma pełnić rolę swoistego kondensatora, stanowiącego równoległy element wprowadzony w obieg energii elektrycznej pomiędzy wytwórcą a konsumentem (ryc. 1).



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Schemat przesyłu energii od elektrowni wiatrowej do konsumenta wraz z umiejscowieniem w nim magazynu energii

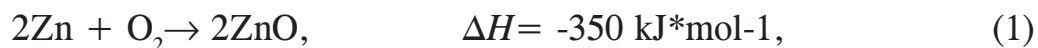
Jak wynika ze schematu, taki magazyn może kompensować część energii, jej całość lub może być całkowicie odłączony. Jego zadaniem jest zapewnienie ciągłości dostaw energii bez względu na to, czy siłownia wytwarza prąd, czy też z powodu bezwietrznej pogody elektrownia nie może w danej chwili działać.

### 3. Rozwiązania techniczne magazynu energii

#### 3.1. Rozpuszczanie tlenku cynku w roztworze

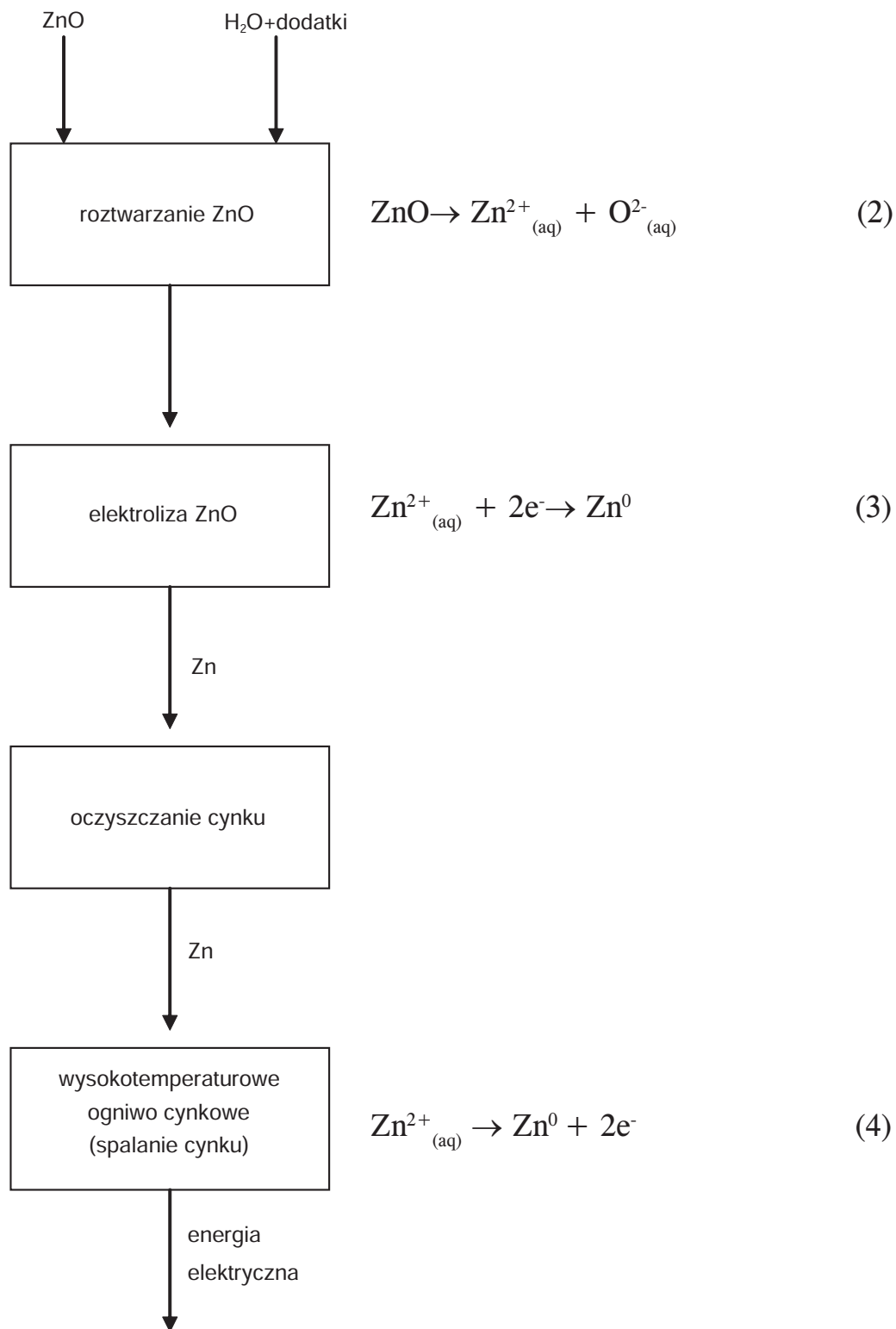
Jak już wcześniej wspomniano, energia elektryczna w magazynie będzie kumulowana w sposób elektrochemiczny. Jako nośnik a zarazem konwerter energii został wytypowany cynk i jego związki, w szczególności tlenek cynku. Autorzy zaproponowali ten pierwiastek ponieważ:

- energia łączenia cynku z tlenem jest silnie egzotermiczna:



- cynk jest metalem lekkim, a zatem charakteryzuje się wysoką koncentracją energii,
- cynk ma niską aktywność chemiczną, czyli jest łatwy i bezpieczny w magazynowaniu i przetwarzaniu,
- jest tani (w przypadku magazynu energii nie będzie kupowany w formie metalicznej, lecz jako tlenek, z którego dopiero będzie uzyskiwany metaliczny cynk).

Ciąg technologiczny magazynu energii elektrycznej przedstawiono na rycinie. 2



Źródło: Opracowanie własne.

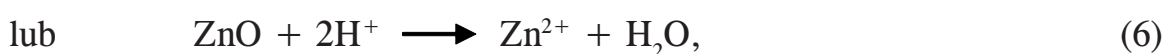
Ryc. 2. Schemat ciągu technologicznego magazynu energii

Jak wynika z ryciny 2, głównym surowcem w magazynie będzie tlenek cynku. Tlenek cynku, jak już wspomniano, jest znacznie tańszy niż cynk, a także można w nim magazynować energię, rozkładając go na metaliczny cynk i tlen.

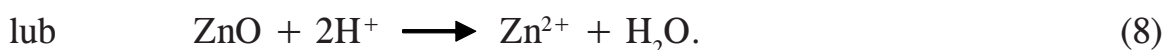
Przeprowadzenie tlenku cynku do roztworu opisuje równanie (2). Oczywiście proces przeprowadzania do roztworu tlenku cynku jest bardziej złożony niż opisany wzorem. Tlenek cynku reaguje zarówno z kwasami, jak i zasadami.

Tlenek cynku można przeprowadzić do roztworu, stosując roztwór kwaśny lub zasadowy, a sam proces opisać następującymi równaniami chemicznymi:

– z zastosowaniem roztworu kwasu siarkowego:



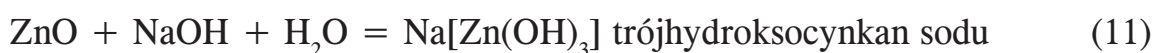
– lub roztworu kwasu solnego:



Innym sposobem jest rozpuszczenie tlenku cynku w roztworach alkalicznych. Rozpuszczanie w zasadzie sodowej opisano równaniami (9) i (10).



W środowisku wodnym reakcję tlenku cynku z zasadą sodową można również zapisać następująco:



lub

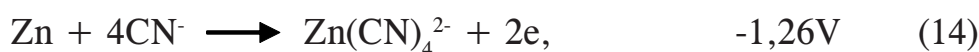


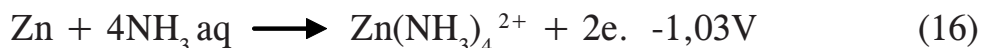
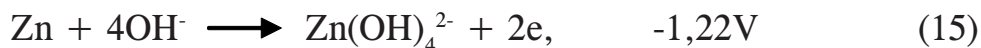
W przypadku rozpuszczania tlenku cynku w roztworach kwaśnych lub alkalicznych powstające jony mają różne potencjały standardowe, które związane są z jego trwałością w danym roztworze. Równania (13–16) przedstawiają potencjały standardowe jonów  $\text{Zn}^{2+}$  (V) w obu rodzajach roztworów:

– kwaśne:

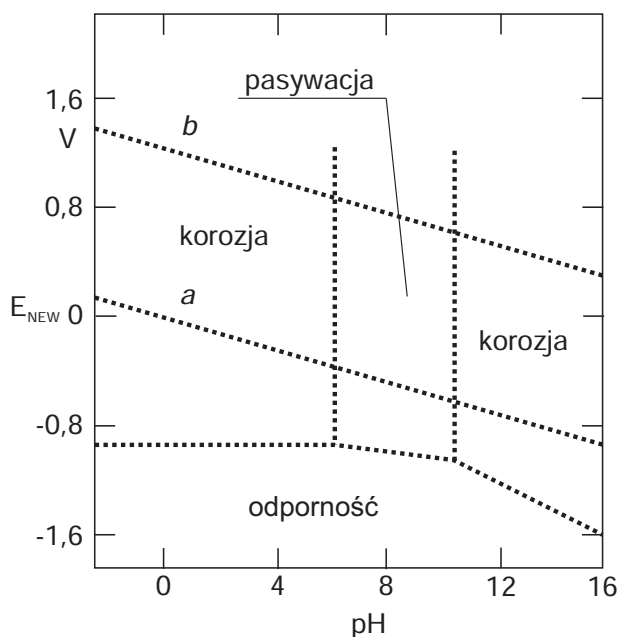


– alkaliczne:





Z przedstawionych równań i odpowiadających im potencjałów chemicznych wynika, że najmocniejszym kompleksem cynku jest anion cyjankowy (-1,26V). Jednak ze względu na ochronę środowiska należy pominąć go i w tej pracy, i w rozważaniach naukowych w ogóle. Trzeba również wykluczyć wodę amoniakalną, ponieważ kation cynku z amoniakiem tworzy niższą wartość potencjału (-1,03V) niż w przypadku jonu hydroksylowego. Dość mocny związek tworzy cynk z anionem hydroksylowym (-1,22V). A zatem w podejściu technologicznym tlenek cynku powinien być rozpuszczany w roztworze alkalicznym i to najlepiej w wodorotlenku sodu lub potasu. Ze względu na małe stężenie jonu  $\text{OH}^-$  i nieskompleksowane kationy cynkowe najniższy potencjał tworzony jest w roztworach kwaśnych, wynosi -0,76V. Drugim elementem decydującym mogą być potencjały korozyjne, widoczne na diagramie pourbaix (ryc. 3).



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Diagram pourbaix dla cynku  $E^\circ$  w funkcji pH [8]

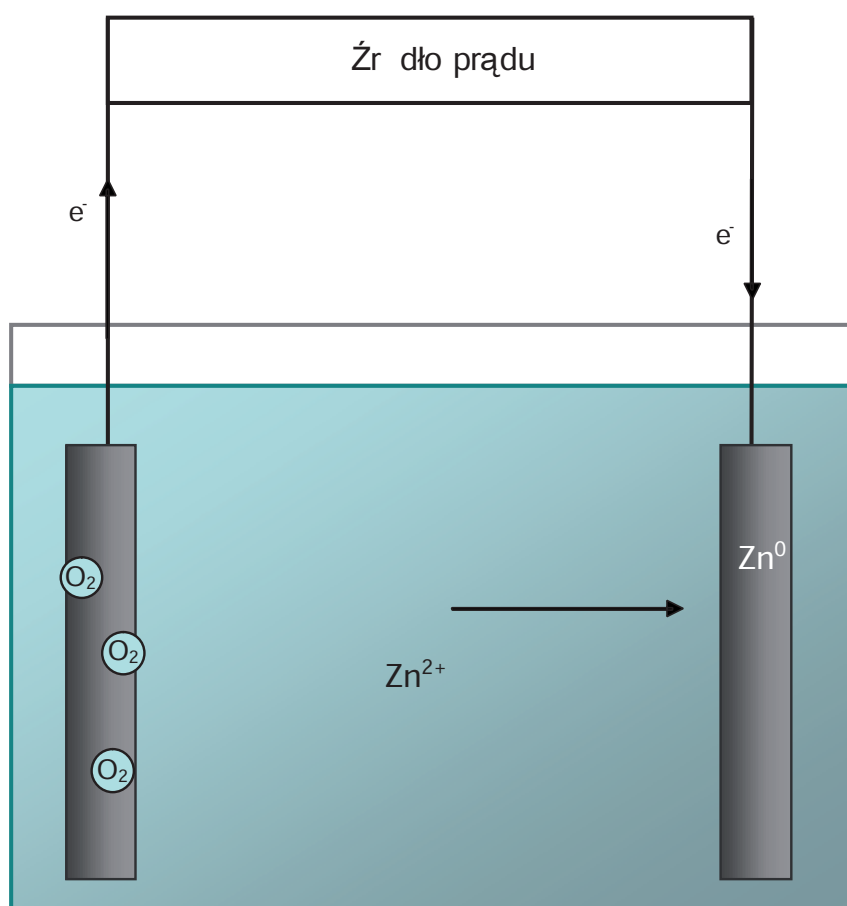
Z diagramu wynika, że przy potencjale niższym niż -0,6 V cynk w całym zakresie pH jest korozyjnie odporny. Rozpuszczanie tlenku cynku w roztworach alkalicznych daje wysoki potencjał ujemny oraz odporność w całym zakresie potencjału, co oznacza, że podczas elektrolizy z roztworu alkalicznego o dużym stężeniu jonów hydroksylowych osadzony metal na katodzie nie będzie się rozpuszczał i przechodził do roztworu.

### 3.2. Elektroliza tlenku cynku

Bezpośrednio po rozтворzeniu tlenku cynku w roztworze będzie on podlegał procesowi elektrolizy, w wyniku której wydzielą się z niego czysty, metaliczny cynk. Ze względu na możliwość wydzielania na katodzie wodoru, należy zastosować elektrody o możliwie najniższym nadpotencjale.

Materiałem doskonale spełniającym funkcję elektrod w przypadku takiej elektrolizy jest grafit. Dzięki niskiemu nadpotencjałowi w stosunku do cynku i w początkowej fazie nie będzie generował wodoru gazowego. Ponadto grafit nie wymaga takiego przygotowania jak elektrody metaliczne, które należy odpowiednio oczyścić, odłuszczyć i usunąć warstwy tlenków. Takie przygotowanie wymaga przepuszczenia przez układ prądu o bardzo wysokiej gęstości, co jest równoznaczne z marnowaniem energii, natomiast głównym celem „magazynu” jest kumulowanie prądu.

Schemat urządzenia do elektrolizy przedstawiono na rycinie 4.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Schemat urządzenia do elektrolizy roztworu cynku



Gdy w obwodzie zewnętrznym popłynie prąd (ryc. 4), na katodzie (elektroda po prawej stronie) będzie osadzał się metaliczny cynk, natomiast na anodzie (elektroda po lewej stronie) będzie tworzyła się woda, ewentualnie przy dość wysokich nadpotencjałach może wydzielać się tlen. Reakcję osadzania cynku opisuje równanie (3). Mimo że reakcja jest jednostopniowa i przekazane są 2 mole elektronów, to praktycznie jest dwustopniowa, co pokazują równania (17) i (18).



Przedstawienie procesu osadzania w sposób dwuetapowy jest bardzo ważne ze względu na inny potencjał chemiczny każdego z nich, przy czym szczególną uwagę należy zwrócić na to, że najpierw metal osadzany jest na graficie, czyli czystej elektrodzie. W miarę postępu reakcji reszta jonów cynkowych osadzana jest na cynku, który zdążył się już osadzić na elektrodzie grafitowej. W przypadku osadzania jonów cynku na metalicznym cynku nieznacznie zmienia się potencjał reakcji, co może spowodować wydzielanie wodoru na katodzie, a w konsekwencji doprowadzić do strat prądu. Aby tego uniknąć, stosuje się prąd impulsowy o zmienności prostokątnej, co eliminuje wydzielanie wodoru na katodzie [8].

W procesie osadzania na anodzie może wydzielać się tlen (19):



Ze względu na możliwość utleniania anionów hydroksylowych i powstawania tlenu na anodzie i wodoru na katodzie, zastosowanie prądu impulsowego i całkowite wyeliminowanie tworzącego się wodoru na katodzie jest głęboko uzasadnione, ponieważ uniemożliwia to powstanie mieszaniny piorunującej. Wydajność reakcji elektrolizy przy zastosowaniu prądu impulsowego będzie wynosiła około 90%.

### 3.3. Oczyszczanie elektrod z metalicznego cynku

Po procesie elektrolizy i wysuszeniu z roztworu wodnego metalicznego cynku, przez elektrody grafitowe z osadzonym metalicznym cynkiem przepuszcza się prąd o wysokim natężeniu. Powoduje to rozgrzanie się elektrod i stopienie cynku na granicy faz elektroda–cynk. Powstanie cienkiej stopionej warstwy umożliwia szybkie usunięcie cynku z elektrody. Uzyskany w postaci gąbczastej cynk jest bardzo czysty, ponieważ otrzymano go poprzez elektrolizę. Następnie poddany zostaje walcowaniu do momentu otrzymania blachy cynkowej, która posłuży do dalszych operacji technologicznych.

### 3.4. Kontrolowane utlenianie cynku, czyli spalanie w ogniwie cynkowym

Ogniwo chemiczne jest urządzeniem zamieniającym energię chemiczną paliwa oraz utleniacza na energię elektryczną [9]. Prototypy ogniw galwanicznych pojawiły się już na początku XIX wieku, kiedy brytyjski naukowiec William Grove zbudował ogniwo wodorotlenowe. Podstawy teoretyczne tego przedsięwzięcia stworzył szwajcarski chemik Christian Friedrich Schönbein. Początkowo ich współpraca zaowocowała skonstruowaniem pojedynczego ogniwa, a kilka lat później generatora złożonego z dziesięciu połączonych ze sobą ogniw.

Zasada działania ogniw galwanicznych polega na wykorzystaniu uwolnionych w trakcie reakcji chemicznej elektronów będących nośnikami energii elektrycznej. W większości reakcji chemicznych zachodzi wymiana elektronów między atomami lub jonami substancji biorących w niej udział (reagentów). Są to reakcje utleniania/redukcji. Zalicza się do nich reakcję spalania. Idealnym rozwiązaniem jest więc bezpośrednio wykorzystanie elektronów biorących udział w reakcjach *redoks* jako prądu elektrycznego, a więc bezpośrednia zamiana energii uwalnianej podczas reakcji chemicznej na energię elektryczną.

W ogniwie na elektrodach zachodzą procesy utleniania (na ujemnej – anodzie) oraz redukcji (na dodatniej – katodzie):



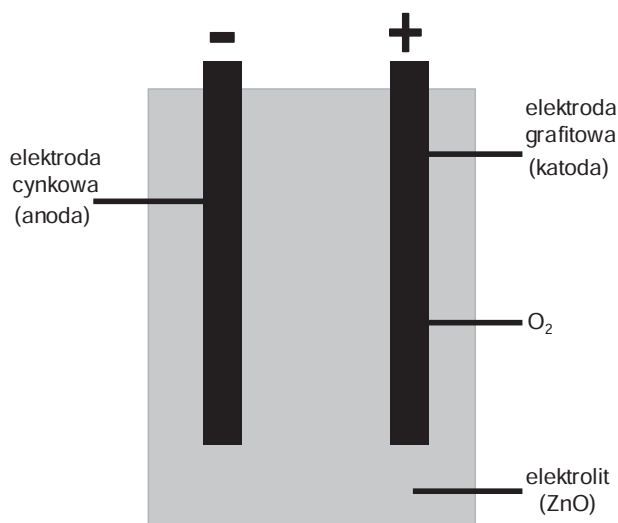
Rzeczywiste ogniwo elektrochemiczne może mieć różną budowę: stały lub ciekły elektrolit, substancje *redoks* różnie usytuowane i w różnych stanach skupienia, brak fizycznie wyodrębnionej przegrody, wreszcie w różny sposób skonstruowane elektrody. Tym niemniej w każdym ogniwie można wskazać wszystkie wymienione elementy.

Dzięki dynamicznej wymianie elektronów między elektrodą a substancjami Oks i Red ustalają się różne potencjały równowagi elektrod  $E_1$  i  $E_2$  opisane równaniami chemicznymi (20) i (21).

Wszystkie rodzaje ogniw chemicznych, w przeciwieństwie do tradycyjnych metod generacji elektryczności, wytwarzają elektryczność bez gwałtownego spalania paliwa i utleniacza. Dzięki temu nie występuje emisja szkodliwych związków, m.in. tlenków azotu, węglowodorów oraz tlenków węgla (powodujących powstawanie dziury ozonowej) [10].

Podczas stałego dopływu paliwa i utleniacza ogniwa są w stanie pracować niemalże bez przerwy, a jedynym dostrzegalnym ograniczeniem jest odporność anody na uszkodzenia powstałe w czasie długotrwałego użytkowania.

W niniejszej pracy autorzy skupili się na ogniwie cynkowo-tlenowym, którego schemat przedstawiono na rycinie 5.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Schemat ogniw cynkowo-tlenowego

Reakcje zachodzące w ogniwie można zapisać według następujących równań chemicznych:



Sumaryczną reakcję w ogniwie opisuje wzór (1).

Użytkując takie ogniwo, można odzyskać energię elektryczną skumulowaną w metalicznym cynku uzyskanym podczas elektrolizy. Ogniwo te możemy traktować jako elektrodę II rodzaju zanurzoną w gazowym tlenie. Schemat chemiczny takiej elektrody przedstawiono na rycinie 6.



Ryc. 6. Schemat chemiczny ogniw cynk-tlen

Ogniwo takie będzie miało wydajność około 70–75%, a temperatura jego pracy będzie się wahać w granicach 500–600°C (powyżej temperatury topnienia cynku).

### 3.5. Sprawność akumulowania energii elektrycznej

Sprawność całego procesu akumulowania energii można policzyć z następującego równania:

$$\eta_{\text{ak}} = \eta_{\text{elektrolizy}} * \eta_{\text{ogniwa}}, \quad (24)$$

a zatem proces będzie sprawny w 60%.

## 4. Podsumowanie

Przedstawiony proces kumulowania energii umożliwia zmagazynowanie około 60% energii podawanej na wejściu do magazynu energetycznego. W dyskusjach nad 60-procentowym odzyskiem padają różne argumenty za i przeciw. Do pozytywów należy zaliczyć, po pierwsze: sprawność silników cieplnych w granicach 30–40%, stosowanych powszechnie w samochodach i urządzeniach; po drugie: energia skumulowana w cynku może być bardzo szybko odzyskana i w tej postaci przechowywana stosunkowo długo; po trzecie: jeśli nie zostałaby skumulowana, to 100% energii wytwarzanej w elektrowni wiatrowej podczas intensywnego wiatru i zerowego odbioru zostałaby stracone. Zatem taki magazyn energii wspomagający elektrownie wiatrowe jest dobrym i ekologicznym rozwiązaniem.

## Literatura

- [1] Badiali J.P., Goodisman J., Rosinberg M.L., *Contribution of the metal to the differential capacity of an ideally polarizable electrode*, „Journal of Electroanalytical Chemistry” 1983, No 143, s. 73–88.
- [2] Merle R.B., et al., *Instability of Sulfate and Selenate Solid Acids in Fuel Cell Environments*, „Energy & Fuels” 2003, vol. 1, No 17, s. 210–215.
- [3] Dudek M., et al., *Otrzymywanie i właściwości ceramicznych elektrolitów tlenkowych w układzie  $CeO_2-Sm_2O_3-R_2O_3$  (R = La, Gd)*, „Materiały Ceramiczne” 2007, nr 3, s. 88–94.
- [4] Chmielnia k T., *Ogniwa paliwowe w układach energetycznych małej mocy*, Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Śląska, Gliwicach 2003.
- [5] Lucchese P., Varoquaux A., Lucchese P., Varoquaux A., *High temperature SOFC cells: state of the art and prospects*, CLEFS CEA 44, 2000–2001, s. 57–59.
- [6] Liu J., Madsen B.D., Ji Z., Barnett S., *A fuel-flexible ceramic-based anode for solid oxide fuel cells*, „Electrochemical and Solid State Letters” 2002, No 5, s. A122–A124.
- [7] Hui S., Petric A., *Evaluation of yttrium-doped SrTiO<sub>3</sub> as an anode for solid oxide fuel cells*, „Journal of the European Ceramic Society” 2002, No 22, s. 1673–1681.
- [8] Suzuki T., Jasiński P., Petrovsky V., Anderson H.U., *The optical properties and band gap energy of nanocrystalline La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub> thin films*, „Journal of the American Ceramic Society” 2005, No 5, s. 1186–1189.
- [9] Fagg D.P., Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Naumovich E.N., Frade J.R., *The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO<sub>3</sub> in the search for potential SOFC anode materials*, „Journal of the European Ceramic Society” 2001, No 21, s. 1831–1835.
- [10] Tao S.W., Irvine J.T.S., *Synthesis and characterization of (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-delta</sub>, a redox-stable, efficient perovskite anode for SOFCs*, „Journal of the Electrochemical Society” 2004, No 2, s. A252–A259.

MARCIN OSUCHOWSKI  
IRENA WITOSŁAWSKA  
KRZYSZTOF PERKOWSKI  
ADAM WITEK

## ENERGY STORAGE FROM RENEWABLE SOURCES

**Keywords:** green energy, energy storage, zinc oxide, electrolyze.

In the presented paper the chemical system of the energy storage for wind-mills farm, has been described at glance. Such a system should accumulate energy when the energy balance is positive and energy could be recovered when the energy deficiency occurs. In the proposed system the energy will be accumulate via chemical processes like electrolytical conversion of the zinc oxide to the metallic zinc as a storage process and zinc oxidation process in the high temperature fuel cells for recovery. The zinc fuel cell is the simplest cell working in the temperature 500–600°C over the zinc melting point. The calculated overall efficiency of such a system is about 60%.