



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Διαχείριση και Βελτιστοποίηση Ενεργειακών Συστημάτων

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

**Σύγχρονες τεχνολογίες στατικών συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής
ενέργειας και συγκριτική αποτίμησή τους**

**Φοιτητής: Βύρος Κυριάκος
AM: Energy-2012**

Επιβλέπων Καθηγητής

**Μορώνης Αντώνιος
Καθηγητής**



UNIVERSITY OF WEST ATTICA
FACULTY OF ENGINEERING
DEPARTMENT OF ELECTRICAL & ELECTRONICS ENGINEERING

POSTGRADUATE STUDIES PROGRAM
MSc in Management and Optimization of Energy Systems

MSc Diploma Thesis

Modern static electrical energy storage systems – a comparative evaluation

Student: Vyros Kyriakos
Registration Number: Energy-2012

Supervisor

Moronis Antonios
Professor

Η Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία έγινε αποδεκτή και βαθμολογήθηκε από την εξής τριμελή επιτροπή:

Α. Μορώνης Καθηγητής	Γ. Ιωαννίδης Καθηγητής	Κ. Ψωμόπουλος Καθηγητής

Copyright © Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ και Κυριάκος Βύρος, Ιούνιος, 2023

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τους συγγραφείς.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον/την συγγραφέα του και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις θέσεις του επιβλέποντος, της επιτροπής εξέτασης ή τις επίσημες θέσεις του Τμήματος και του Ιδρύματος.

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Κυριάκος Βύρος του Κωνσταντίνου, με αριθμό μητρώου 2012 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ του Τμήματος ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ,

δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του διπλώματός μου.

Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της εργασίας μου μέχρι και έπειτα από αίτησή μου στη Βιβλιοθήκη και έγκριση του επιβλέποντος/ουσας καθηγητή/ήτριας.»

Ο Δηλών
Κυριάκος Βύρος



Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία παρέχει μια εκτενή ανάλυση των σύγχρονων συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, με έμφαση στις μπαταρίες, τους υπερπυκνωτές και τα ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης στο σύνολό τους. Στόχος είναι να αξιολογήσει και να συγκρίνει την απόδοση αυτών των συστημάτων αποθήκευσης και να διερευνήσει τις εφαρμογές, τις επιπτώσεις και τις προκλήσεις που αντιμετωπίζουν. Το Κεφάλαιο 1 εισάγει την αναγκαιότητα και τη σημασία της αποθήκευσης ενέργειας και παρουσιάζει τις διάφορες κατηγορίες συστημάτων αποθήκευσης. Το Κεφάλαιο 2 εμβαθύνει στις τεχνολογίες των συστημάτων ηλεκτροχημικής αποθήκευσης, παρέχοντας ένα ιστορικό υπόβαθρο, συζητώντας τις δομές και τα μοντέλα τους και συγκρίνοντας τις επιδόσεις τους. Το Κεφάλαιο 3 διερευνά τις διάφορες εφαρμογές αυτών των συστημάτων και τις πιθανές επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και την κοινωνία. Το Κεφάλαιο 4 περιγράφει τις προκλήσεις που αντιμετωπίζουν αυτές οι τεχνολογίες και παρέχει συμπεράσματα με βάση τη συγκριτική αξιολόγηση που παρουσιάζεται σε αυτή την εργασία. Η εργασία περιλαμβάνει μια σειρά από πίνακες που συγκρίνουν την απόδοση των παραπάνω συστημάτων αποθήκευσης με άλλους τύπους συστημάτων αποθήκευσης, παρέχοντας μια ολοκληρωμένη και λεπτομερή ανάλυση των συγκριτικών πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων τους. Συνολικά, η παρούσα εργασία προσφέρει μια ολοκληρωμένη ανασκόπηση των σύγχρονων τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας, τη συγκριτική τους αξιολόγηση και τις εφαρμογές, τις επιπτώσεις και τις προκλήσεις τους. Παρέχει σημαντικές γνώσεις για ερευνητές, υπεύθυνους χάραξης πολιτικής και ενδιαφερόμενους φορείς που επιδιώκουν να αναπτύξουν συστήματα αποθήκευσης ενέργειας για ένα βιώσιμο μέλλον.

Λέξεις – κλειδιά

Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, συσσωρευτές, υπερπυκνωτές, ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης, μπαταρίες.

Abstract

This MSc thesis provides an in-depth analysis of modern energy storage systems, focusing on batteries, supercapacitors, and electrochemical storage systems as a whole. The aim of this research is to evaluate and compare the performance of these storage systems, and to explore their applications, impacts, and challenges. Chapter 1 introduces the necessity and importance of energy storage and presents the different categories of storage systems. Chapter 2 delves into the technologies of electrochemical storage systems, providing a historical background, discussing their structures and models, and comparing their performances. Chapter 3 explores the various applications of these systems, and their potential impacts on the environment and society. Chapter 4 outlines the challenges faced by these technologies, and provides conclusions based on the comparative evaluation presented in this thesis. This thesis features a range of tables that compare the performance of the above storage systems with other types of storage systems, providing a comprehensive and detailed analysis of their comparative advantages and disadvantages. Overall, this thesis offers a comprehensive review of modern energy storage technologies, their comparative evaluation, and their applications, impacts, and challenges. It provides valuable insights for researchers, policy makers, and stakeholders who seek to develop and deploy energy storage systems for a sustainable future.

Keywords

Energy storage systems, batteries, supercapacitors, electrochemical storage systems.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
Αντικείμενο της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας	9
Σκοπός και στόχοι	9
Μεθοδολογία	10
Καινοτομία	10
1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
1.1 Αναγκαιότητα συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας	11
1.1.1 Κύρια Έννοια της Αποθήκευσης Ενέργειας στο Σύστημα Ηλεκτρισμού	11
1.1.2 Αναγκαιότητα αποθήκευσης ενέργειας στο ηλεκτρικό σύστημα.....	13
1.2 Σημασία των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας	16
1.2.1 Γενικά	16
1.2.2 Αλλαγή χαρακτηριστικών φορτίου	16
1.2.3 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε καταναλωτές μακριά από το δίκτυο	16
1.2.4 Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας ενσωματωμένα σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	17
1.2.5 Χαμηλή παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα	17
1.3 Κατηγορίες συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας	19
1.3.1 Μηχανικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας	20
1.3.2 Αποθήκευση θερμικής ενέργειας	20
1.3.3 Συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας	20
1.3.4 Συστήματα αποθήκευσης χημικής ενέργειας	20
1.3.5 Συστήματα αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας	20
1.3.6 Υβριδικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας	20
2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (ECSS)	22
2.1 Μπαταρίες (BESS)	22
2.1.1 Επαναφορτιζόμενες Μπαταρίες	24
2.1.1.1 Μπαταρίες Μολύβδου-Οξέος (Lead-Acid battery - LA)	26
2.1.1.2 Μπαταρίες Μετάλλων-Αέρα (Metal-Air batteries)	29
2.1.1.3 Μπαταρίες Λιθίου – Μετάλλου (Lithium-metal batteries)	31
2.1.1.4 Μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου (Nickel-cadmium battery)	32
2.1.1.5 Μπαταρίες Νατρίου-βήτα (Sodium-beta batteries).....	33
2.1.1.6 Μπαταρίες Ιόντων-Λιθίου (Lithium-ion (Li-ion) batteries).....	38
2.1.1.7 Μπαταρίες πολυμερών-λιθίου (Lithium-Polymer Batteries)	42
2.1.2 Μπαταρίες ροής (Redox flow batteries, Hybrid flow batteries)	44
2.1.2.1 Μπαταρίες ροής βαναδίου (Vanadium redox batteries)	46
2.1.2.2 Μπαταρίες βρωμιούχου ψευδαργύρου (Zinc-bromine battery)	47
2.1.2.3 Μπαταρίες πολυσουλφιδικού βρωμίου (Polysulfide bromine batteries)	48
2.2 Υπερπυκνωτές (SCs)	50

2.2.1	Ιστορία	50
2.2.2	Δομή.....	52
2.2.3	Υλικά.....	55
2.2.4	Σύγκριση των υπερπυκνωτών με άλλους τύπους μπαταριών.....	56
2.2.5	Πρόβλεψη διάρκειας ζωής των υπερπυκνωτών.....	58
2.2.6	Μοντέλα διάρκειας ζωής	58
2.2.7	Η επίδραση της θερμοκρασίας.....	60
2.2.8	Η επίδραση της τάσης.....	60
2.2.9	Η επίδραση του Ρεύματος	61
2.2.10	Είδη Υπερπυκνωτών	62
2.2.10.1	Ηλεκτρικοί πυκνωτές διπλού στρώματος (Electric double layer capacitors, EDLCs).....	64
2.2.10.2	Ψευδοπυκνωτές (Pseudocapacitors)	67
2.2.10.3	Υβριδικοί Υπερπυκνωτές (Hybrid supercapacitors, HSC).....	69
3	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	76
3.1	Εφαρμογές μπαταριών και υπερπυκνωτών	76
3.1.1	Εφαρμογές υπερπυκνωτών	76
3.1.2	Εφαρμογές μπαταριών	79
3.1.2.1	Ένταξη των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας	79
3.1.2.2	Ρύθμιση συχνότητας – Πρωτεύων έλεγχος.....	79
3.1.2.3	Αξιοπιστία.....	80
3.1.2.4	Αύξηση της χωρητικότητας του δικτύου	80
3.1.2.5	Ποιότητα ισχύος.....	80
3.1.2.6	Ρύθμιση τάσης	80
3.1.2.7	Εξομάλυνση αιχμών	81
3.1.2.8	Φορητά και ευέλικτα Ηλεκτρονικά	81
3.1.2.9	Υβριδικά Ηλεκτρικά Οχήματα	82
3.1.2.10	Παροχή ηλεκτρικού ρεύματος	83
3.1.2.11	Αιολική/Ηλιακή Ενέργεια.....	84
3.1.2.12	Βιοϊατρικές εφαρμογές.....	84
3.1.2.13	Άμυνα και Αεροδιαστημική	85
3.2	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	85
3.2.1	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης μπαταριών.....	85
3.2.2	Υπερπυκνωτές.....	88
4	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89
4.1	Θέματα και Προκλήσεις.....	89
4.1.1	Αναπτυσσόμενη κατάσταση και προκλήσεις παγκοσμίως.....	89
4.1.2	Ζητήματα, προκλήσεις και εφαρμογή των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας στον πραγματικό κόσμο για την επίτευξη ολοκληρωμένων μικροδικτύων	91
4.1.2.1	Ζητήματα ένταξης συστήματος αποθήκευσης ενέργειας στο μικροδίκτυο	91
4.1.2.2	Πρακτικές εφαρμογές	93
4.2	Συμπεράσματα και Προτάσεις.....	95
5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	97

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση, σύγκριση και ανάλυση συστημάτων ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας, με ιδιαίτερη έμφαση στις μπαταρίες, τους υπερπυκνωτές και τις εφαρμογές τους. Η αυξανόμενη ζήτηση για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και η αυξανόμενη ανάγκη για βιώσιμα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας έχει δημιουργήσει μια επείγουσα ανάγκη για αποδοτικές και αποτελεσματικές λύσεις. Αυτή η εργασία στοχεύει να αντιμετωπίσει αυτό το πρόβλημα παρέχοντας μια ολοκληρωμένη και λεπτομερή ανάλυση αυτών των συστημάτων αποθήκευσης και διερευνώντας τις πιθανές εφαρμογές, τις επιπτώσεις και τις προκλήσεις τους. Προσφέρει χρήσιμες γνώσεις για ερευνητές, υπεύθυνους χάραξης πολιτικής και ενδιαφερόμενους φορείς στον κλάδο της ενέργειας. Η ολοκληρωμένη αξιολόγηση και σύγκριση αυτών των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας παρέχει μια λεπτομερή ανάλυση των επιδόσεων, των πλεονεκτημάτων και των περιορισμών τους. Επιπλέον, η διερεύνηση των εφαρμογών τους και των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τις προκλήσεις που αντιμετωπίζει η βιομηχανία αποθήκευσης ενέργειας.

Σκοπός και στόχοι

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να παρέχει μια εις βάθος ανάλυση των σύγχρονων συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, με επίκεντρο τις μπαταρίες, τους υπερπυκνωτές και τα ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης στο σύνολό τους. Ο στόχος είναι να αξιολογηθεί και να συγκριθεί η απόδοση αυτών των συστημάτων αποθήκευσης και να διερευνηθούν οι εφαρμογές, οι επιπτώσεις και οι προκλήσεις τους. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού θα διερευνηθούν τα ακόλουθα ερευνητικά ερωτήματα:

1. Ποιες είναι οι διαφορετικές κατηγορίες συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας;
2. Ποιο είναι το ιστορικό υπόβαθρο των ηλεκτροχημικών συστημάτων αποθήκευσης και ποιες είναι οι δομές και τα μοντέλα τους;
3. Ποιες είναι οι συγκριτικές επιδόσεις των μπαταριών, των υπερπυκνωτών και άλλων τύπων συστημάτων αποθήκευσης;
4. Ποιες είναι οι διάφορες εφαρμογές των ηλεκτροχημικών συστημάτων αποθήκευσης και ποιες είναι οι πιθανές επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και την κοινωνία;
5. Ποιες είναι οι προκλήσεις που αντιμετωπίζουν αυτές οι τεχνολογίες και ποια συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν με βάση τη συγκριτική αξιολόγηση που παρουσιάζεται σε αυτή την εργασία;

Απαντώντας σε αυτά τα ερευνητικά ερωτήματα, η παρούσα έρευνα στοχεύει στο να παρέχει μια ολοκληρωμένη και λεπτομερή ανάλυση. Στόχο αποτελεί η προσφορά πολύτιμων γνώσεων για ερευνητές, υπεύθυνους χάραξης πολιτικής και ενδιαφερόμενους φορείς που επιδιώκουν να αναπτύξουν και να εξελίξουν συστήματα αποθήκευσης ενέργειας για ένα βιώσιμο μέλλον.

Μεθοδολογία

Έγινε αξιολόγηση και σύγκριση της απόδοσης συστημάτων ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας, με επίκεντρο τις μπαταρίες και τους υπερπυκνωτές. Για τη διεξαγωγή της έρευνας έγιναν τα ακόλουθα βήματα:

- *Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας:* Πραγματοποιήθηκε μια εκτενής αναζήτηση σχετικών βάσεων δεδομένων για τον εντοπισμό άρθρων, βιβλίων και άλλων πηγών σχετικά με ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Οι όροι αναζήτησης περιελάμβαναν "μπαταρία", "υπερπυκνωτής", "αποθήκευση ενέργειας" και "ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης". Τα κριτήρια ένταξης για την επιλογή της βιβλιογραφίας ήταν η συνάφεια με το ερευνητικό ερώτημα, η ημερομηνία δημοσίευσης (από το 2010 έως το 2023) και η διαθεσιμότητα στα αγγλικά.
- *Εξαγωγή και ανάλυση δεδομένων:* Η επιλεγμένη βιβλιογραφία αναλύθηκε χρησιμοποιώντας συγκριτική προσέγγιση. Τα δεδομένα που εξήχθησαν περιλάμβαναν τα ακόλουθα κριτήρια: ενεργειακή πυκνότητα, πυκνότητα ισχύος, διάρκεια ζωής κύκλου, κόστος, περιβαλλοντικές επιπτώσεις και άλλες σχετικές παραμέτρους. Αναπτύχθηκε ένα σύνολο πινάκων για τη σύγκριση των διαφορετικών τύπων συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας με βάση αυτά τα κριτήρια. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση Microsoft Excel και MATLAB.
- *Παρουσίαση ευρημάτων:* Τα ευρήματα της συγκριτικής ανάλυσης παρουσιάζονται με τη μορφή πινάκων και κειμένου. Οι πίνακες περιλαμβάνουν μια λεπτομερή σύγκριση της απόδοσης των μπαταριών και των υπερπυκνωτών, καθώς και μια σύγκριση με άλλους τύπους συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, όπως μηχανικά, θερμικά και υβριδικά συστήματα. Σε αυτούς απεικονίζονται οι τάσεις και τα μοτίβα στα δεδομένα, ενώ στο κείμενο παρέχεται μια αφήγηση των κύριων ευρημάτων και συμπερασμάτων.

Καινοτομία

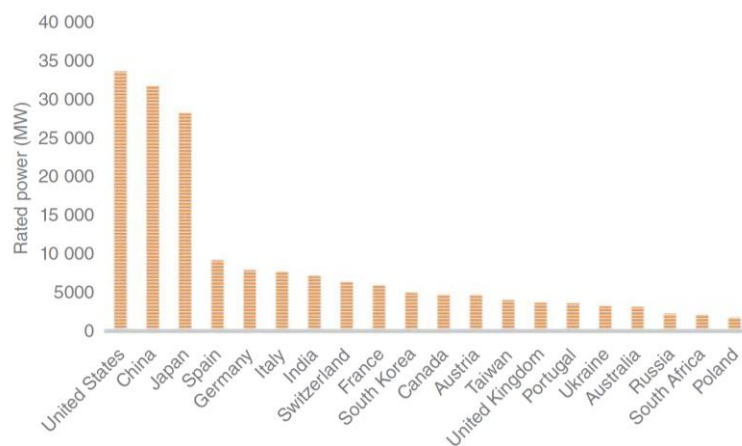
Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία ακολουθείται μια ολοκληρωμένη προσέγγιση ανάλυσης και σύγκρισης στατικών μέσων αποθήκευσης ενέργειας όπως μπαταρίες, υπερπυκνωτές και τα ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης στο σύνολό τους. Οι πίνακες που παρουσιάζονται προσφέρουν μια ολοκληρωμένη και λεπτομερή ανάλυση των συγκριτικών πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των διαφορετικών τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας με βάση εκτενή ανασκόπηση ενός μεγάλου αριθμού βιβλιογραφικών πηγών. Διερευνώνται οι διάφορες εφαρμογές των συστημάτων αυτών, συμπεριλαμβανομένων των πιθανών επιπτώσεών τους στο περιβάλλον και την κοινωνία, κάτι που αξίζει να σημειωθεί ως μια καινοτόμος πτυχή αυτής της έρευνας καθώς καταδεικνύει μια πρακτική και ολιστική προσέγγιση στις τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας. Προσφέρονται σημαντικές γνώσεις για ερευνητές, υπεύθυνους χάραξης πολιτικής και ενδιαφερόμενους που επιδιώκουν να αναπτύξουν και να εφαρμόσουν συστήματα αποθήκευσης ενέργειας για ένα βιώσιμο μέλλον. Σε αυτό το σημείο της έρευνας, η καινοτομία και πρωτοτυπία εντοπίζεται στην υπογράμμιση της σημασίας της εξέτασης των ευρύτερων επιπτώσεων των τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας πέρα από την τεχνική τους απόδοση.

1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : Εισαγωγή

1.1 Αναγκαιότητα συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας

1.1.1 Κύρια Έννοια της Αποθήκευσης Ενέργειας στο Σύστημα Ηλεκτρισμού

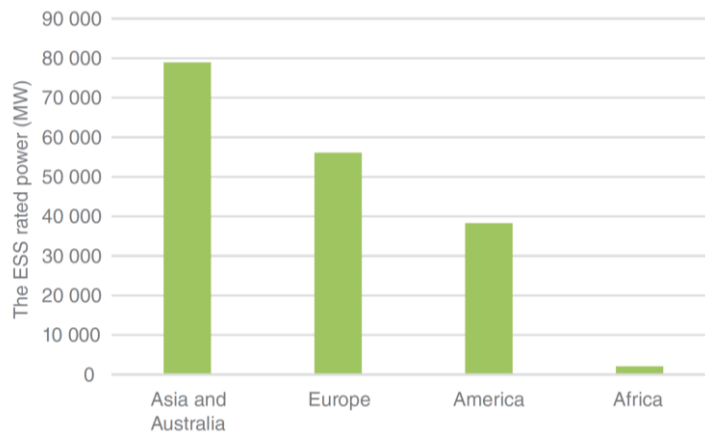
Οι εφαρμογές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε όλο τον κόσμο έχουν αναπτυχθεί και αυξηθεί εκθετικά λόγω των πλεονεκτημάτων τους έναντι των παραδοσιακών ενεργειακών πόρων, όπως οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα. Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η ταχεία ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχει δημιουργήσει ορισμένες προκλήσεις και για το σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας. Ένα από τα κύρια ζητήματα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι η διαλείπουσα παραγωγή, η οποία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η ηλιακή ακτινοβολία, η ταχύτητα του ανέμου και η κατεύθυνση, μεταξύ άλλων [1]. Οι παράγοντες αυτοί οδηγούν σε διακυμάνσεις στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η αξιοποίηση των Συστημάτων Αποθήκευσης Ενέργειας (ESS) μπορεί να αντιμετωπίσει αυτό το ζήτημα και να διαδραματίσει συμπληρωματικό ρόλο στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, προκειμένου να δημιουργηθεί ένα αξιόπιστο και βιώσιμο ενεργειακό σύστημα. Οι κορυφαίες χώρες όσον αφορά τα εγκατεστημένα έργα ESS ή εκείνα που πρόκειται να κατασκευαστούν παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Κορυφαίες χώρες σε ικανότητα ESS [2].

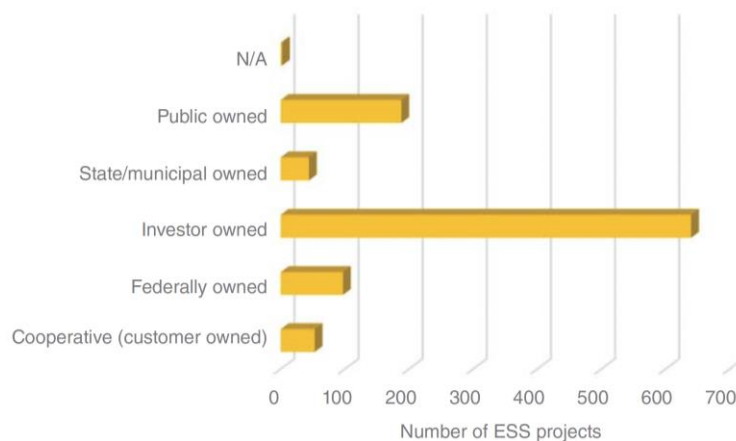
Σύμφωνα με το Σχήμα 1.1, οι Ηνωμένες Πολιτείες είναι η χώρα με την υψηλότερη χωρητικότητα ESS. Οι Ηνωμένες Πολιτείες έχουν περίπου 33,5 GW χωρητικότητας ESS [3]. Η Κίνα και η Ιαπωνία βρίσκονται στη δεύτερη και τρίτη θέση με χωρητικότητα 31.7 και 28.1 GW, αντίστοιχα. Εάν εξετάσουμε βαθύτερα το Σχήμα 1.1, υπάρχει σημαντική διαφορά στις ικανότητες αυτών των τριών χωρών σε σχέση με τις υπόλοιπες 17 χώρες. Για παράδειγμα, η ικανότητα ESS της Γερμανίας είναι 7,8 GW, η οποία είναι περίπου τέσσερις φορές χαμηλότερη από την ικανότητα ESS των Ηνωμένων Πολιτειών. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει ότι τα ESS θεωρούνται σημαντική συνιστώσα του ενεργειακού συστήματος στις Ηνωμένες Πολιτείες, την Κίνα και την Ιαπωνία. Παρά το γεγονός ότι οι εκτάσεις της Γερμανίας και της Ιαπωνίας είναι σχεδόν ίδιες, η ικανότητα ESS της Ιαπωνίας είναι πολύ μεγαλύτερη από τη Γερμανία. Ωστόσο, τα παρατηρούμενα στοιχεία δείχνουν ότι η έκταση μιας χώρας έχει θετική συσχέτιση με την ικανότητα εφαρμογής των ESS στις περισσότερες περιπτώσεις. Μια άλλη σημαντική παρατήρηση από το Σχήμα 1.1 σχετίζεται με το μερίδιο των ESS σε κάθε ήπειρο. Για παράδειγμα, στην Ασία και την Αυστραλία, λαμβάνοντας υπόψη την Κίνα, την Ιαπωνία,

την Ινδία, τη Νότια Κορέα, την Ταϊβάν και την Αυστραλία, το μερίδιο ESS ισούται με 79 GW. Στις ευρωπαϊκές κομητείες, αντιστοιχούν 56 GW της χωρητικότητας των ESS, το οποίο περιλαμβάνει την Ισπανία, τη Γερμανία, την Ιταλία, την Ελβετία, τη Γαλλία, την Αυστρία, το Ηνωμένο Βασίλειο, την Πορτογαλία, την Ουκρανία, τη Ρωσία και την Πολωνία. Η Βόρεια Αμερική έχει χωρητικότητα 38,3 GW που περιλαμβάνει τις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά. Τέλος, η Νότια Αφρική είναι η μόνη χώρα από την Αφρική που περιλαμβάνεται στις 20 κορυφαίες χώρες με ικανότητα ESS μόλις 2 GW. Ως εκ τούτου, η Ασία και η Αυστραλία ηγούνται, ακολουθούμενες από την Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική. Αυτός ο αριθμός χωρητικότητας των ESS για την Ευρώπη δείχνει ότι εάν το ενεργειακό δίκτυο των ευρωπαϊκών χωρών είναι συνδεδεμένο μεταξύ τους, η πραγματική τους ικανότητα ESS είναι υψηλότερη από εκείνη των τριών κορυφαίων χωρών του καταλόγου (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2 Η αθροιστική ικανότητα των ESS κάθε ηπείρου [2].

Ο τύπος ιδιοκτησίας των τρεχόντων έργων ESS δίνεται στο Σχήμα 1.3. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, υπάρχουν πέντε κύριες κατηγορίες ιδιοκτησίας των ESS. Τα περισσότερα από τα έργα ESS είναι έργα που ανήκουν σε επενδυτές, τα οποία δείχνουν ότι ανήκουν στις εταιρείες επενδύσεων που αναπτύσσουν το έργο. Υπάρχουν 640 έργα που υλοποιούνται και διαχειρίζονται από τους επενδυτές τους. Τα δημόσια έργα ESS βρίσκονται στη δεύτερη θέση και στη συνέχεια έπονται τα ομοσπονδιακά και τα κρατικά / δημοτικά έργα. Υπάρχουν 188 έργα που θεωρούνται δημόσια έργα και 53 έργα που ανήκουν σε συνεταιρισμούς. Στο Σχήμα 1.3, φαίνεται ότι υπάρχουν δύο έργα που δεν εμπίπτουν στις προαναφερθείσες κατηγορίες (η ιδιοκτησία τους δεν ανήκει στο κοινό, το κράτος, τον επενδυτή ή άλλες προαναφερθείσες κατηγορίες).



Σχήμα 1.3 Τύπος ιδιοκτησίας ESS [2].

Προκειμένου να παρουσιαστεί μια καλύτερη εικόνα σχετικά με τα εφαρμοσμένα έργα ESS σε όλο τον κόσμο, το Σχήμα 1.4 αντιπροσωπεύει την τρέχουσα κατάσταση των συνολικών εφαρμογών ESS σε όλο τον κόσμο. Το Σχήμα 1.4 δείχνει ότι υπάρχουν 1363 έργα από τα 1698 των οποίων ο σχεδιασμός και η κατασκευή έχουν ολοκληρωθεί και βρίσκονται σε κατάσταση λειτουργίας. Ο αριθμός αυτός ισούται σχεδόν με το 80% όλων των έργων του ESS που δημοσιεύονται επί του παρόντος. Εκατόν ογδόντα έργα βρίσκονται επίσης στη φάση της ανακοίνωσης και από αυτόν τον αριθμό ανακοινώθηκαν εννέα ESS, αλλά δεν κατασκευάστηκαν ποτέ. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την τρέχουσα κατάσταση των προγραμμάτων ESS μπορούν να βρεθούν στο Σχήμα 1.4.



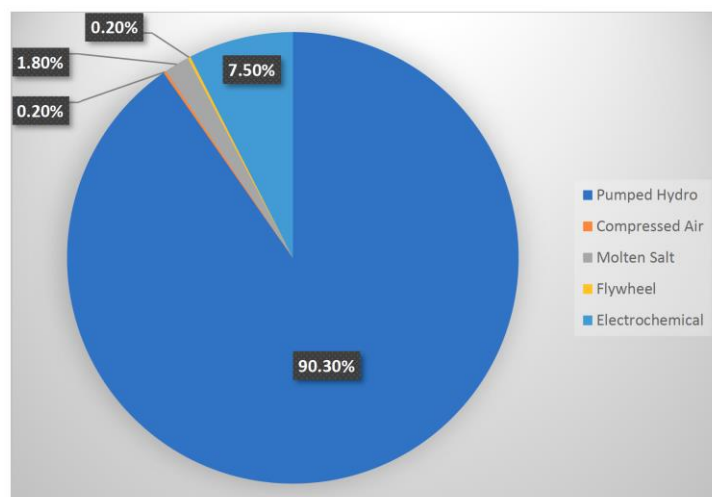
Σχήμα 1.4 Η τρέχουσα κατάσταση των συνολικών εφαρμογών ESS σε όλο τον κόσμο [2].

1.1.2 Αναγκαιότητα αποθήκευσης ενέργειας στο ηλεκτρικό σύστημα

Η ζήτηση για ενέργεια κυμαίνεται από τις ώρες αιχμής και τις ώρες εκτός αιχμής λόγω των ατομικών αναγκών και των κλιματικών επιπτώσεων. Η αποθήκευση της πλεονάζουσας ισχύος κατά τις ώρες εκτός αιχμής μπορεί να είναι επείγουσα ανάγκη, καθώς η παραγωγή μπορεί να ξεπεράσει τη συνολική ζήτηση. Η πρόκληση της αναντιστοιχίας ισχύος μεταξύ παραγωγής και ζήτησης γίνεται πιο σημαντική λόγω της διαλείπουσας λειτουργίας των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) [4]. Η αξιοπιστία του συμβατικού δικτύου επηρεάζεται από τη μεγάλη κλίμακας ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Είναι γενικά αποδεκτό ότι πάνω από 20% διείσδυση από διαλείπουσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορεί να αποσταθεροποιήσει σε μεγάλο βαθμό το σύστημα δικτύου. Τα ESS μεγάλης κλίμακας μπορούν να μετριάσουν πολλές από τις εγγενείς αναποτελεσματικότητες και ανεπάρκειες του συμβατικού δικτύου και να διευκολύνουν την πλήρη ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [5]–[7]. Γενικά, τα ESS μπορούν να εξισορροπήσουν την προσφορά και τη ζήτηση, να μειώσουν τις διακυμάνσεις της ισχύος, να μειώσουν την περιβαλλοντική ρύπανση και να αυξήσουν την αξιοπιστία και την αποδοτικότητα του δικτύου.

Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι οι εγκαταστάσεις αποθήκευσης ενέργειας, όταν προγραμματίζονται σωστά, είναι σε θέση να εξασφαλίζουν σταθερή ισχύ (έως και 90% κατά μέσο

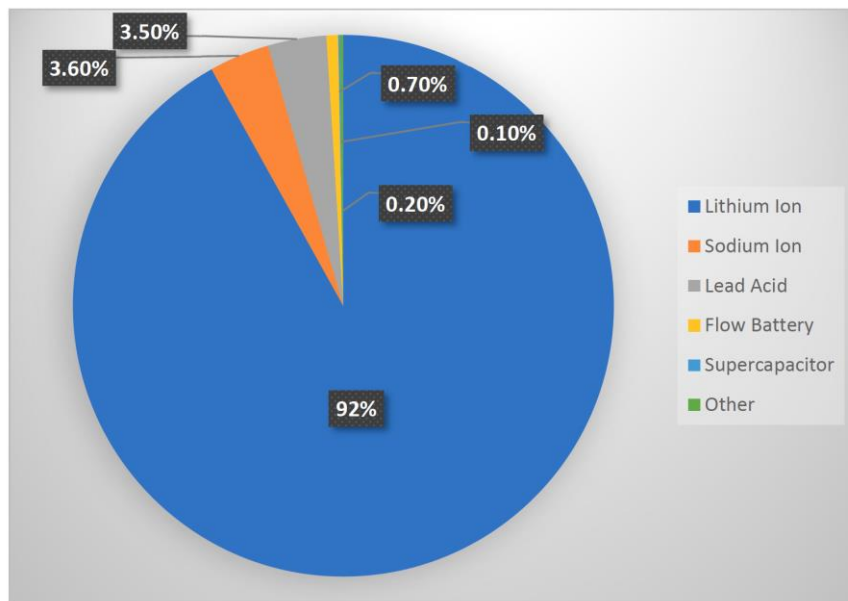
όρο της χωρητικότητας τους) κατά τη διάρκεια συνθηκών αιχμής φόρτωσης. Φορτίζοντας κατά τη διάρκεια ωρών χαμηλής ζήτησης και εκφορτίζοντας κατά τις ώρες αιχμής, τα ESS μπορούν να αποκομίσουν κέρδος από τις διαφορές στις τιμές της ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα ενισχύουν τη διαθεσιμότητα ενέργειας, μειώνοντας έτσι την ανάγκη για δαπανηρές γεννήτριες αιχμής και αποτρέποντας την απώλεια ανανεώσιμης ενέργειας. Αυτό θα πρέπει να υποστηρίζεται από ενισχυμένες τεχνικές πρόβλεψης και ελέγχου και να συντονίζεται πλήρως με την ευελιξία από την πλευρά της ζήτησης. Τα μικρής κλίμακας ESS βρίσκουν τη θέση τους σε νοικοκυριά ή μικρές επιχειρήσεις. Μπορεί να υπάρχουν δύο βασικοί λόγοι. Από τη μία πλευρά, μπορούν να αποθηκεύουν αυτοπαραγόμενη ενέργεια, συνήθως από φωτοβολταϊκά συστήματα, για μεταγενέστερη κατανάλωση. Από την άλλη, εάν υπάρχουν τιμολόγια σύνδεσης, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση του μεγέθους της σύνδεσης δικτύου, για την υποστήριξη της κατανάλωσης σε ώρες αιχμής με την αποθήκευση ενέργειας δικτύου σε ώρες εκτός αιχμής, ανεξάρτητα από το αν εγκαθίσταται ένα σύστημα αυτοπαραγωγής ή όχι. Τα οικονομικά και των δύο εφαρμογών εξαρτώνται από τη δομή των τιμολογίων. Τα ηλεκτρικά οχήματα (ηλεκτρικά οχήματα), συμπεριλαμβανομένων των μεταβατικών τεχνολογιών, όπως τα plug-in υβριδικά, αναμένεται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο. Η μεγάλη κλίμακας αποθήκευση ενέργειας με ισχύ 100 MW εγκαθίσταται συχνά σε όλο τον κόσμο από το 2020. Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία του CNESA, η συνολική εγκατεστημένη ισχύς αποθήκευσης ενέργειας παγκοσμίως έφτασε τα 191,1 GW μέχρι το τέλος του 2020 (αύξηση κατά 3,4 % σε σχέση με το προηγούμενο έτος) [8]. Το μεγαλύτερο μερίδιο (περίπου 90%) της χωρητικότητας αποθήκευσης ενέργειας καλύπτεται από αντλησιοταμίευση με ισχύ 172,5 GW. Η δεύτερη μεγαλύτερη εγκατεστημένη αποθήκευση ενέργειας είναι η αποθήκευση ηλεκτροχημικής ενέργειας με εγκατεστημένη ισχύ 14,1 GW. Η αποθήκευση ενέργειας μπαταρίας βρίσκεται στην κορυφή των τεχνολογιών ηλεκτροχημικής αποθήκευσης με εγκατεστημένη χωρητικότητα 13,1 GW (τύπος ιόντων λιθίου). Το 2020, η κλίμακα των έργων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας που τέθηκαν πρόσφατα σε λειτουργία στον κόσμο έφτασε τα 4,73 GW και η κλίμακα των προγραμματισμένων και υπό κατασκευή έργων υπερβαίνει τα 36 GW (τα περισσότερα από αυτά εφαρμόζονται στα έργα παραγωγής αιολικής και ηλιακής ενέργειας). Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται η παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς αποθήκευσης ενέργειας για τα έτη 2000-2020.



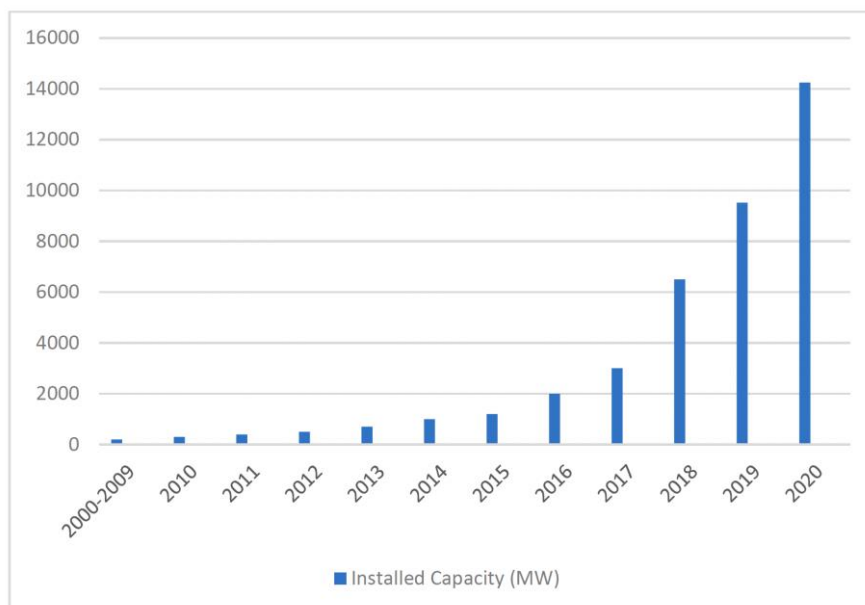
Σχήμα 1.5. Παγκόσμια αγορά αποθήκευσης ενέργειας κατά συνολική εγκατεστημένη ισχύ.

Το Σχήμα 1.6 δείχνει τους τύπους ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας ενώ το Σχήμα 1.7 παρουσιάζει την εγκατεστημένη ηλεκτροχημική ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας για τα έτη 2000–

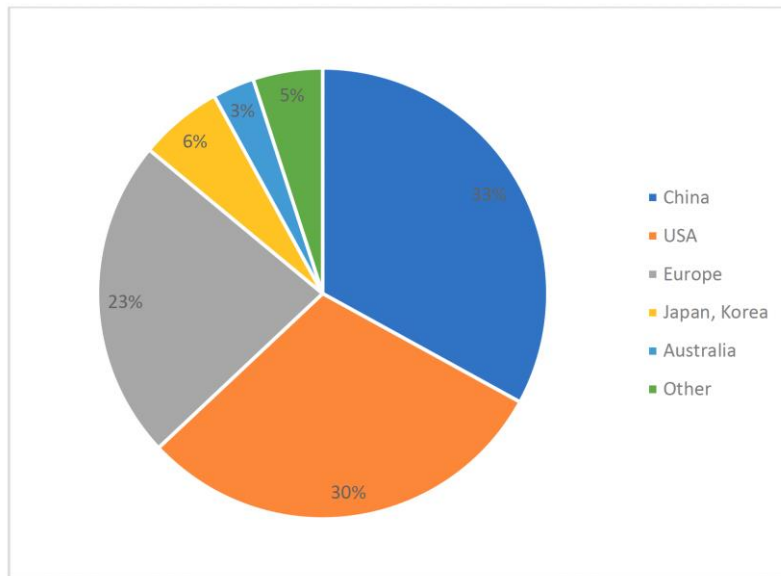
2020. Το Σχήμα 1.8 απεικονίζει την περιφερειακή εγκατεστημένη δυναμικότητα αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας για το 2020.



Σχήμα 1.6 Ηλεκτροχημικοί τύποι αποθήκευσης ενέργειας.



Σχήμα 1.7 Μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας ανά σωρευτική εγκατεστημένη ισχύ (2000–2020) [9].



Σχήμα 1.8 Περιφερειακή διανομή με νέα εγκατεστημένη ηλεκτροχημική ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας 2020 (MW%).

1.2 Σημασία των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας

1.2.1 Γενικά

Η αποθήκευση ενέργειας σήμερα πραγματοποιείται μέσα από τα ηλεκτρικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Αυτό εξηγεί τον βασικό ρόλο των ηλεκτρικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας στην αποθήκευση της περίσσειας ενέργειας. Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας έχουν σχεδιαστεί για να συντηρούν απρόβλεπτα περιστατικά σε ώρες αιχμής και εκτός αιχμής. Εφόσον δεν χρησιμοποιείται ολόκληρη η ποσότητα ηλεκτρισμού που παράγεται, η αποθήκευση της περίσσειας ενέργειας κατά τις ώρες χαμηλής ζήτησης βελτιώνει σημαντικά την απόδοση του συστήματος καθώς θα διατηρήσουν τις ποικίλες απαιτήσεις ισχύος σε διαφορετικούς χρόνους κατά τη διάρκεια της ημέρας.

1.2.2 Αλλαγή χαρακτηριστικών φορτίου

Η ζήτηση ενέργειας στο ηλεκτρικό σύστημα μεταβάλλεται στο χρόνο. Αυτό συχνά δημιουργεί ανομοιομορφία μεταξύ της προσφοράς και της ζήτησης, καθώς και διακοπτόμενη παροχή ισχύος. Ο συγχρονισμός του συστήματος ισχύος συνήθως χάνεται λόγω αυτού του φαινομένου. Οι μεταβολές της τάσης και της συχνότητας είναι πιο πιθανό να επηρεάσουν την σταθερότητα των συστημάτων [10]. Η εξισορρόπηση του φορτίου πραγματοποιείται με βάση την αλλαγή του φορτίου σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια της ημέρας ή του μήνα, με την χρήση μπαταριών.

1.2.3 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε καταναλωτές μακριά από το δίκτυο

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στα περισσότερα δίκτυα ηλεκτρικής ενέργειας, βρίσκεται σε απόσταση από τις αστικές περιοχές και αυτό συνοδεύεται από κάποιες απώλειες στην μεταφορά ενέργειας στους καταναλωτές. Το σύστημα μεταφοράς και διανομής μπορεί υπερφορτωθεί όταν οι γραμμές μεταφοράς δεν μπορούν να παρέχουν την απαιτούμενη ενέργεια μέχρι τον τελικό χρήστη.

Όταν η ζήτηση που απαιτείται από τον τελικό χρήστη είναι μεγαλύτερη από αυτή που μεταδίδεται, το σύστημα πρέπει να ρυθμιστεί κατάλληλα. Αν η ενέργεια που παράγεται είναι σε περίσσεια, τότε η επιπλέον ενέργεια πρέπει να περιοριστεί ή να μετατραπεί και αποθηκευτεί για μελλοντική χρήση. Τα θέματα που επισημάνθηκαν είναι σχετικές προκλήσεις που αποτυπώνονται στη βιβλιογραφία [35]. Οι συσκευές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας έχουν σχεδιαστεί για να μπορούν να παρέχουν ενέργεια για συγκεκριμένη διάρκεια για τον περιορισμό τέτοιων προκλήσεων παροχής ενέργειας. Σε περίπτωση που υπάρχει περίσσεια ενέργειας, μπορεί να αποθηκευτεί σε αυτές τις συσκευές αποθήκευσης και όταν η ζήτηση είναι υψηλή, η αποθηκευμένη ενέργεια μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για να τροφοδοτήσει τους καταναλωτές σε ένα ανεπαρκές χωρητικότητας σύστημα μεταφοράς, ένα σύστημα αποθήκευσης ESS ικανό να παρέχει ενέργεια σε ένα συγκεκριμένο χρονικό πλαίσιο μπορεί να μετριάσει τέτοιους περιορισμούς παροχής ισχύος. Τα συστήματα αυτά μπορούν να είναι μεγάλης ή μικρής κλίμακας μεγέθους, σταθερά ή κινητά, ανάλογα με την πλευρά του κόμβου στους υποσταθμούς όπου τα συστήματα ESS προορίζονται για χρήση, με στόχο την παροχή πρόσθετης ενέργειας στους τελικούς χρήστες σε καταστάσεις υπερφόρτωσης [11].

1.2.4 Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας ενσωματωμένα σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Τα πλεονεκτήματα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι σημαντικά όπως οι χαμηλές εκπομπές άνθρακα που σχετίζονται με αυτές τις μορφές παραγωγής ενέργειας και η αφθονία αυτών των πηγών που έχουν σχεδιαστεί για να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια ανάλογα με τη διαθεσιμότητα φυσικών πόρων, όπως το νερό ή ο άνεμος. Δυστυχώς, το αρχικό κόστος κεφαλαίου για την ανάπτυξη τέτοιων έργων είναι πολύ υψηλό, που σημαίνει ότι επί του παρόντος δεν είναι κατάλληλα για την κάλυψη της συνολικής ζήτησης της ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως [12]. Η διαλείπουσα λειτουργία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής ενέργειας είναι πολύ συχνή, ωστόσο, αυτό ποικίλει ανάλογα με την εποχή του χρόνου. Μια λύση για τα ζητήματα της διαλείπουσας λειτουργίας που σχετίζονται με την παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές είναι η εφαρμογή ενός συστήματος αποθήκευσης ενέργειας. Το σύστημα αποθήκευσης μπορεί να βοηθήσει στην εξισορρόπηση των μεταβολών ζήτησης ενέργειας σε καθημερινή βάση. Η όλη ιδέα είναι να αποθηκεύεται η περίσσεια ενέργειας όταν η ζήτηση είναι χαμηλή, ώστε αυτή η αποθηκευμένη ενέργεια να απελευθερωθεί στη συνέχεια όταν η ζήτηση είναι υψηλή. Ο σχεδιασμός οποιουδήποτε καταναλωμένου δικτύου θα απαιτήσει την ενσωμάτωση των τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας. Η προσθήκη περισσότερων ανανεώσιμων πηγών στο ηλεκτρικό σύστημα υποδηλώνει ότι τα συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας πρέπει να βελτιωθούν και να διερευνηθούν περαιτέρω για να ανταποκριθούν στην αναπτυσσόμενη αγορά [13].

1.2.5 Χαμηλή παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα

Η κλιματική αλλαγή εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα φυσικά συστήματα σε όλο τον κόσμο. Σε μια προσπάθεια να αντιμετωπίσουν και να μετριάσουν αυτούς τους κινδύνους, 195 έθνη συμφώνησαν να περιορίσουν την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας πολύ κάτω από τους 2 °C και να επιτύχουν καθαρή παγκόσμια ουδετερότητα εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG) έως το 2050 [14]. Το 2018, το 74% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στον κόσμο αποτελούνταν από CO₂, το 17% ήταν μεθάνιο (CH₄), το 6,3% υποξείδιο του αζώτου (N₂O) και το 2,3% φθοριούχα αέρια [15]. Η μεγαλύτερη πηγή αερίων του θερμοκηπίου από ανθρώπινες δραστηριότητες προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων για ηλεκτρική ενέργεια, θέρμανση και μεταφορές [16]. Ως εκ τούτου, η απαλλαγή του ενεργειακού συστήματος από τις

ανθρακούχες εκπομπές θα απαιτήσει σημαντικές μειώσεις των εκπομπών από τον τομέα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως, όπου επί του παρόντος η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας συμβάλλει στο 31% των συνολικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Ο τομέας της ηλεκτρικής ενέργειας πιθανότατα θα διαδραματίσει σημαντικότερο ρόλο στο μελλοντικό σύστημα ενεργειακού εφοδιασμού λόγω των υψηλότερων ποσοστών εξηλεκτρισμού (electrification rates) [17]. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι για τη απαλλαγή από τις ανθρακούχες εκπομπές απαιτείται μια οριζόντια προσέγγιση που θα περιλαμβάνει πολλούς τομείς. Τέτοιες προσεγγίσεις θα μπορούσαν να καθορίσουν νέες ευκαιρίες για την αποθήκευση ενέργειας, όπως η θέρμανση/ψύξη και τα συνθετικά καύσιμα για τον τομέα των μεταφορών [18].

Η εξασφάλιση χαμηλών εκπομπών ρύπων στα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας περιλαμβάνει συνήθως δύο στρατηγικές:

- i) βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης του υφιστάμενου συστήματος, για παράδειγμα, με αναβαθμίσεις των συστημάτων μεταφοράς και διανομής ή με μέτρα για τη βελτίωση της τελικής χρήσης ενέργειας, και
- ii) αντικατάσταση των πηγών παραγωγής υψηλής έντασης άνθρακα με πηγές παραγωγής χαμηλών ή μηδενικών εκπομπών, όπως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι πυρηνικοί σταθμοί και οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής με τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCS).

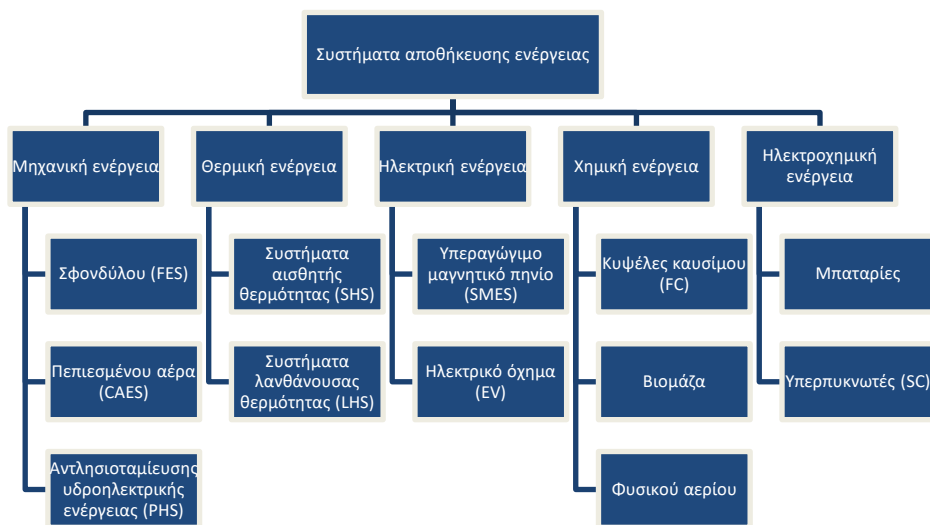
Η βασική πρόκληση της ενσωμάτωσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας, είναι η εξισορρόπηση της προσφοράς και της ζήτησης παρουσία μεταβλητής παραγωγής ενέργειας από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Σε αντίθεση με τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής που βασίζονται σε καύσιμα, όπου ένας ελεγχόμενος παράγοντας, δηλαδή η ποσότητα καυσίμου που παρέχεται στη μονάδα, καθορίζει την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με την ανανεώσιμη παραγωγή, μη ελεγχόμενοι παράγοντες όπως την ηλιακή ακτινοβολία και η ταχύτητα του ανέμου καθορίζουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε συνδυασμό με τις ευέλικτες τεχνολογίες παραγωγής χαμηλών εκπομπών άνθρακα και την επέκταση του δικτύου μεταφοράς, η αποθήκευση ενέργειας θα μπορούσε να χρησιμεύσει ώστε να καταστεί δυνατή η μεγαλύτερη ένταξη της παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στο δίκτυο. Όταν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας παράγουν περισσότερη ενέργεια από όση χρειάζεται, η επιπλέον ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί. Εναλλακτικά, όταν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι ανεπαρκείς, η αποθηκευμένη ενέργεια μπορεί να συμπληρώσει την προσφορά ηλεκτρικής ενέργειας για να καλύψει τη ζήτηση.

Υπάρχει μια ποικιλία επιλογών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας (ESS). Ωστόσο, καμία τεχνολογία δεν είναι κατάλληλη για όλες τις εφαρμογές. Αυτές οι επιλογές ποικίλλουν ως προς τα χαρακτηριστικά απόδοσης, το επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας και το κόστος, καθιστώντας τις κατάλληλες για διαφορετικές εφαρμογές. Στην βιβλιογραφία, υπάρχουν πολλές εργασίες που έχουν διερευνήσει πτυχές των ESS, όπως τεχνικά χαρακτηριστικά, οικονομικές ιδιότητες, λειτουργίες και εφαρμογές και στρατηγικές ελέγχου. Για παράδειγμα, οι Rotella et al. [19] δείχνουν το επενδυτικό και λειτουργικό κόστος κάθε τεχνολογίας και τον τρόπο με τον οποίο οι μελλοντικές προβλέψεις μπορεί να επηρεάσουν τη μαζική ανάπτυξή τους, οι Deane et al. επικεντρώνονται σε μια συγκεκριμένη τεχνολογία ESS, δηλαδή την αντλούμενη υδροηλεκτρική αποθήκευση ενέργειας, και παρουσιάζουν τα τρέχοντα και μελλοντικά τεχνοοικονομικά της χαρακτηριστικά [20], ενώ άλλοι παρέχουν μια ανασκόπηση των εφαρμογών ESS όπως τα ηλεκτρικά οχήματα και τα μικροδίκτυα [21], [22], στρατηγικές ελέγχου για μια συγκεκριμένη εφαρμογή [23] ή μια τεχνολογία [24]. Οι

Hannan et al. [25], αναθεωρούν τους αλγόριθμους βέλτιστου μεγέθους αποθήκευσης ενέργειας από την άποψη του σχεδιασμού, ενώ σε μια άλλη μελέτη οι ίδιοι [26], αναθεωρούν τις λειτουργικές πτυχές της αποθήκευσης εστιάζοντας σε στρατηγικές θερμικής διαχείρισης. Ορισμένες μελέτες ανασκόπησης επικεντρώνονται στο ρόλο μιας συγκεκριμένης τεχνολογίας. Για παράδειγμα, οι Maestre et al. [27] αναφέρονται στις δυνατότητες του πράσινου υδρογόνου για την επίτευξη συστημάτων ισχύος μηδενικών εκπομπών. Σε μια πρόσφατη δημοσίευση, οι He et al. [28] παρουσιάζουν μια λεπτομερή ανασκόπηση των τεχνολογιών και των οικονομικών στοιχείων των συστημάτων ESS εστιάζοντας στις τεχνικές ιδιότητες κάθε τεχνολογίας και συγκρίνοντας την καταλληλότητά τους για εφαρμογές συστημάτων ισχύος. Ενώ αυτές οι αναθεωρήσεις [25], [26], [29], [30] συζητούν, αν και εν συντομία, τον ρόλο των ESS στην ενσωμάτωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και στα συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας χαμηλών εκπομπών, επικεντρώνονται περισσότερο σε συγκεκριμένες πτυχές, όπως οι τεχνικές ιδιότητες, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά ή η καταλληλότητα των εφαρμογών, αντί να παρουσιάζουν τον ρόλο των ESS στο ευρύτερο πλαίσιο της απανθρακοποίησης του τομέα της ηλεκτρικής ενέργειας.

1.3 Κατηγορίες συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας

Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (ESS) διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη μετάβαση προς ένα πιο βιώσιμο και αξιόπιστο ενεργειακό μέλλον. Με την αυξανόμενη διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και την αυξανόμενη ζήτηση για αποθήκευση ενέργειας για την υποστήριξη της σταθερότητας και της αξιοπιστίας του δικτύου, η ανάπτυξη διαφόρων τεχνολογιών ESS έχει γίνει επίκεντρο έντονων προσπαθειών έρευνας και ανάπτυξης. Αυτό το κεφάλαιο παρέχει μια επισκόπηση της κατηγοριοποίησης των τεχνολογιών ESS με βάση τους μηχανισμούς αποθήκευσης ενέργειας τους. Οι κύριες κατηγορίες περιλαμβάνουν μηχανικά, θερμικά, ηλεκτρικά, χημικά και ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (βλ. Σχήμα 1.9), το καθένα με τις μοναδικές αρχές λειτουργίας και τα πλεονεκτήματά του. Κατανοώντας τα χαρακτηριστικά κάθε κατηγορίας και των υποκατηγοριών της, αυτό το κεφάλαιο στοχεύει να παρέχει μια ολοκληρωμένη κατανόηση της ποικιλομορφίας των τεχνολογιών ESS που διατίθενται για διάφορες εφαρμογές.



Σχήμα 1.9 Κατηγοριοποίηση Συστημάτων Αποθήκευσης Ενέργειας.

1.3.1 Μηχανικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας

Η αποθήκευση ενέργειας με τη χρήση μηχανικών συστημάτων πραγματοποιείται με τη μετατροπή της ενέργειας σε μηχανική και ηλεκτρική. Κατά την εκτός - αιχμής διάρκεια, ενώ η ζήτηση παραμένει σε χαμηλά επίπεδα, καθίσταται η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε μηχανική. Στην περίπτωση που η ζήτηση βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα, τότε η ενέργεια θα μετατραπεί σε ηλεκτρική [31]. Η χρησιμότητα τέτοιων τύπων συστημάτων οφείλεται στη δυνατότητα της αποθηκευμένης ενέργειας η οποία δύναται με ευκολία να μετατραπεί σε μηχανική ή ηλεκτρική [32]. Οι συνήθεις τύποι μηχανικών συστημάτων είναι η αποθήκευση ενέργειας σφονδύλου (FES), η αποθήκευση ενέργειας πεπιεσμένου αέρα (CAES) και η αντλησιοταμίευση (PHS)

1.3.2 Αποθήκευση θερμικής ενέργειας

Η εφαρμογή αποθήκευσης θερμικής ενέργειας χρησιμοποιείται με την αποθήκευση θερμότητας ή ψυχρού μέσου αποθήκευσης χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασία, τόπο και ισχύ [33]. Η αποθήκευση θερμικής ενέργειας (TES) αποθηκεύει ενέργεια με θέρμανση ή τήξη υλικών. Η ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό παίρνει τη μορφή αισθητής θερμότητας ή λανθάνουσας θερμότητας. Εφαρμόζονται ως επί το πλείστον σε διάφορα βιομηχανικά κτίρια καθώς και σε κτίρια κατοικιών, π.χ. θέρμανση ή ψύξη χώρων, θέρμανση και ψύξη διεργασιών [34], παραγωγή νερού με διαφορετικές θερμοκρασίες καθώς και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

1.3.3 Συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας

Η διαφορά των συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας από τα υπόλοιπα έγκειται στο γεγονός ότι η ενέργεια αποθηκεύεται απευθείας με την μορφή ηλεκτρικής ή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας. Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται τα υπεραγώγιμα μαγνητικά πηνία (SMES) και τα ηλεκτρικά οχήματα (EV).

1.3.4 Συστήματα αποθήκευσης χημικής ενέργειας

Στην κατηγορία αυτή εμπίπτουν η αποθήκευση υδρογόνου, η αποθήκευση βιομάζας (ξυλώδη φυτά, βότανα - καύση, υδρόβια φυτά - υγροποίηση), οι κυψέλες καυσίμου (FC) και η αποθήκευση φυσικού αερίου (μεθάνιο, υδρογόνο).

1.3.5 Συστήματα αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας

Τα συστήματα ηλεκτροχημικής αποθήκευσης θα αναλυθούν λεπτομερώς στο 2^ο κεφάλαιο καθώς αποτελούν το κύριο θέμα της παρούσας μελέτης και αναφέρονται στην αξιοποίηση ηλεκτροχημικών διεργασιών για την αποθήκευση ή και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

1.3.6 Υβριδικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας

Με τον πολλαπλασιασμό της παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας, η τυχαιότητα και η διακύμανση της παραγωγής γίνονται πιο σημαντικές. Για την ευστάθεια του δικτύου ισχύος, το εγκατεστημένο ESS θα πρέπει να έχει μεγάλη χωρητικότητα και γρήγορη ταχύτητα απόκρισης. Ωστόσο, οι επιδόσεις της τεχνολογίας ESS δεν μπορούν να ανταποκριθούν πλήρως στις απαιτήσεις του δικτύου ηλεκτρικής

ενέργειας, γεγονός που οδηγεί στην εμφάνιση του υβριδικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας (HESS). Τα συστήματα αυτά συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά διαφορετικών ESS, συγκεντρώνουν διαφορετικές τεχνολογίες ESS σύμφωνα με μια συγκεκριμένη αναλογία χωρητικότητας, βελτιώνουν τη συνολική απόδοση του συστήματος και διαθέτουν ευρείες προοπτικές εφαρμογής σε συστήματα ισχύος. Τα συστήματα HESS προτάθηκαν για πρώτη φορά από τους R.A.Dougal et al., το 2002, και θεωρητικά αποδεικνύεται ότι ο συνδυασμός διαφορετικών τεχνολογιών ESS μπορεί να προσφέρει καλύτερη απόδοση, και να βελτιώσει τη διάρκεια ζωής του κύκλου του συνολικού συστήματος [35].

2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Τεχνολογίες ηλεκτροχημικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας (EcSS)

Τα ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (EcSS) είναι οι παλαιότερες τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας όπου μια αναστρέψιμη χημική αντίδραση χρησιμοποιείται, στο ενεργό υλικό/ηλεκτρολύτη, για την παραγωγή/αποθήκευση συνεχούς ρεύματος. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται οι μπαταρίες (BESS) και οι Υπερπυκνωτές (SCs). Στην γενικότερη κατηγορία των μπαταριών έχουμε τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες (rechargeable batteries), τις μπαταρίες ροής (redox flow batteries, RFB) και τις υβριδικές μπαταρίες ροής (hybrid flow batteries, HFB).

2.1 Μπαταρίες (BESS)

Όλες οι συμβατικές δευτερεύουσες (επαναφορτιζόμενες) μπαταρίες αποθήκευσης ενέργειας (BESS) και οι μπαταρίες ροής (RFB) αποθηκεύουν την ηλεκτρική ενέργεια με τη μορφή χημικής ενέργειας και emπίπτουν στα γενικότερα συστήματα EcSS [36]. Τα ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (EcSS) είναι η μεγαλύτερη διαθέσιμη ομάδα συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας με ευρύ φάσμα ενεργειακών πυκνοτήτων από 10 Wh/kg έως 13 kWh/kg, με απόδοση 70-80% χωρίς επιβλαβείς εκπομπές και ελάχιστη ανάγκη συντήρησης [37]. Λόγω της διαθεσιμότητάς τους σε διάφορα μεγέθη και εύκολης μεταφοράς, τα συστήματα EcSS είναι εμπορικά επιτυχημένα σε εφαρμογές που αφορούν οικιστικά και εμπορικά κτίρια [38].

Προκειμένου να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο τάσης/ισχύος σε ένα σύστημα BESS, ένας αριθμός ηλεκτροχημικών κυψελών συνδέεται σε σειρά ή παράλληλα. Κάθε κυψέλη έχει δύο ηλεκτρόδια: άνοδο (που συμμετέχει στην αντίδραση οξειδωσης με απώλεια ηλεκτρονίων) και κάθοδο (ταυτόχρονα συμμετέχει στην αντίδραση αναγωγής με την απόκτηση ηλεκτρονίων) μαζί με έναν ηλεκτρολύτη σε στερεά, υγρή ή ιξώδη κατάσταση [39]. Στη λειτουργία εκφόρτισης, ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής μετακινούν ηλεκτρόνια σε ένα εξωτερικό κύκλωμα (φορτίο). Σε λειτουργία φόρτισης η εξωτερική τάση που εφαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων αποκαθιστά τη χημική ενέργεια με μία αναστρέψιμη αντίδραση όπως φαίνεται στο Σχήμα 10 [40]. Προκειμένου να αποκτηθεί το απαιτούμενο δυναμικό στην ηλεκτροχημική κυψέλη, η επιλογή της κατάλληλης ανόδου (οξειδωτικό υλικό) και της καθόδου (αναγωγικό υλικό) είναι ζωτικής σημασίας στον σχεδιασμό των κυψελών. Ο Πίνακας 2.1 παραθέτει τα τυπικά δυναμικά αναγωγής κατά φθίνουσα σειρά. Όταν δύο υλικά που υπάρχουν στον κατάλογο συζεύγνυνται σε μια ηλεκτροχημική κυψέλη, αυτό στην κορυφή εμφανίζει καθοδική συμπεριφορά και αυτό στο κάτω μέρος εμφανίζει ανοδική συμπεριφορά [41].

Αντίδραση αναγωγής	Τυπικό ηλεκτροχημικό δυναμικό (V)
$F_2(g)+2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$S_2O_8^{2-}(aq)+2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq)$	+2.01
$O_2(g)+4H^+(aq)+4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23
$Br_2(l)+2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.09
$Ag^+(aq)+e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq)+e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$I_2(l)+2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0.54
$Cu^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Sn^{4+}(aq)+2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$S(s)+2H^+(aq)+2e^- \rightarrow H_2S(g)$	+0.14
$2H^+(aq)+2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Sn^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$V^{3+}(aq)+e^- \rightarrow V^{2+}(aq)$	-0.26
$Fe^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq)+3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$Mn^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$Na^+(aq)+e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq)+e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04

Πίνακας 2.1 Πίνακας τυπικών αντιδράσεων αναγωγής σε διάφορα υλικά ηλεκτροδίων συσσωρευτών και αντίστοιχα ηλεκτροχημικά δυναμικά [41].

Τα συστήματα επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών BESS συνεπικουρούν αποτελεσματικά τις περισσότερες σταθερές και κινητές εφαρμογές, παρέχοντας ευέλικτο εύρος πυκνοτήτων ισχύος (90 kW/m³ έως 10 MW/m³) και ενεργειακών πυκνοτήτων (75 kWh/m³ έως 800 kWh/m³) [42]. Χρησιμοποιούνται επίσης για τη ρύθμιση των συχνοτήτων και τη σταθεροποίηση των διακυμάνσεων ρεύματος/τάσης σε συστήματα διαχείρισης ενέργειας δικτύου και κοινής ωφέλειας [43]. Κατά την εφαρμογή μεγάλης κλίμακας BESS, τα σημαντικότερα εμπόδια είναι οι χαμηλοί χρόνοι κύκλου λειτουργίας και το υψηλό κόστος συντήρησης, αν και τα μεγάλης κλίμακας σταθερά συστήματα BESS, όπως μπαταρίες Pb-acid, NiCd, ZnBr και Ιόντων Λιθίου, είναι σήμερα διαθέσιμα στο εμπόριο [37]. Σε αντίθεση με το πλεονέκτημα της σχετικά σύντομης περιόδου κατασκευής (περίπου 12 μήνες), πολλές τεχνολογίες BESS υποφέρουν από προκλήσεις διάθεσης τοξικών χημικών υλικών ή ανακύκλωσης ενώ παράλληλα απαιτούν χαμηλά ποσοστά εκφόρτισης προκειμένου να έχουν μεγάλο χρόνο ζωής [44].

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι συστημάτων BESS, οι οποίοι μπορούν γενικά να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες:

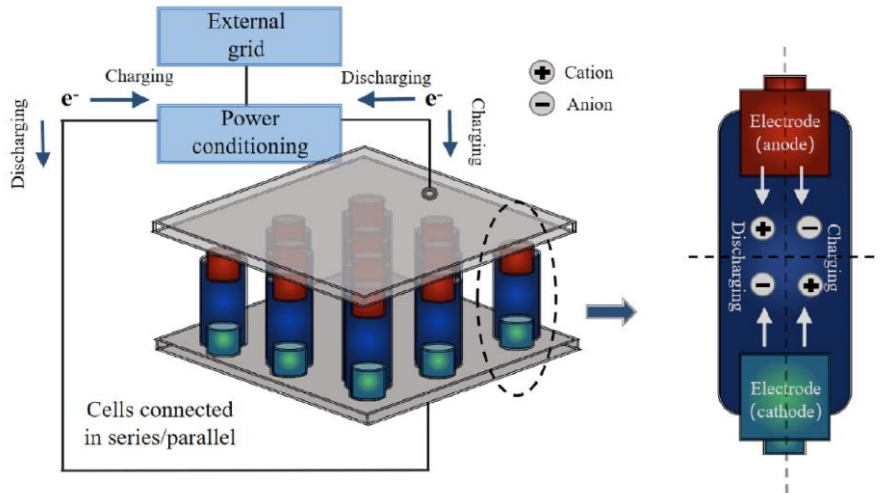
- ◇ Ενσωματωμένα συστήματα αποθήκευσης BESS (π.χ. μπαταρίες μολύβδου-οξέος, ιόντων λιθίου, νατρίου-θείου, νικελίου-καδμίου και ένυδρου νικελίου-μετάλλου) και
- ◇ Συστήματα εξωτερικής αποθήκευσης BESS (π.χ. οξειδοαναγωγική ροή βαναδίου, συστήματα ZnBr και Zn-air).

Στα ενσωματωμένα (integrated) συστήματα αποθήκευσης BESS, δεν υπάρχει χωρικός διαχωρισμός μεταξύ της μονάδας μετατροπής ενέργειας και του ενεργού υλικού όπου πραγματοποιείται η φόρτιση/εκφόρτιση. Στο ενσωματωμένο σύστημα, η μονάδα μετατροπής ισχύος και το υλικό αποθήκευσης ενέργειας είναι με φυσικό τρόπο ενσωματωμένα και τα ποσοστά ισχύος και ενέργειας σχετίζονται με την ικανότητα αποθήκευσης. Από την άλλη πλευρά, στο εξωτερικό (external) σύστημα BESS, η μονάδα μετατροπής ισχύος και το υλικό αποθήκευσης ενέργειας διαχωρίζονται και τα ποσοστά ισχύος και ενέργειας είναι ανεξάρτητα από την ικανότητα αποθήκευσης, ανάλογα με τις ανάγκες του συστήματος. [45]. Μεταξύ των πολλών τύπων συστημάτων BESS που είναι διαθέσιμα, δεν μπορούμε να δηλώσουμε ότι το συγκεκριμένο BESS είναι καλύτερο από άλλα, καθώς καμία τεχνολογία BESS δεν κατατάσσεται στην κορυφή σε όλες τις τεχνικές παραμέτρους που απαιτούνται από το φορτίο. Ανάλογα με την ισχύ της εφαρμογής και τις ενεργειακές κατατάξεις, το μέγεθος, το βάρος, το χρόνο απόκρισης, το βάθος εκφόρτισης DoD, τη θερμοκρασία λειτουργίας και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, θα ληφθεί μια μοναδική απόφαση για την κάθε περίπτωση [42]. Οι ακόλουθες υποενότητες καλύπτουν την περιγραφή αρκετών σημαντικών τεχνολογιών BESS που είναι διαθέσιμες σήμερα.

2.1.1 Επαναφορτιζόμενες Μπαταρίες

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ως συσκευές μακροπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας, π.χ. μπαταρίες ιόντων λιθίου, είναι μακράν η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία ESS. Για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, η άνοδος παρέχει ηλεκτρόνια και η κάθοδος απορροφά ηλεκτρόνια. Ο διαχωριστής παρέχει ηλεκτρική μόνωση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και ο ηλεκτρολύτης είναι υπεύθυνος για τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ της καθόδου και της ανόδου. Η τυπική δομή των μπαταριών απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1 [46]. Το Σχήμα 2.2 περιγράφει τα στοιχεία μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου, συμπεριλαμβανομένης της καθόδου, της ανόδου, του διαχωριστή και του

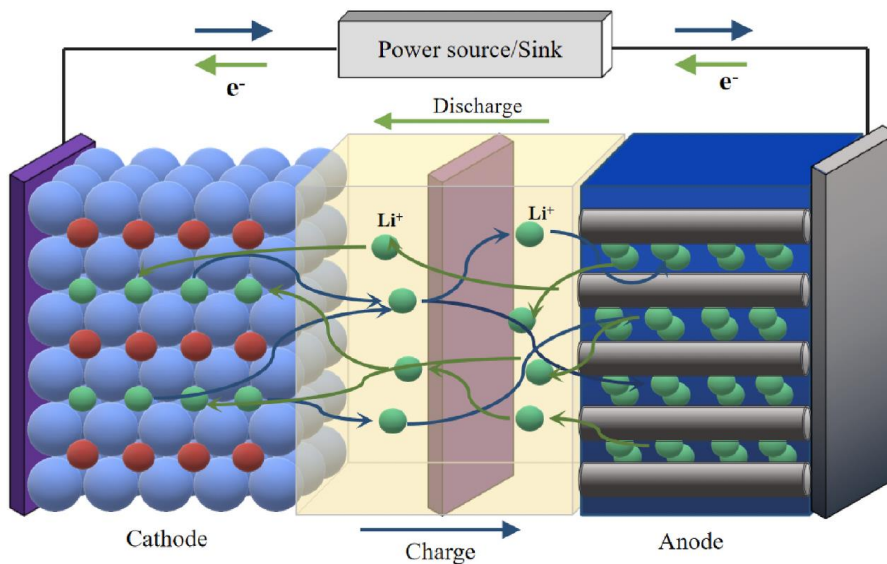
ηλεκτρολύτη, και υπογραμμίζει τη ροή ιόντων κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης. Αυτή η απεικόνιση παρέχει μια θεμελιώδη κατανόηση των ηλεκτροχημικών αρχών που διέπουν τη λειτουργία των μπαταριών ιόντων λιθίου.



Σχήμα 2.1 Σχηματικό διάγραμμα μπαταριών [7].

Στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ανήκουν οι μπαταρίες:

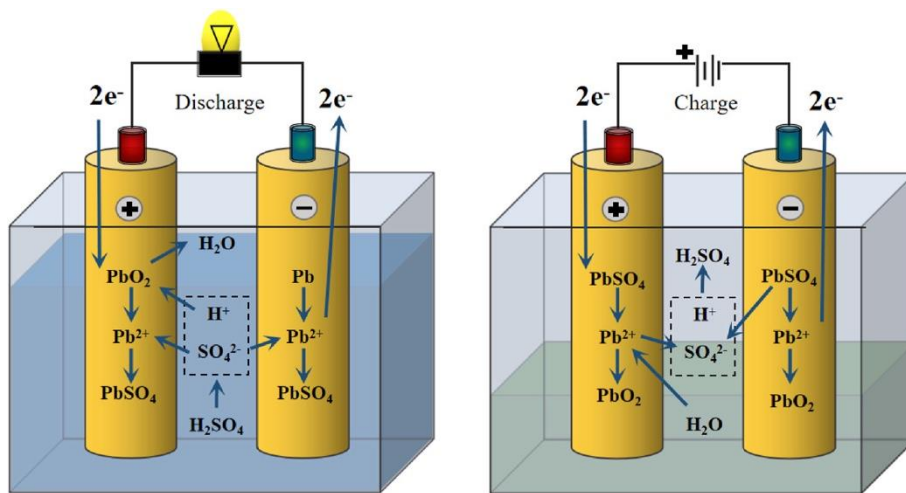
- ◇ Ιόντων λιθίου (Li-ion) (βλ. Σχήμα 2.2).
- ◇ Μολύβδου οξέος (Lead-acid)
- ◇ Θειούχου νατρίου (NaS)
- ◇ ZEBRA
- ◇ Nickel-based
- ◇ Metal-air



Σχήμα 2.2 Διάγραμμα χημείας μπαταριών ιόντων λιθίου [47].

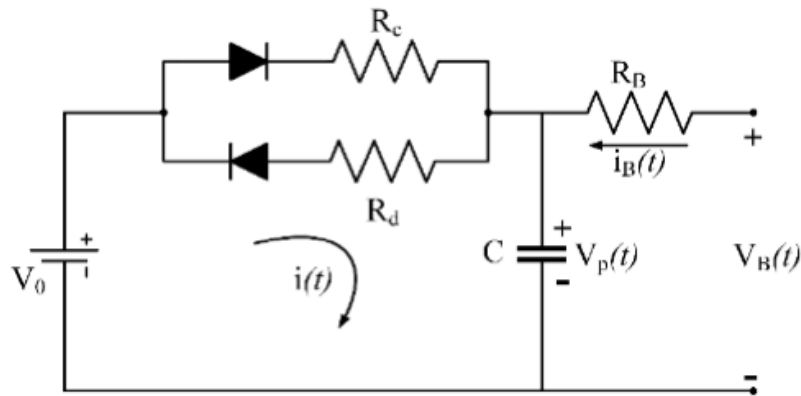
2.1.1.1 Μπαταρίες Μολύβδου-Οξέος (Lead-Acid battery - LA)

Η μπαταρία μολύβδου-οξέος (LA) είναι η παλαιότερη (εφευρέθηκε το 1859) και ένας από τους πιο συνηθισμένους τύπους μπαταριών. Ήταν η πρώτη μπαταρία που μπορούσε να φορτιστεί περνώντας αντίστροφο ρεύμα μέσα από αυτήν [48]. Έχει χρησιμοποιηθεί για περισσότερα από 150 χρόνια, και έτσι οι μπαταρίες μολύβδου οξέος είναι μια εξαιρετικά αξιόπιστη, ώριμη και παγκοσμίως αποδεκτή τεχνολογία [49]. Αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (σφουγγάρι - μεταλλικό μολύβδο ως άνοδος και διοξείδιο του μολύβδου ως κάθοδος) βυθισμένα σε ηλεκτρολύτη θειικού οξέος. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, και τα δύο ηλεκτρόδια καλύπτονται από θειικό μολύβδο κατά τη φόρτιση και τα δύο ηλεκτρόδια εισέρχονται στην αρχική τους κατάσταση [50], [51]. Το Σχήμα 2.3 παρουσιάζει ένα σχηματικό διάγραμμα για τις μπαταρίες μολύβδου οξέος.



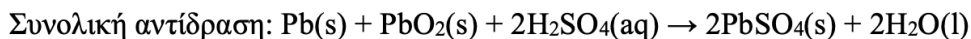
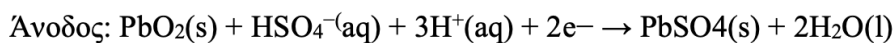
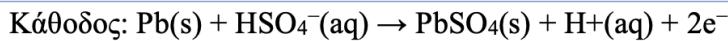
Σχήμα 2.3 Χημικές αντιδράσεις μπαταριών μολύβδου-οξέος κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση [52].

Μια διάταξη ηλεκτροχημικών κυψελών που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων είναι αυτό που είναι γνωστό ως ηλεκτρική μπαταρία. Εάν μπορεί να μετρηθεί η τάση ανοιχτού κυκλώματος της πλήρως αποφορτισμένης μπαταρίας, τότε οι μπαταρίες μολύβδου οξέος φορτίζονται πλήρως [53]. Μια μπαταρία ονομάζεται αποφορτισμένη όταν δεν υπάρχουν ελεύθερα φορτία μέσα στην μπαταρία και η τάση κυψέλης VO είναι η μόνη πηγή τάσης. Για μαθηματικούς σκοπούς μοντελοποίησης, υιοθετείται ένα απλοποιημένο ισοδύναμο κύκλωμα μιας μπαταρίας μολύβδου οξέος με βάση το μη γραμμικό μοντέλο Thevenin, το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4. Αυτό το μοντέλο εξετάζει τη δυναμική συμπεριφορά της μπαταρίας που προκαλείται από τη χωρητικότητα C των πλακών της μπαταρίας, η τάση κατά μήκος της οποίας είναι V_c και από την αντίσταση μεταφοράς φορτίου της μπαταρίας, R_B. Εδώ, τα R_c και R_d είναι οι αντιστάσεις που συναντώνται από το ρεύμα της μπαταρίας i_B κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση, αντίστοιχα. V_B είναι η τάση ακροδεκτών της μπαταρίας.



Σχήμα 2.4 Ισοδύναμο κύκλωμα επαναφορτιζόμενης μπαταρίας μολύβδου-οξέος που βασίζεται στο μη γραμμικό μοντέλο *Thevenin* [53].

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις μπαταρίες μολύβδου οξέος δίνονται παρακάτω [49]:

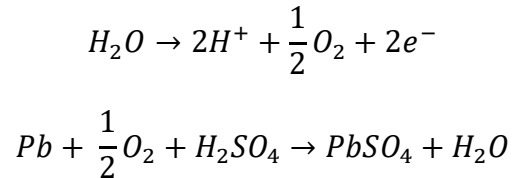


Οι μπαταρίες LA είναι φθηνότερες από άλλες τεχνολογίες μπαταριών, αλλά σχετικά βαρύτερες και ογκώδεις σε μέγεθος και χρειάζονται περισσότερο χρόνο κατά τη φόρτιση σε σύγκριση με άλλους τύπους μπαταριών [49], [54]. Λειτουργούν σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ -5°C και 40°C και έχουν ονομαστική τάση κυψέλης 2 V [55], [56]. Η απόδοση των μπαταριών μολύβδου-οξέος μειώνεται όταν εκτίθενται σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και απότομων θερμοκρασιακών μεταβολών. Η διάρκεια ζωής της μπαταρίας μειώνεται σημαντικά κάτω από τέτοιες δυσμενείς συνθήκες [50].

Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα των μπαταριών μολύβδου-οξέος είναι ο γρήγορος χρόνος απόκρισης (<5 ms), ο χαμηλός ημερήσιος ρυθμός αυτοεκφόρτισης, η υψηλή απόδοση κύκλου (περίπου 80%), η υψηλή αξιοπιστία και το χαμηλό ενεργειακό κόστος κεφαλαίου (50-500 \$ / kWh) [57]. Επιπλέον, απαιτεί αμελητέα συντήρηση και δεν εμφανίζει το φαινόμενο μνήμης, επομένως, η επαναλαμβανόμενη φόρτιση της μερικώς φορτισμένης μπαταρίας μολύβδου οξέος δεν επηρεάζει τη μέγιστη χωρητικότητα. Τέλος, οι μπαταρίες μολύβδου οξέος έχουν σχεδιαστεί για να μπορούν να αποθηκεύουν ενέργεια για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα επειδή παρουσιάζουν χαμηλή ημερήσια αυτοεκφόρτιση, μικρότερη από 0,1% [58].

Τα μειονεκτήματά των μπαταριών LA περιλαμβάνουν χαμηλότερο χρόνο κύκλου λειτουργίας και δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον (χρήση συστατικών βαρέων μετάλλων, εκρηκτικά αέρια) [57], [59]. Ωστόσο, σύμφωνα με το Battery Council International (BCI), το ποσοστό ανακύκλωσης των μπαταριών μολύβδου οξέος είναι 99,4%, γεγονός που τις καθιστά το κορυφαίο ανακυκλωμένο προϊόν των ΗΠΑ [60]. Οι μπαταρίες LA έχουν μικρή διάρκεια ζωής (1000 έως 2000 κύκλοι) και δεν μπορούν να αποφορτιστούν σε βάθος. Τόσο οι πυκνότητες ενέργειας όσο και οι πυκνότητες ισχύος είναι επίσης χαμηλές (50-80 Wh/kg και 150-300 W/kg, αντίστοιχα) για αυτές τις μπαταρίες [61]. Υπάρχουν επίσης ορισμένες δυσκολίες που αντιμετωπίζονται για την εφαρμογή power cycling [62], με περιορισμένο χρόνο φόρτισης. Η υπερβολική φόρτιση της μπαταρίας μολύβδου οξέος, δηλαδή, η

υπέρβαση της τιμής τάσης του στοιχείου σε $\sim 2,39$ V [63], οδηγεί σε απώλεια νερού στον ηλεκτρολύτη. Επομένως, πρέπει να προστεθεί νερό ως συντήρηση για τη σωστή λειτουργία της μπαταρίας. Κατά τη διάρκεια της υπερφόρτισης, σχηματίζεται ένα θεϊκό στρώμα στη θετική πλάκα. Αυτή η εναπόθεση θεϊκού στρώματος είναι μια μόνιμη συνέπεια και δεν μπορεί να αντιστραφεί με τη φόρτιση της μπαταρίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της διάρκειας ζωής του κύκλου της μπαταρίας μολύβδου οξέος. Οι χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της φάσης υπερφόρτισης είναι οι εξής [49]:



Λόγω των προαναφερόμενων ελλείψεων, οι μπαταρίες LA έχουν περιορισμένη χρήση σε εφαρμογές μεγάλης ισχύος και συχνών κύκλων βαθιάς φόρτισης, αλλά αντ' αυτού μπορούν να χρησιμοποιηθούν εφαρμογές stand-by, όπως συστήματα εξομάλυνσης αιχμών, και αδιάλειπτα τροφοδοτικά (UPS). Χρησιμοποιούνται επιπρόσθετα ευρέως από πολλές διαφορετικές βιομηχανίες, όπως οι τηλεπικοινωνίες, τα συστήματα ραδιοφώνου και τηλεόρασης, τα ηλιακά, τα ηλεκτρικά οχήματα, τα αυτοκίνητα, τα περονοφόρα ανυψωτικά οχήματα, ο φωτισμός έκτακτης ανάγκης κ.λπ. [64]. Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές και τεχνολογίες για να τροποποιήσουν τη χημεία των μπαταριών LA και να αποκτήσουν τις επιθυμητές ιδιότητες, όπως αυξημένη διάρκεια ζωής, αυξημένο βάθος εκφόρτισης (DoD) και αυξημένη ενεργειακή πυκνότητα [61], [65], [66]. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές επικεντρώνονται κυρίως στην αξιοποίηση καινοτόμων υλικών, π.χ. μπαταρίες μολύβδου-αντιμονίου, σφραγισμένες μπαταρίες μολύβδου-οξέος (VRLA) που ρυθμίζονται με βαλβίδες, μπαταρίες φωτισμού εκκίνησης και ανάφλεξης (SLI) για την παράταση του χρόνου κύκλου λειτουργίας και την ενίσχυση της ικανότητας βαθιάς εκφόρτισης [67], όπως και για τη συνεργασία των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την υποδοχή της διαλείπουσας παραγωγής αιολικής και φωτοβολταϊκής ενέργειας [68].

Οι μπαταρίες VRLA έχουν χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρικά οχήματα τα τελευταία χρόνια λόγω της υψηλής ειδικής ισχύος, της γρήγορης ταχύτητας φόρτισης και του χαμηλού κόστους συντήρησης. Η τεχνολογία VRLA περιλαμβάνει μπαταρίες από γυαλί προσρόφησης (AGM) και μπαταρίες γέλης. Το υλικό ηλεκτρολυτών των μπαταριών AGM είναι ένα στερεό υλικό από ίνα γυαλιού, το οποίο μπορεί να απορροφήσει οξύ χωρίς διαρροές [69]. Ο ηλεκτρολύτης μιας μπαταρίας γέλης είναι ένα ατελές στερεό υλικό (που μοιάζει με γέλη) χωρίς οξύ και διαρροές [37], [70]. Οι μπαταρίες καταστρέφονται μόνιμα εάν εμφανιστούν φυσαλίδες μέσα στην γέλη. Οι Zhen, Tian, et al. [71] προτείνουν μια μέθοδο για μπαταρίες μολύβδου-οξέος, όπου το κράμα Pb-Ca-Sn-Al και το VRLA χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της υψηλής απώλειας νερού των μπαταριών μολύβδου-οξέος. Οι TingTing, Meng και Shang Shengjie [72] χρησιμοποιούν πολυεπίπεδα χωρίσματα AGM σε εξαιρετικά λεπτές μπαταρίες μολύβδου-οξέος και κατασκευάζουν μπαταρίες μολύβδου-οξέος με εκτύπωση 3D, η οποία βελτιώνει την απόδοση και μειώνει τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις. Οι Qingxuan, Lin [73] εισάγουν ένα είδος διαχωρισμένων μπαταριών μολύβδου-οξέος, οι οποίες διαιρούν το εσωτερικό του περιβλήματος της μπαταρίας σε διάφορες οπές και πακέτα συσσωρευτών για να βελτιώσουν την χωρητικότητα και τη διάρκεια ζωής των μπαταριών μολύβδου-οξέος.

2.1.1.2 Μπαταρίες Μετάλλων-Αέρα (Metal-Air batteries)

Οι μπαταρίες μετάλλων-αέρα (Metal-air) έχουν υψηλές θεωρητικές ενεργειακές πυκνότητες της τάξης των 1300-1100 Wh/kg υψηλότερες από την τρέχουσα θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών ιόντων λιθίου (450 Wh/kg) [74]. Οι τιμές στον Πίνακα 2.2 αντιπροσωπεύουν την ενεργειακή πυκνότητα κάθε τύπου μπαταρίας σε όρους Wh / kg και Wh / L, οι οποίες είναι σημαντικές μετρήσεις για το πόση ενέργεια μπορούν να αποθηκεύσουν οι μπαταρίες ανά μονάδα βάρους και όγκου, αντίστοιχα [75].

Μεταλλικό Οξυγόνο	Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (V)	Ενεργειακή πυκνότητα κατά βάρος (Wh/kg)	Ενεργειακή πυκνότητα κατ'όγκο (Wh/L)	Παρατηρήσεις
Al-air	2.71	4116	14100	Πρωτεύοντα στοιχεία
Ca-air	3.10	2980	9960	-
Mg-air	3.10	3991	12200	Πρωτεύοντα στοιχεία
Fe-air	1.35	763	1431	Δευτερεύοντα στοιχεία
Li-air	2.96	3458	6102	Δευτερεύοντα στοιχεία
Zn-air	1.68	1054	5960	Δευτερεύοντα στοιχεία

Πίνακας 2.2 Η ενεργειακή πυκνότητα των πιο διαδεδομένων μπαταριών μετάλλου-αέρα. [76].

Σχηματίζουν οξειδία/υπεροξειδία μετά την αντίδραση αναγωγής από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Γενικά, οι μπαταρίες μετάλλου-αέρα ταξινομούνται σε δύο ομάδες: η μία είναι τα υδατικά ηλεκτρολυτικά στοιχεία που δεν είναι ευαίσθητα στην υγρασία και η δεύτερη ομάδα βασίζεται σε ηλεκτρολύτη απρωτικού διαλύματος, ο οποίος είναι ευαίσθητος σε υγρασία και μπορεί να υποστεί βλάβη από αυτή [77]. Σημειώνεται ότι οι απρωτικοί διαλύτες εμφανίζουν ισχυρά δίπολα και έχουν την ικανότητα να διαλύουν θετικά φορτισμένα είδη μέσω των αρνητικών φορτίων των διπόλων τους.

Οι μπαταρίες ασβεστίου-αέρα (Ca-air) είναι πολύ ακριβές και η χωρητικότητά τους υποβαθμίζεται σταδιακά. Έτσι, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση, το Ca χρησιμοποιείται ως κράμα μετάλλων σε ηλεκτρόδια.

Οι μπαταρίες μαγνησίου-αέρα (Mg-air) έχουν υψηλή θεωρητική τάση (3,10 V), χαμηλό κόστος, μικρό βάρος, είναι ακίνδυνες. Προτιμώνται κυρίως σε υποθαλάσσιες εφαρμογές οχημάτων, ωστόσο τα προβλήματα υψηλής αυτοεκφόρτισης και παραγωγής θερμότητας έχουν περιορίσει τη χρήση τους [77].

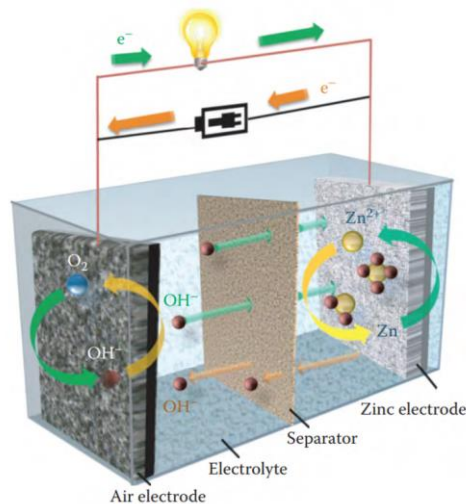
Οι μπαταρίες σιδήρου-αέρα (Fe-air) έχουν χαμηλή πρακτική ειδική ενέργεια περίπου 760 Wh /kg, προσφέρουν χαμηλό κόστος και παρατεταμένους κύκλους ζωής. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με κυψέλες καυσίμου, όπου το υδρογόνο που σχηματίζεται κατά την οξείδωση του σιδήρου θα καταναλωθεί από την κυψέλη καυσίμου και στην αντίστροφη

λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, το παραγόμενο υδρογόνο χρησιμοποιείται για την αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου σε μεταλλικό σίδηρο [78].

Οι μπαταρίες αλουμινίου-αέρα (Al-air) έχουν πολύ υψηλή θεωρητική ειδική ενέργεια 4116 Wh/kg και τάση ακροδεκτών (2,71 όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2, που μπορεί να φτάσει έως και 2,75 V στην περίπτωση του Al_2O_3). Είναι επίσης οικονομικές εάν το προϊόν αντίδρασης ανακυκλώνεται. Ο κύριος περιορισμός αυτής της τεχνολογίας είναι η αδυναμία ηλεκτρικής επαναφόρτισης και το αλουμίνιο πρέπει να αντικαθίσταται μετά από κάθε εκφόρτιση. Λόγω της μη αναστρεψιμότητας των κυψελών και του υψηλού ρυθμού αυτοεκφόρτισης, οι μπαταρίες Al-air παράγουν θερμότητα και προκαλούν απώλεια νερού, γεγονός που απαιτεί συντήρηση με αντικατάσταση νερού που χάνεται [77].

Η μπαταρία λιθίου-αέρα (Li-air) έχει υψηλή θεωρητική ειδική ενέργεια 11140 Wh/kg (εξαιρουμένου του αέρα), σχεδόν 100 φορές μεγαλύτερη από άλλες μπαταρίες, ενώ η βενζίνη έχει 10150 Wh/kg ειδική ενέργεια [78]. Οι πρακτικές τιμές είναι χαμηλότερες τουλάχιστον κατά 50%, περίπου 3500 Wh/kg, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2. Ωστόσο, ο κίνδυνος για την ασφάλεια λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας του Li με τον αέρα (κίνδυνος ανάφλεξης) και την υγρασία περιορίσει τις εφαρμογές του [79].

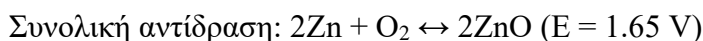
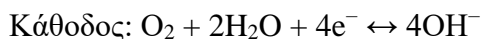
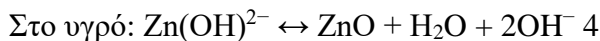
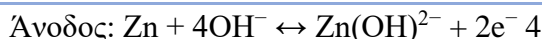
Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα (Zn-air), προς το παρόν, είναι πιο ελκυστικές και τεχνικά εφικτές μεταξύ των διαφόρων διαθέσιμων μπαταριών μετάλλων-αέρα [80]. Η θεωρητική ειδική ενέργειά τους είναι 1350 Wh/kg και η πρακτική ενεργειακή πυκνότητα τους 1054 Wh/kg. Το βασικό μοντέλο της μπαταρίας αέρα Zn έχει τρία μέρη: άνοδο που αποτελείται από μέταλλο ψευδαργύρου, έναν διαχωριστή και αέρα ως ηλεκτρόδιο καθόδου όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5.



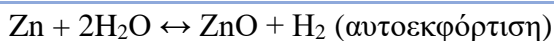
Σχήμα 2.5 Σχηματική αναπαράσταση μπαταρίας ψευδαργύρου-αέρα [76].

Έχουν μοναδικά χαρακτηριστικά που συνδυάζουν τις ιδιότητες των κυψελών καυσίμου και των συμβατικών μπαταριών. Μπορούν να επαναφορτιστούν ηλεκτρικά και μηχανικά χωρίς να αλλάξουν το σχήμα τους, γεγονός που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων τύπων μπαταριών [81]. Κατά την εκφόρτιση, τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταξύ της ανόδου ψευδαργύρου και της καθόδου αέρα παρουσία του ηλεκτρολύτη, επομένως λαμβάνει χώρα μια αντίδραση αναγωγής οξυγόνου στην κάθοδο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ιόντων υδροξειδίου. Αυτά τα ιόντα υδροξειδίου μεταναστεύουν από την άνοδο στην κάθοδο και σχηματίζουν το αδιάλυτο οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, λαμβάνει

χώρα η αντίστροφη οξειδοαναγωγική αντίδραση στη διεπαφή ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη που αποθηκεύει την ηλεκτρική ενέργεια στην μπαταρία Zn-air [82]. Οι συνολικές χημικές αντιδράσεις μέσα στην μπαταρία Zn-air δίνονται παρακάτω.



Η απόδοση αμπερωρίων του ηλεκτροδίου ψευδαργύρου επηρεάζεται από την αυτοεκφόρτιση λόγω της παρασιτικής διάβρωσης και της θερμοδυναμικής αστάθειας του ψευδαργύρου στον υδατικό ηλεκτρολύτη. Ως αποτέλεσμα της αυτοεκφόρτισης σχηματίζεται αέριο υδρογόνο [81].



Ο ρυθμός αντίδρασης της μπαταρίας Zn-air ελέγχεται από τη ροή του αέρα, προκειμένου να αυξηθεί ο κύκλος ζωής. Οι μπαταρίες Zn-air ταξινομούνται σε τρεις τύπους με βάση την εφαρμογή τους στα ηλεκτρικά οχήματα (EV):

- (i) Κύρια ενσωματωμένη μπαταρία
- (ii) Μηχανικά αντικατασταθείσες δευτερεύουσες μπαταρίες ηλεκτροδίων ψευδαργύρου
- (iii) Δευτερεύουσες μπαταρίες ηλεκτρολύτη/πολτού ψευδαργύρου.

Ωστόσο, ο σχηματισμός δενδρίτη στην άνοδο του ψευδαργύρου, η μη ομοιόμορφη διάλυση του ψευδαργύρου, το υψηλότερο δυναμικό φόρτισης από ότι το δυναμικό εκφόρτισης και ο απαιτητικός σχεδιασμός της καθόδου αέρα περιορίσαν την εμπορευσιμότητα των μπαταριών Zn-Air [81], [83].

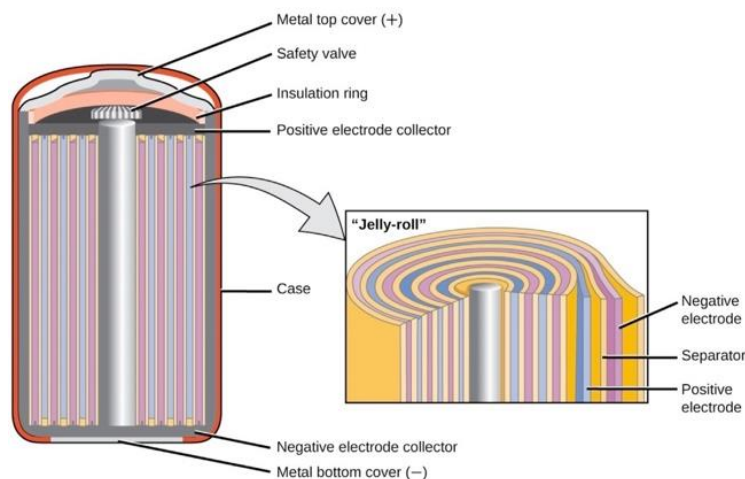
2.1.1.3 Μπαταρίες Λιθίου – Μετάλλου (*Lithium-metal batteries*)

Οι μπαταρίες μετάλλου-λιθίου είναι ένας τύπος πρωτογενών μπαταριών ή αναλωσίμων μπαταριών, οι οποίες χρησιμοποιούν μεταλλικό λίθιο ως άνοδο. Ο M. Stanley Whittingham, χημικός στην Exxon τη δεκαετία του 1970, πρωτοστάτησε στην κατασκευή μπαταριών μετάλλου λιθίου. Το Li ως υλικό ανόδου είναι ένα εξαιρετικά αντιδραστικό μέταλλο, το οποίο απελευθερώνει εύκολα ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματίσει ένα ιόν Li^+ . Στον αρχικό σχεδιασμό, το δισουλφίδιο του τιτανίου χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος. Εκείνη την εποχή, ήταν μια ιδέα που ήταν δύσκολο να εφαρμοστεί, καθώς αυτός ο σχεδιασμός οδήγησε σε εκρήξεις. Στη συνέχεια, οι ερευνητές δοκίμασαν ένα σχεδιασμό παρεμβολής - εισάγοντας στρώματα ενός διαφορετικού υλικού μεταξύ των στρωμάτων του λιθίου. Με την παρεμβολή του γραφίτη, η αντιδραστικότητά του θα μπορούσε να μειωθεί. Οι εξελίξεις στην μπαταρία μετάλλου λιθίου γέννησαν σταδιακά τη βραβευμένη με Νόμπελ ανακάλυψη των μπαταριών ιόντων λιθίου [84]. Ο Whittingham κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας την αρχικά αναπτυγμένη μπαταρία 2,5 V (άνοδος Li - κάθοδος TiS_2) [85], αλλά χρειάστηκαν οι προσπάθειες των John B. Goodenough, Whittingham και Akira Yoshino για την ανάπτυξη της μπαταρίας ιόντων λιθίου όπως τη γνωρίζουμε σήμερα. Το λίθιο είναι ένα από τα ελαφρύτερα μέταλλα, γεγονός που καθιστά τις μεταλλικές μπαταρίες Li πολύ ελαφριές σε βάρος. Έχουν επίσης

υψηλή πυκνότητα φόρτισης. Η τάση εξόδου τους μπορεί να κυμαίνεται από 1,5-3,7 V. Οι μπαταρίες Li θα μπορούσαν να έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών από ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης έως ηλεκτρικά οχήματα. Οι μπαταρίες μετάλλου λιθίου επισκιάστηκαν από την επιτυχία των μπαταριών ιόντων λιθίου. Ωστόσο, σχεδόν μισό αιώνα αργότερα, πρόκειται να επιστρέψουν, καθώς πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι οι μεταλλικές μπαταρίες Li θα μπορούσαν να έχουν πιθανότητες να ξεπεράσουν σε αποτελεσματικότητα τις μπαταρίες ιόντων λιθίου [86], [87]. Υπάρχουν δύο κύρια προβλήματα που σχετίζονται με τις μεταλλικές μπαταρίες λιθίου: το γεγονός ότι είναι επιρρεπείς σε εκρήξεις και το σχηματισμό δενδριτών. Οι δενδρίτες είναι μικρές προεξοχές που μοιάζουν με αιχμές που σχηματίζονται στην άνοδο των μεταλλικών μπαταριών Li. Αυτοί μπορούν να διασπάσουν τον διαχωριστή μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, δημιουργώντας βραχυκύκλωμα μέσα στην μπαταρία. Οι ερευνητές εργάζονται για να μετριάσουν αυτά τα ζητήματα αναπτύσσοντας νέα υλικά και δομές καθόδου, υλικά παρεμβολής και επιφανειακές επικαλύψεις για την άνοδο [88]. Πολύ σύντομα, οι μεταλλικές μπαταρίες Li ενδέχεται να μπου σε παραγωγή μεγάλης κλίμακας και να ξεπεράσουν άλλες τεχνολογίες μπαταριών που είναι διαθέσιμες σήμερα.

2.1.1.4 Μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου (Nickel-cadmium battery)

Αυτές οι αλκαλικές επαναφορτιζόμενες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας υπάρχουν από το 1950 [50], πράγμα που σημαίνει ότι η σημασία τους στη βιομηχανία έχει σαφώς τεκμηριωθεί. Οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου (Ni-Cd) περιλαμβάνουν μια ένωση υδροξειδίου του νικελίου/οξειδίου του υδροξειδίου του νικελίου $Ni(OH)_2$ ως θετικό ηλεκτρόδιο, ενώ το αρνητικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από κάδμιο/υδροξείδιο του καδμίου $Cd(OH)_2$ [50] και το υδροξείδιο του καλίου (KOH) που χρησιμεύει ως ηλεκτρολύτης. Ενώ βρίσκεται σε κατάσταση φόρτισης, το οξύδιο του υδροξειδίου του νικελίου είναι το ενεργό υλικό για το θετικό ηλεκτρόδιο και το μεταλλικό κάδμιο είναι το ενεργό υλικό για το αρνητικό ηλεκτρόδιο [50]. Κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης, $NiOOH$ και μεταλλικό Cd εμφανίζονται στα θετικά και αρνητικά ηλεκτρόδια [50]. Το Σχήμα 2.6 δείχνει ένα σχηματικό διάγραμμα για την μπαταρία νικελίου-καδμίου.



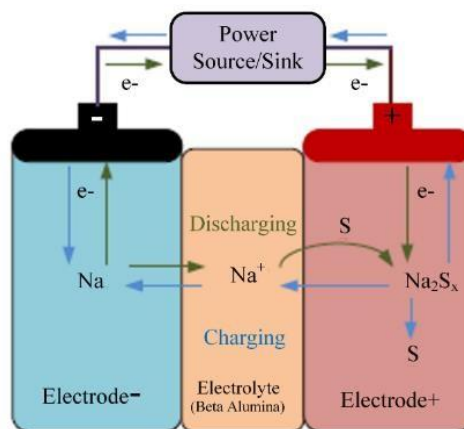
Σχήμα 2.6 Σχηματικό διάγραμμα για μπαταρία νικελίου καδμίου [118].

Οι μπαταρίες Ni-Cd χρησιμοποιούνται εκτενώς σε εφαρμογές ηλεκτρικής ενέργειας και παρέχουν περισσότερα πλεονεκτήματα από τις μπαταρίες LA όσον αφορά τον μεγαλύτερο κύκλο ζωής (3000-4000 κύκλοι που μπορούν να φτάσουν έως και 50 000 κύκλους ανάλογα με το DoD) [50] και μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα (60-90 Wh/kg) σε συνδυασμό με χαμηλότερες απαιτήσεις

συντήρησης αλλά με υψηλότερο κόστος ανά kWh [55], [89]. Παρ' όλα αυτά, ο κύκλος ζωής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το DoD [90], καθώς μπορεί να φτάσει σε περισσότερους από 50.000 κύκλους στο 10% του DoD. Η μπαταρία Ni-Cd έχει πολύ μικρή εσωτερική αντίσταση λόγω της οποίας ο κύκλος φόρτισης/εκφόρτισης είναι πολύ γρήγορος [91]. Οι μπαταρίες Ni-Cd μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βιομηχανικές εφαρμογές όπως UPS, μεγάλη αποθήκευση ενέργειας για συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, κλπ. Η ενεργειακή απόδοση των μπαταριών νικελίου-καδμίου εξαρτάται από την τεχνολογία που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τους. Οι πλάκες τύπου τσέπης έχουν ενεργειακή απόδοση 60% [92], οι πλάκες πυροσυσσωμάτωσης/PBE έχουν 73%, οι πλάκες ινών έχουν 83% και οι πλάκες πυροσυσσωμάτωσης έχουν επίσης 73% ενεργειακή απόδοση. Για να λειτουργούν με υψηλό επίπεδο απόδοσης, απαιτείται υψηλός ρυθμός φόρτισης σε πολύ γρήγορο κύκλο [91]. Η χαμηλή εσωτερική αντίσταση τους σημαίνει ότι μπορούν να παράγουν υψηλό επίπεδο ισχύος για περίπου δύο ώρες κατά τη λειτουργία τους [50]. Αν και αυτές οι μπαταρίες παρέχουν αρκετά καλά τεχνικά χαρακτηριστικά, έχασαν τη δημοτικότητά τους τη δεκαετία του 1990 από την μπαταρία νικελίου-υδριδίου μετάλλου (Ni-MH) λόγω της τοξικότητας του νικελίου και του καδμίου και του υψηλότερου κόστους. Για λόγους υγείας, η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης που προτείνει την ανακύκλωση του 75% των συνολικών μπαταριών Ni-Cd [93] καθιστά αβέβαιο το μέλλον αυτών των μπαταριών.

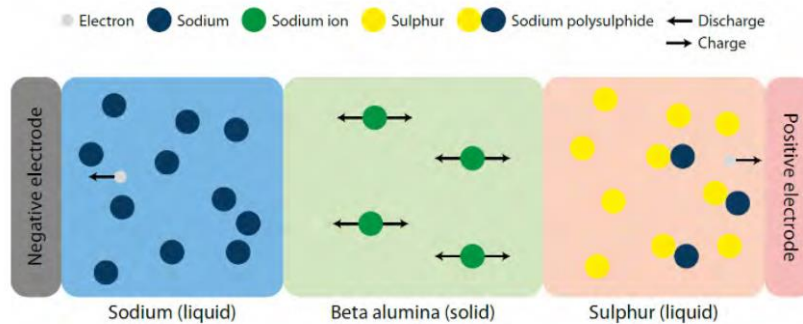
2.1.1.5 Μπαταρίες Νατρίου-βήτα (Sodium-beta batteries)

Στην ηλεκτροχημεία των μπαταριών νατρίου-βήτα (Na-beta), ανταλλάσσεται νάτριο μεταξύ των ηλεκτροδίων κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση, σε θερμοκρασία λειτουργίας πάνω από το σημείο τήξης του νατρίου (σχεδόν 350°C). Χρησιμοποιούν μια παχιά σωληνοειδή μεμβράνη βήτα-αλουμίνας ως ηλεκτρολύτη που μεταφέρει τα ιόντα Na^+ και επίσης δρα ως υλικό ηλεκτρικής απομόνωσης μεταξύ των ηλεκτροδίων [94]. Το θειούχο νάτριο (Na-S) και το αλογονίδιο νατρίου-μετάλλου είναι οι δύο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά καθόδου στις μπαταρίες Na-beta. Οι μπαταρίες νατρίου-θείου είναι μία από τις πιο ώριμες τεχνολογίες μπαταριών που υπάρχουν στην τρέχουσα αγορά [63]. Ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τη Ford Motor Company το 1960 [95]. Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα της λειτουργίας μιας μπαταρίας Na-S, που διαθέτει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα της τάξης των 150-240 W, υψηλή ισχύ 150-230 W/kg και υψηλή απόδοση [46], [96].



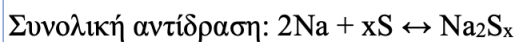
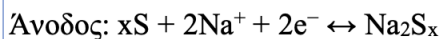
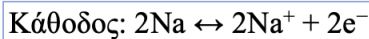
Σχήμα 2.7 Σχηματικό διάγραμμα μπαταρίας Na-S: Το τηγμένο S χρησιμοποιείται στο θετικό ηλεκτρόδιο και το τηγμένο Na χρησιμοποιείται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Το στερεό κεραμικό βήτα αλουμίνας είναι ο ηλεκτρολύτης και ο διαχωριστής [47].

Η μπαταρία νατρίου-θείου (Na-S) αποτελείται από μη τοξικά και φθηνά υλικά και χρησιμοποιείται το τετηγμένο θείο σε υγρή κατάσταση ως κάθοδος και το στερεό νάτριο υγρής κατάστασης σε τετηγμένη μορφή ως άνοδος, ενώ ως ηλεκτρολύτης όσο και ως απομονωτής χρησιμοποιείται από μη υδατικό κεραμικό βήτα αλουμίνας [7]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8, στην περίπτωση εκφόρτισης, το αρνητικό ηλεκτρόδιο (υγρό νάτριο) οξειδώνεται μέσω της διεπαφής του νατρίου (Na) και της βήτα αλουμίνας και παράγονται τα ιόντα Na^+ (στους $300\text{ }^\circ\text{C} - 350\text{ }^\circ\text{C}$) και στη συνέχεια τα ιόντα Na^+ διέρχονται από τον στερεό ηλεκτρολύτη και ανασυνδυάζονται με θείο στην άνοδο στη διαδικασία εκφόρτισης, σχηματίζοντας πενταθειούχο δινάτριο (Na_2S_5) [97]. Κατά τη διάρκεια του κύκλου φόρτισης, συμβαίνει αντίστροφη αντίδραση και το πενταθειούχο δινάτριο αποσυντίθεται σε νάτριο και θείο [51], [98].

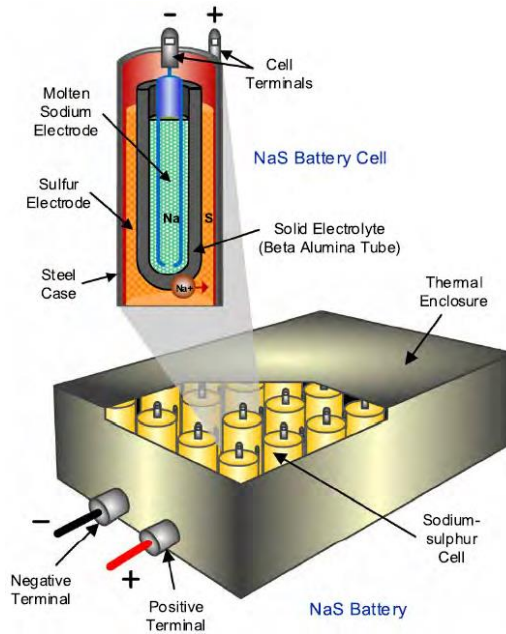


Σχήμα 2.8 Ηλεκτροχημεία της μπαταρίας Na-S [99].

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται ως εξής:

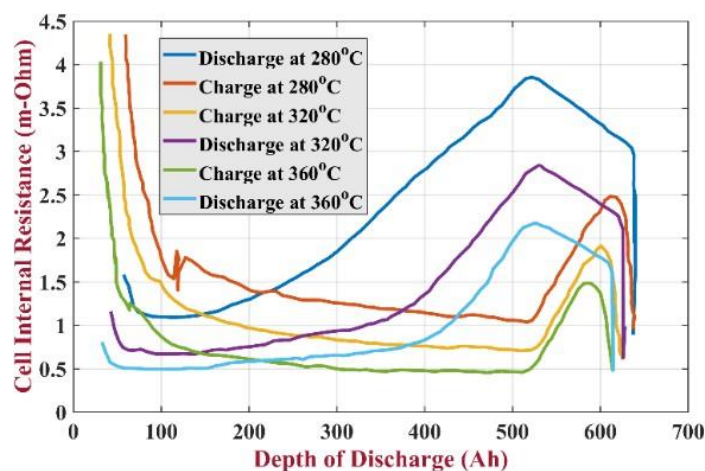


Στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των 270 έως $350\text{ }^\circ\text{C}$ ο σχηματισμός πενταθειούχου δινατρίου (Na_2S_5) οδηγεί σε διφασικό υγρό μίγμα καθώς παραμένει αναμίξιμο από το θείο μέχρι το ήμισυ της εκφόρτισης της οποίας η τάση ανοιχτού κυκλώματος θα είναι $2,08\text{ V}$. Εάν η περιεκτικότητα σε Na πέσει κάτω από Na_2S_5 τότε σχηματίζεται πολυθειούχο νάτριο με υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο, το οποίο θα εναποτεθεί στον ηλεκτρολύτη εάν δεν αντιμετωπιστεί σωστά. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης το Na_2S_5 θα οξειδωθεί και οι χημικές αντιδράσεις θα αντιστραφούν, όπως συζητήθηκε παραπάνω [12], [97]. Οι μπαταρίες αυτές κατασκευάζονται με σωληνωτό σχεδιασμό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9, για να ενσωματώνουν τις ογκομετρικές αλλαγές κατά τη διάρκεια του κύκλου και να ελαχιστοποιούν το υλικό στεγανοποίησης που απαιτείται [37].

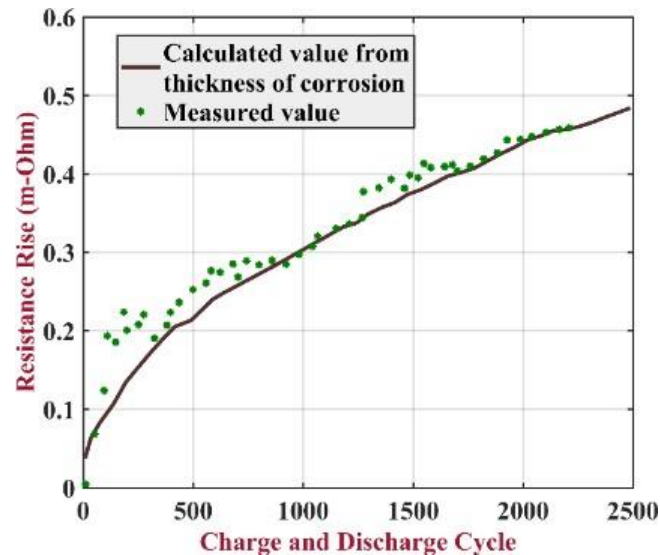


Σχήμα 2.9 Σχεδιασμός σωληνοειδούς διαμόρφωσης κυψελών μπαταρίας Na-beta [100].

Οι μπαταρίες Na-S έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής (~15 χρόνια), και έχουν πολύ υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα (περίπου τέσσερις φορές) από τις μπαταρίες LA με σχεδόν παρόμοιο κόστος παρέχοντας μια πολύ πιο ελκυστική επιλογή για εφαρμογές συστημάτων ισχύος (150-300 Wh /L). Αυτές οι μπαταρίες μπορούν να παρέχουν παλμική ισχύ έως και έξι φορές την ονομαστική ισχύ (για 30 δευτερόλεπτα) και παρέχουν υψηλή ενεργειακή απόδοση (75-90%) [101], [102] και σχεδόν μηδενικό ρυθμό αυτοεκφόρτισης (0,05% έως 1%). Οι μπαταρίες Na-S έχουν καλό κύκλο ζωής (2000-4000) στο 90% βάθος εκφόρτισης (DoD) και ακόμη περισσότερο (7000-10000) στο 10% DoD με πολύ γρήγορο κύκλο φόρτισης / εκφόρτισης [99]. Η εσωτερική αντίσταση των μπαταριών NaS εξαρτάται από το DoD, δηλαδή ποικίλλει καθ' όλη τη διάρκεια της φόρτισης και αποφόρτισης της μπαταρίας. Η αλλαγή στην εσωτερική αντίσταση σε σχέση με το DoD απεικονίζεται στο Σχήμα 2.10. Η διακύμανση της εσωτερικής αντίστασης σε σχέση με τον αριθμό των κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.11.



Σχήμα 2.10 Γράφημα της εσωτερικής αντίστασης σε σχέση με το βάθος εκκένωσης του NaS σε διάφορες θερμοκρασίες [103].

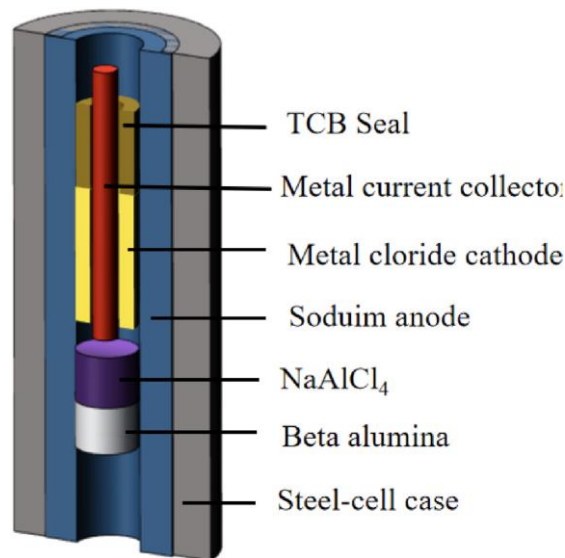


Σχήμα 2.11 Γράφημα της εσωτερικής αντίστασης του κελιού NaS σε σχέση με τον κύκλο εκφόρτισης φορτίου [104].

Αυτές οι μπαταρίες λειτουργούν πιο αποτελεσματικά σε υψηλή θερμοκρασία (300°C-350°C) η οποία παράγεται από την ίδια την μπαταρία με αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής [105], [106]. Τα κύρια πλεονεκτήματα των μπαταριών NaS προέρχονται από την κατασκευή τους με φθηνά και ανακυκλώσιμα υλικά αλλά και την αμελητέα αυτοεκφόρτιση. Η ανακυκλωσιμότητα είναι επίσης υψηλή (~99%) λόγω της φθηνής και μη τοξικής φύσης των υλικών της μπαταρίας. Η ακριβής και άμεση απόκριση καθιστά αυτές τις μπαταρίες κατάλληλες και αποτελεσματικές για τις σταθερές εφαρμογές του συστήματος διαχείρισης ηλεκτρικής ενέργειας, όπως: ρύθμιση των καμπυλών φορτίου, κάλυψη αιχμής, ελαχιστοποίηση βυθίσεων τάσης και ομαλή ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [107], [108]. Μία τέτοια εγκατάσταση βρίσκεται στη Βόρεια Ιαπωνία με χωρητικότητα 34 MW, 245 MWh που χρησιμοποιείται για εξάλειψη αιχμών [109]. Παρ'όλα αυτά, το σύστημα Na-S πάσχει από υψηλή εσωτερική αντίσταση, εξαιρετικά διαβρωτική φύση των τετηγμένων καθόδων και υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας (το καθαρό θείο είναι επικίνδυνο καθώς πιάνει αμέσως φωτιά εάν έρθει σε επαφή, κατά τύχη, με τον αέρα και την υγρασία), το οποίο απαιτεί οικονομικά αποδοτικά υλικά που μπορούν να αντέξουν υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των 350 °C. Ως παράδειγμα αναφέρεται ένα ατύχημα που συνέβη στο εργοστάσιο Tsukuba της Ιαπωνίας, το οποίο έπιασε φωτιά [110]. Σε ορισμένες συνθήκες, οι τα μονωτικά υλικά διαχωρισμού διαβρώνονται και γίνονται αγωγίμα οδηγώντας σε υψηλή αυτοεκφόρτιση και λιγότερη αξιοπιστία [111]. Οποιοδήποτε ράγισμα στον κεραμικό ηλεκτρολύτη μπορεί να φέρει τα δύο τηγμένα ηλεκτρόδια υψηλής θερμοκρασίας σε άμεση επαφή, προκαλώντας φλόγες και έκρηξη [12]. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης οι εξώθερμες αντιδράσεις διατηρούν την εσωτερική θερμοκρασία του στοιχείου, επομένως απαιτείται ένα σύστημα θερμικής διαχείρισης για την εφαρμογή της υψηλής θερμοκρασίας για την καλή αγωγιμότητα της β-αλουμίνας. Ο μηχανισμός αυτός θα οδηγήσει στην αύξηση του κόστους του συστήματος Na-S [112]. Η πρόσφατη ανάπτυξη σταθερών μπαταριών Na-S σε θερμοκρασία δωματίου, οι οποίες είναι πολύ ασφαλέστερες από τις συμβατικές μπαταρίες Na-S, παρέχει την κατάλληλη επιλογή για σταθερό δίκτυο και ακόμη και για εφαρμογές μεταφοράς [113], [114]. Μια άλλη προηγμένη μπαταρία Na-S έχει αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας υψηλής ποιότητας β-αλουμίνα ως στερεό ηλεκτρολύτη, ο οποίος παρέχει ηλεκτρική απομόνωση μεταξύ θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων και, ως εκ τούτου, η αυτοεκφόρτιση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί [112].

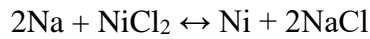
Οι Zhou, Dong, et al. [115] μελετούν μια σταθερή μπαταρία Na-S σχεδόν στερεάς κατάστασης που ενεργοποιείται από μια κάθοδο με βάση το S-PETEA και έναν ηλεκτρολύτη πολυμερές γέλης με βάση το PETEA-THEICTA. Παρόλο που οι μπαταρίες RT Na-S (room temperature Na-S) θεωρούνται πολλά υποσχόμενες δευτερεύουσες μπαταρίες, η υψηλή πτητικότητα και η ευφλεκτότητα του νατρίου οδηγούν σε πιθανά ζητήματα ασφάλειας. Οι Wu, Jun-xiong, et al. [116] έχουν αναπτύξει έναν μη εύφλεκτο ηλεκτρολύτη για μπαταρίες RT Na-S που αποτελείται από ένα μείγμα τρι-φθορομεθυλοσουλφαμιδίου του νατρίου (NaTFSI), φωσφορικού τριμεθυλεστέρα (TMP) και φθοροανθρακικού αιθυλενίου (FEC), το οποίο μπορεί να αναστείλει το σχηματισμό δενδρίτη και να βελτιώσει την απόδοση των μπαταριών.

Οι μπαταρίες μεταλλικού αλογονιδίου του νατρίου (Na-MeCl₂) είναι επίσης γνωστές ως μπαταρίες μηδενικών εκπομπών (ZEBRA). Η αναπαράσταση μιας τέτοιας μπαταρίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.12.



Σχήμα 2.12 Πρότυπη σχεδίαση μπαταριών ZEBRA [98].

Οι μπαταρίες Na-MeCl₂, έχουν τα πιο κατάλληλα χαρακτηριστικά για εφαρμογές ηλεκτρικών οχημάτων EV λόγω της υψηλής ενεργειακής τους πυκνότητας, της ανοχής στην υπερφόρτιση / εκφόρτιση, των πιο ασφαλών χαρακτηριστικών μαζί με την αυξημένη τάση κυψέλης (~2,58 V), τον μεγάλη διάρκεια ζωής τους και καθίστανται πιο οικονομικές από τις μπαταρίες Na-S. Ακόμη και από κατασκευαστική άποψη είναι παρόμοιες με τις μπαταρίες Na-S, η κύρια διαφορά είναι η χρήση ημισταθερού πορώδους ενεργού μεταλλικού χλωρίου (MeCl₂) στην κάθοδο αντί του θείου μαζί με τον δευτερεύοντα ηλεκτρολύτη του τετηγμένου τετραχλωριδίου αργιλίου νατρίου (NaAlCl₄). Το χλωριούχο μέταλλο μπορεί να είναι NiCl₂, FeCl₂ or Ni-FeCl₂, επομένως η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης μειώνεται στους 270°C. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης τα ιόντα Na⁺ από τη διεπαφή ηλεκτρολυτών μεταφέρονται στην κάθοδο μέσω της βήτα-αλουμίνας και μέσω του λιωμένου NaAlCl₄. Ως αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής διεργασίας, το MeCl₂ μεταφέρεται στο άλας (NaCl) και στο μητρικό μέταλλο Me [117]. Η διαδικασία είναι αναστρέψιμη κατά τη διάρκεια της φόρτισης με οξείδωση του μετάλλου Me. Το SoC (state of charge) καθορίζεται από τη συσσώρευση NaCl στην κάθοδο. Η συνολική χημική αντίδραση του χλωριούχου νικελίου (NiCl₂) δίνεται ως εξής:



Συνήθως οι μπαταρίες ZEBRA χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές μεγάλης και μεσαίας ισχύος (> 20 kWh) των ηλεκτρικών οχημάτων, των υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων, της ηλεκτρικής έλξης και των πλοίων του στόλου όπου απαιτείται υψηλή ενεργειακή πυκνότητα [118]. Ένα αποθαρρυντικό γεγονός σχετικά με τις μπαταρίες ZEBRA, είναι ότι κατασκευάζονται μόνο από λίγες εταιρείες σε όλο τον κόσμο. Παρόμοια με τις μπαταρίες Na-S, απαιτούν επίσης ειδικό σύστημα θερμικής διαχείρισης, καθώς όταν δεν λειτουργούν, σχεδόν το 14% της χωρητικότητας τους καταναλώνεται για τη διατήρηση της θερμοκρασίας λειτουργίας στους 270 °C [118]. Η κατάσταση φόρτισης περιορίζεται στο 80% με φορτίο 1C ανά κυψέλη και τάση 2,58 V προκειμένου να προστατευθεί από βλάβη και χημική υποβάθμιση όταν υφίσταται τη γρήγορη φόρτιση που είναι επιθυμητή για τα ηλεκτρικά οχήματα και τα υβριδικά οχήματα [119]. Κάτω από υψηλό βάθος εκφόρτισης, η πυκνότητα ισχύος της μπαταρίας ZEBRA διατηρείται με την προσθήκη σιδήρου στο θετικό ηλεκτρόδιο, το οποίο παρέχει την ικανότητα να αντέχει υψηλή εκφόρτιση, υπό οποιοδήποτε DoD [119].

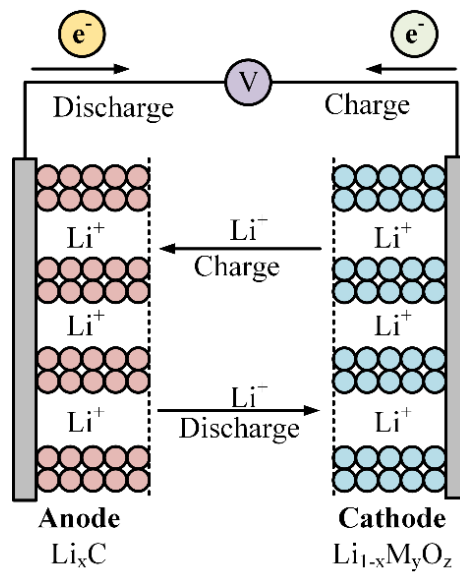
2.1.1.6 Μπαταρίες Ιόντων-Λιθίου (*Lithium-ion (Li-ion) batteries*)

Αυτές οι μπαταρίες αναπτύσσονται σε μεγάλο βαθμό, σύμφωνα με τις τάσεις της αγοράς, για εφαρμογές μικρής ισχύος, όπως σε κινητά τηλέφωνα και φορητές ηλεκτρονικές συσκευές εκτός από τις εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, όπως στα σταθερά συστήματα αποθήκευσης ισχύος. Αυτές διατέθηκαν για πρώτη φορά στο εμπόριο το 1991 και μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν γίνει οι πιο συνηθισμένες από όλες τις μπαταρίες με τη συνολική χωρητικότητα αυτών των μπαταριών παγκοσμίως να ξεπερνά τις 45 GWh το 2017 [120].

Σε αυτές τις μπαταρίες, το υλικό της καθόδου έχει μια σωματοποιημένη δομή οξειδίου μετάλλου του λιθίου (LiCoO₂, LiMnO₂, LiFePO₄, Li₄Ti₅O₁₂, LiNiCoAlO₂), και τα υλικά της ανόδου περιλαμβάνουν υλικά plug-in (άνθρακας, Li₄Ti₅O₁₂, TiO₂ κ.λπ.), υλικά μετατροπής (οξείδιο σιδήρου, οξείδιο του νικελίου, οξείδιο του κοβαλτίου) και υλικά κραμάτων (πυρίτιο, κασσίτερος). Μεταξύ αυτών, το LiCoO₂ ήταν το πρώτο που χρησιμοποιήθηκε σε μπαταρία ιόντων λιθίου και σύντομα αντικαταστάθηκε από νικέλιο και οξείδιο του μαγγανίου λόγω του χρησιμοποιούμενου ακριβού οξειδίου του κοβαλτίου [121]. Ο ηλεκτρολύτης είναι άλας λιθίου, ένας υδρόφοβος οργανικός διαλύτης που περιέχει ιόντα λιθίου (LiClO₄), ο οποίος διαλύεται σε οργανικά ανθρακικά άλατα [7], [51], [122].

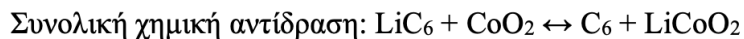
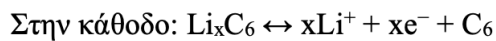
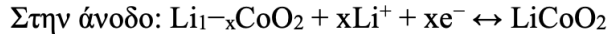
Κατά τη διάρκεια του κύκλου εκφόρτισης, τα ιόντα λιθίου μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη από το αρνητικό ηλεκτρόδιο στο θετικό ηλεκτρόδιο ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν επίσης προς την ίδια κατεύθυνση μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Στον κύκλο φόρτισης, συμβαίνει αντίστροφη αντίδραση και τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα λιθίου επιστρέφουν στο αρνητικό ηλεκτρόδιο [123]. Η διάρκεια ζωής ενός τέτοιου στοιχείου κυμαίνεται μεταξύ 10- 25 ετών [124], με περισσότερους από 1000 κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης στο 100% του βάθους εκφόρτισης [125]. Παρά το γεγονός ότι οι ηλεκτρολύτες δεν χρειάζονται συντήρηση, είναι σημαντικό να αλλάζονται τακτικά μετά από κάθε 60 μήνες λειτουργίας [126]. Αυτή η διαδικασία θα διασφαλίσει το σύστημα να επιτύχει ενεργειακή απόδοση 78% [127]. Το κόστος ανά kWh μειώνεται καθώς αυξάνεται η χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας, επιτυγχάνοντας κόστος τόσο χαμηλό όσο 150 \$/ kWh [50]. Η ενεργειακή πυκνότητα των 100 έως 200 Wh/kg και η πυκνότητα ισχύος των 1000 έως 2000 W/kg των μπαταριών ιόντων λιθίου είναι μεγαλύτερη από τις μπαταρίες Ni-Cd και LA, εκτός από το ότι έχουν καλύτερη

τάση κυψέλης (3,6 V) σε σύγκριση με εκείνη άλλων μπαταριών που είναι περίπου 2 V [128]. Η αρχή λειτουργίας των μπαταριών ιόντων λιθίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.13.



Σχήμα 2.13 Κύκλοι φόρτισης και εκφόρτισης μιας τυπικής μπαταρίας ιόντων λιθίου. η άνοδος αποτελείται από οξείδιο μετάλλου λιθίου και η κάθοδος αποτελείται από γραφίτη άνθρακα με δομή στρωματοποίησης [51].

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι οι εξής [49]:



Άλλα κύρια χαρακτηριστικά της μπαταρίας ιόντων λιθίου είναι ο κύκλος γρήγορης φόρτισης/εκφόρτισης, σχετικά χαμηλή αυτοεκφόρτιση (1%-2%), το ελαφρύ βάρος και η υψηλή απόδοση (85%-95%). Η μεγάλη ζήτηση των μπαταριών ιόντων λιθίου οφείλεται στο γεγονός ότι είναι φορητές και οικονομικές, γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για μικρές ηλεκτρονικές συσκευές, αλλά το κόστος αυξάνεται σημαντικά για εφαρμογές μεγάλης ισχύος λόγω της απαίτησης για ιδιαίτερη πακετοποίηση και προστασία [129]. Αυτές οι μπαταρίες υποφέρουν από κακή ικανότητα χειρισμού θερμότητας και, ως εκ τούτου, θερμική αστάθεια σε υψηλές θερμοκρασίες που προκαλεί πρόωρη γήρανση [130]. Έτσι, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι γενικά εξοπλισμένες με μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας για τον περιορισμό της θερμοκρασίας λειτουργίας σε κανονικά επίπεδα [131].

Μια νέα τεχνολογία, η μπαταρία ιόντων λιθίου στερεάς κατάστασης, έχει προκύψει στην οποία τα εύφλεκτα υγρά οργανικά συστατικά αντικαθίστανται από στερεά ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτες [132]. Αυτές οι μπαταρίες όχι μόνο είναι εγγενώς ασφαλέστερες λόγω της ανοχής στην υψηλή θερμοκρασία, αλλά προσφέρουν επίσης υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα [133].

Οι πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται κυρίως:

1) στην εφαρμογή νανοδομημένων υλικών και γραφίτη σε μπαταρίες ιόντων λιθίου για την επίτευξη ταχύτερων δυνατοτήτων φόρτισης/εκφόρτισης, μεγαλύτερης διάρκειας ζωής και υψηλότερης απόδοσης.

2) στη χρήση προηγμένων υλικών ηλεκτροδίων και διαλυμάτων ηλεκτρολυτών για την αύξηση της ειδικής ενέργειας [134].

Οι Fan, Xin, et al. [135] μελετούν μια υβριδική μπαταρία $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ με σύμπλοκο γραφενίου ως υλικό καθόδου για εμφύτευση ιόντων. Η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα έως 316,9 Wh/kg έχει επαληθευτεί πειραματικά και η υψηλή απόδοση μπορεί να διατηρηθεί σε πολλούς κύκλους λειτουργίας. Στις αναφορές [136], [137][136], [137], οι συγγραφείς διερευνούν τις διαφορετικές επιδόσεις των μπαταριών ιόντων λιθίου χρησιμοποιώντας μείγματα γραφενίου και οξειδίου του βαναδίου, LiFePO_4 και οξείδια κοβαλτίου νικελίου-μαγγανίου υψηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο, ως υλικά καθόδου. Τα πειράματα δείχνουν ότι διαφορετικά υλικά καθόδου μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση των μπαταριών όσον αφορά τη χωρητικότητα, το βάρος και το χρόνο φόρτισης.

Οι Lu, Yang, et al. [138] προτείνουν ότι η προσθήκη στερεών ηλεκτρολυτών σουλφιδίου (Li_3PS_4 και των παραγώγων του) στην άνοδο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως προστατευτικό στρώμα της ανόδου για τη βελτίωση της απόδοσης του κύκλου της μπαταρίας. Με βάση τα υλικά της καθόδου, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου μπορούν να ταξινομηθούν σε έξι διαφορετικούς τύπους:

- ◇ οξειδίου του κοβαλτίου-λιθίου (LCO)
- ◇ οξειδίου του μαγγανίου-λιθίου (LMO)
- ◇ οξειδίου κοβαλτίου-μαγγανίου λιθίου-νικελίου (NMC)
- ◇ φωσφορικού σιδήρου-λιθίου (LFP)
- ◇ οξειδίου αργιλίου-κοβαλτίου νικελίου-λιθίου (NCA)
- ◇ τιτανικού λιθίου (LTO).

Η σύγκριση διαφορετικών μπαταριών ιόντων λιθίου με βάση τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3 [139].

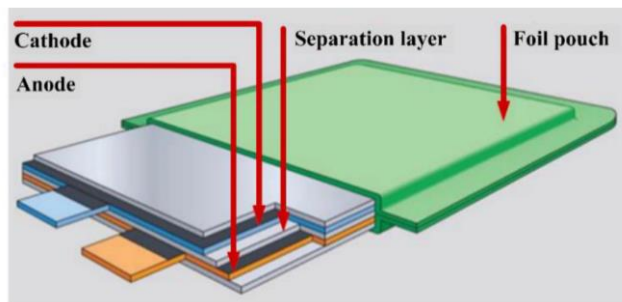
Πίνακας 2.3 Διαφορετικές μπαταρίες Li-Ion και τα χαρακτηριστικά τους [140]

Τύπος μπαταρίας ιόντων λιθίου (Li-Ion)	Λίθιο - Οξείδιο του κοβαλτίου	Λίθιο - Οξείδιο του μαγνησίου κοβαλτίου	Λίθιο - Φωσφορικός σίδηρος	Λίθιο - Οξείδιο νικελίου μαργαρίτου	Λίθιο - Οξείδιο του μαγνησίου	Λίθιο - Οξείδιο του κοβαλτίου	Τιτανικό λίθιο	
Διαθέσιμο από	1991	1996	1996	2008	2008	1996	2008	
Σύστημα μορφή	LCO ή Li-cobalt	LMO ή Li-manganese (spinel structure)	LFP ή Li-phosphate	NMC	NMC	LFP ή Li-phosphate	LTO ή Li-titanate	
Καθόδος	LiCoO ₂ (60% Co)	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄	LiNiMnCoO ₂	LiNiMnCoO ₂	LiNiCoAlO ₂	LiMnO ₂ ή LiNiMnCoO ₂	
Ανοδος	Γραφίτης	Γραφίτης	Γραφίτης	Γραφίτης	Γραφίτης	Γραφίτης	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (titanate)	
Τάση	3.6 V ονομαστική; τυπικό εύρος λειτουργίας: 3-4.2 V/κυψέλη	3.7 (3.8) V ονομαστική; τυπικό εύρος λειτουργίας: 3-4.2 V/κυψέλη	3.2 V, 3.3 V ονομαστική; τυπικό εύρος λειτουργίας: 2.5-3.65 V/κυψέλη	3.6 V, 3.7 V ονομαστική; τυπικό εύρος λειτουργίας: 3-4.2 V/κυψέλη ή υψηλότερα	3.6 V ονομαστική; τυπικό εύρος λειτουργίας: 3-4.2 V/κυψέλη	3.6 V ονομαστική; τυπικό εύρος λειτουργίας: 3-4.2 V/κυψέλη	2.4 V ονομαστική; τυπικό εύρος λειτουργίας: 1.8-2.85 V/κυψέλη	
Ειδική Ενέργεια (Χωρτικότητα)	150-200 Wh/kg; Οι εξειδικευμένες κυψέλες παρέχουν μέχρι 240 Wh/kg	100-150 Wh/kg	90-120 Wh/kg	150-220 Wh/kg	150-220 Wh/kg	200-260 Wh/kg; 300 Wh/kg predictable	50-80 Wh/kg	
Φορτίο (C-rate)	0.7-1 C, φορτίζει έως 4.2 V (most cells); 3 h τυπική φόρτιση; Ρεύμα φόρτισης > 1 C μειώνει τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας.	0.7-1 C τυπικά; 3 C maximum; φορτίζει έως 4.2 V (most cells)	1 C τυπική; φορτίζει έως 3.65 V; 3 h τυπικός χρόνος φόρτισης	0.7-1 C, φορτίζει έως 4.2 V, ορισμένα έως 4.3 V; 3 h τυπικό φορτίο. Ρεύμα φόρτισης > 1 C μειώνει τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας.	0.7 C; φορτίζει έως 4.2 V (most cells); 3 h τυπική φόρτιση; γρήγορη φόρτιση είναι δυνατή με ορισμένες κυψέλες	0.7 C; φορτίζει έως 4.2 V (most cells); 3 h τυπική φόρτιση; γρήγορη φόρτιση είναι δυνατή με ορισμένες κυψέλες	1 C τυπικά; 5 C maximum; φορτίζει έως 2.85 V	
Εκφόρτιση (C-rate)	1C, 2.5V cut-off. Ρεύμα εκφόρτισης > 1 C μειώνει τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας.	1C; 10C είναι δυνατό με ορισμένες κυψέλες; 30 C pulse (5 s), 2.5 V cut-off	1 C; 25 C είναι δυνατό με ορισμένες κυψέλες; 40 A pulse (2 s), 2.5 V cut-off (< 2 V προκαλεί ζημιά)	1 C; 2 C είναι δυνατό με ορισμένες κυψέλες; 2.5 V cut-off	1 C; 2 C είναι δυνατό με ορισμένες κυψέλες; 40 A pulse (2 s), 2.5 V cut-off (< 2 V προκαλεί ζημιά)	1C τυπικά; 3V cut-off; Ο υψηλός ρυθμός εκφόρτισης μειώνει τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας	100 C πιθανώς, 30 C 5 s pulse, 1.8 V cut-off on LCO/LTO	
Κύκλος ζωής	500-1000, σχετίζεται με το βάθος εκφόρτισης, το φορτίο, τη θερμοκρασία.	300-700 (σχετίζονται με το βάθος εκένωσης, τη θερμοκρασία)	1000-2000 (σχετίζονται με το βάθος εκένωσης, τη θερμοκρασία)	1000-2000 (σχετίζονται με το βάθος εκένωσης, τη θερμοκρασία)	1000-2000 (σχετίζονται με το βάθος εκένωσης, τη θερμοκρασία)	500 (σχετίζονται με το βάθος εκένωσης, τη θερμοκρασία)	3000-7000	
Θερμική φύση	150 <C (302 °F). Η πλήρης φόρτιση προάγει τη θερμική διαφυγή.	250 <C (482 °F). Η υψηλή φόρτιση προάγει τη θερμική διαφυγή.	270 <C (518 °F). Very safe battery even if fully charged.	210 <C (410 °F). Η υψηλή φόρτιση προάγει τη θερμική διαφυγή.	270 <C (518 °F). Very safe battery even if fully charged.	150 C ή 302°F τυπικά; Η υψηλή φόρτιση προάγει τη θερμική διαφυγή.	Μία από τις ασφαλέστερες μπαταρίες Li-ion	
Κόστος	~450\$/kWh [98]	~650\$/kWh (σύμφωνα με τα στοιχεία του 2014) [99]	~580\$/kWh (Πηγή: RWTH Aachen)	~420\$/kWh (Πηγή: RWTH Aachen)	~580\$/kWh (Πηγή: RWTH Aachen)	~350\$/kWh (Πηγή: RWTH Aachen)	~1000\$/kWh (Πηγή: RWTH Aachen)	
Εφαρμογές	Κινητά τηλέφωνα, tablet, φορητά υπολογιστές, κάμερες	Ηλεκτρικά εργαλεία, ιατρικές συσκευές, ηλεκτρικοί κινητήρες	Φορητό και σταθερό που χρειάζεται ρεύματα και αντοχές υψηλού φορτίου	Ηλεκτρονικά ποδήλατα, ιατρικές συσκευές, ηλεκτρικά οχήματα, βιομηχανικά	Φορητό και σταθερό που χρειάζεται ρεύματα και αντοχές υψηλού φορτίου	Ιατρικές συσκευές, βιομηχανικές, ηλεκτρικοί κινητήρες (Tesla)	UPS, ηλεκτρικό σύστημα μετάδοσης κίνησης (Mitsubishi i-MiEV, Honda Fit EV), ηλιακός φωτισμός δρόμων	
Σχόλια	Πολύ υψηλή ειδική ενέργεια, περιορισμένη ειδική ισχύς. Το κοβάλτιο είναι ακριβό. Χρησιμοποιούνται ως ενεργειακές κυψέλες. Το περιόδιο αγοράς έχει σταθεροποιηθεί.	Υψηλή ισχύς, αλλά μικρότερη χωρτικότητα; Ασφαλέστερο από το Li-Cobalt. Σύντομο αναμνηστικό με NMC για βελτίωση της απόδοσης.	Πολύ επιτέδρη και υψηλή εκφόρτιση τάσης αλλά χαμηλή χωρητικότητα. Μία από τις ασφαλέστερες μπαταρίες οντων λιθίου. Χρησιμοποιείται για ειδικές αγορές. Αυξημένη αυτοεκφόρτιση	Παρέχει υψηλή χωρητικότητα και υψηλή ισχύ. Χρησιμοποιεί ως υβριδικό στοιχείο. Πολλές χρήσεις. Το περιόδιο αγοράς αυξάνεται.	Μοιάζει ομοιότροπος με το Li-cobalt. Λειτουργεί ως ενεργειακή κυψέλη.	Μοιάζει ομοιότροπος με το Li-cobalt. Λειτουργεί ως ενεργειακή κυψέλη.	Μεγάλη διάρκεια ζωής, γρήγορη φόρτιση, μεγάλο εύρος θερμοκρασίας, αλλά χαμηλή ειδική ενέργεια και ακριβό μετά από των ασφαλέστερων μπαταριών Li-ion	
Ενημέρωση 2019	Πρώιμη έκδοση	Περιορισμένες δυνατότητες ανάπτυξης	Χρησιμοποιείται κυρίως για αποθήκευση ενέργειας, μέτρια ανάπτυξη	Χρησιμοποιείται κυρίως για αποθήκευση ενέργειας, μέτρια ανάπτυξη	Χρησιμοποιείται κυρίως για αποθήκευση ενέργειας, μέτρια ανάπτυξη	Χρησιμοποιείται κυρίως από την Panasonic και την Tesla. Δυνατότητα ανάπτυξης	Ικανότητα εξαιρετικά γρήγορης φόρτισης. Το υψηλό κόστος περιορίζει τις ειδικές εφαρμογές	

2.1.1.7 Μπαταρίες πολυμερών-λιθίου (*Lithium-Polymer Batteries*)

Οι μπαταρίες πολυμερών λιθίου (Li-Po) ανήκουν στην οικογένεια των μπαταριών ιόντων λιθίου. Ωστόσο, ο τύπος ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σε αυτές τις μπαταρίες είναι αυτός που τις διαφοροποιεί από τις συμβατικές μπαταρίες. Εφευρέθηκαν το 1978, οι μπαταρίες Li-Po χρησιμοποίησαν έναν ξηρό στερεό ηλεκτρολύτη πολυμερούς. Ο ξηρός ηλεκτρολύτης πολυμερούς καθιστά την κατασκευή του Li-Po απλούστερη. Ωστόσο, λόγω της υψηλής εσωτερικής αντίστασης, πάσχει από κακή αγωγιμότητα και επομένως δεν είναι κατάλληλη για εφαρμογές υψηλού ρεύματος [140]. Στις σύγχρονες μπαταρίες Li-Po, ηλεκτρολύτης με γέλη προστίθεται στον ξηρό ηλεκτρολύτη πολυμερούς, με αποτέλεσμα να επιλύει τα προαναφερθέντα προβλήματα κακής αγωγιμότητας και να καθιστά τις μπαταρίες Li-Po χρήσιμες για εφαρμογές υψηλού ρεύματος με πολύ υψηλό ρυθμό εκφόρτισης. Οι μπαταρίες Li-Po έχουν χαμηλό ρυθμό αυτοεκφόρτισης και μεγάλο κύκλο ζωής σε σύγκριση με άλλες μπαταρίες. Επιπλέον, οι μπαταρίες Li-Po είναι λεπτότερες και ελαφρύτερες σε βάρος σε σύγκριση με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου παρόμοιας χωρητικότητας [141].

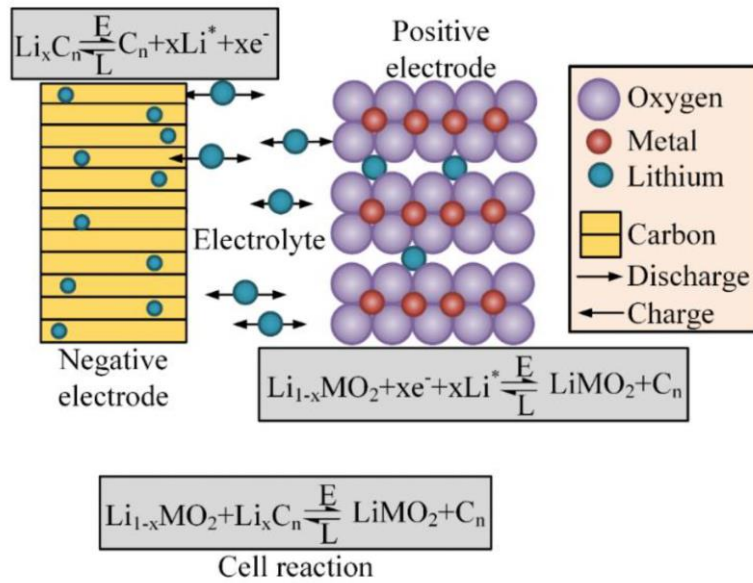
Μια τυπική μπαταρία Li-Po αποτελείται από ένα θετικό ηλεκτρόδιο, ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο, τον ηλεκτρολύτη και έναν διαχωριστή. Το Σχήμα 2.14 απεικονίζει μια μπαταρία Li-Po.



Σχήμα 2.14 Βασική κατασκευή κυψελών σάντουιτς τύπου *Li-polymer*. Μια τυπική μπαταρία *Li-Po* αποτελείται από ένα θετικό ηλεκτρόδιο, ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο, έναν ηλεκτρολύτη και έναν διαχωριστή [142].

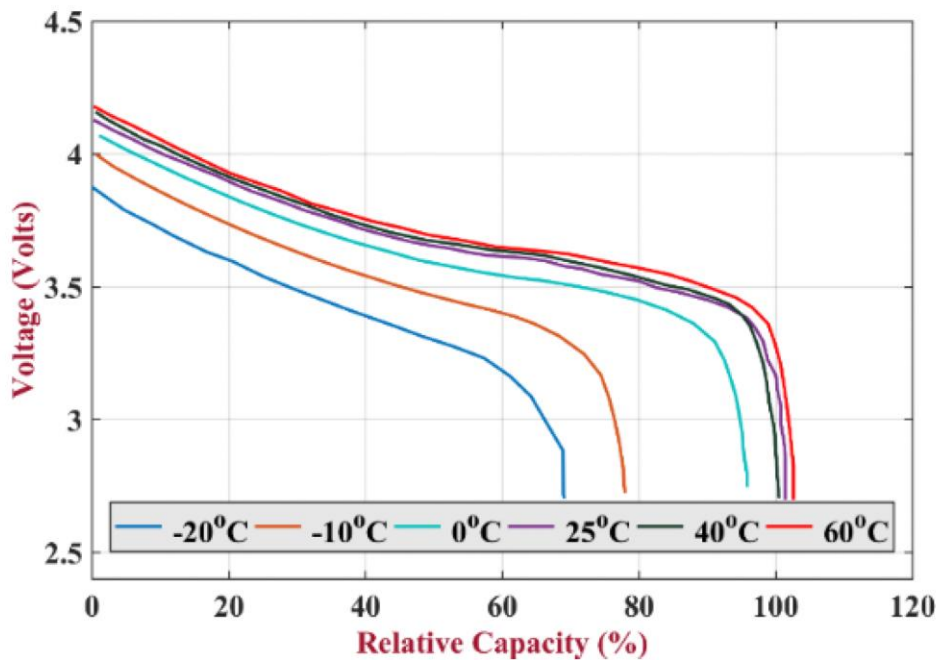
Το θετικό ηλεκτρόδιο, δηλαδή, η άνοδος έχει τρία μέρη - οξειδία μετάλλων μετάβασης όπως LiCoO_2 ή LiMn_2O_4 , αγωγίμο πρόσθετο όπως γραφίτης ή μαύρο ακετυλένιο και συνδετικό πολυμερές του φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF) [143]. Ομοίως, η κάθοδος έχει τα ίδια δύο μέρη, ωστόσο η μόνη εξαίρεση είναι ότι το οξείδιο του μετάλλου λιθίου αντικαθίσταται από άνθρακα [143]. Αγωγίμα άλατα λιθίου όπως το εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF_6) χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτης, ενώ το φιλμ πολυπροπυλενίου, το οποίο είναι ηλεκτρικά μονωτικό αλλά αγωγίμο, χρησιμοποιείται ως στρώμα διαχωριστή [142]. Αυτό σημαίνει ότι ακόμη και αν ο ηλεκτρολύτης είναι υγρός, εξακολουθεί να περιέχει συστατικά πολυμερούς. Οι μπαταρίες Li-Po έχουν επίσης ένα λεπτό περίβλημα που μοιάζει με θήκη, το οποίο αποτελείται από αλουμινόχαρτο με επικάλυψη πολυμερούς και έτσι είναι επίσης γνωστές ως μαλακές κυψέλες [142]. Η λειτουργία αυτών των μπαταριών είναι πανομοιότυπη με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Κατά τη διάρκεια της φάσης φόρτισης, το ιόν λιθίου μεταφέρονται από την κάθοδο στην άνοδο, διερχόμενα από τον ηλεκτρολύτη και έτσι αυξάνεται το κενό μεταξύ των στρωμάτων, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση του πάχους των κυψελών. Κατά τη διάρκεια της φάσης εκφόρτισης, η κυψέλη αντιστρέφει την προαναφερθείσα διαδικασία και το πάχος της κυψέλης

μειώνεται και πάλι [142]. Ο χημικός μηχανισμός εντός της κυψέλης της μπαταρίας Li-Po αναπαρίσταται στο Σχήμα 2.15.



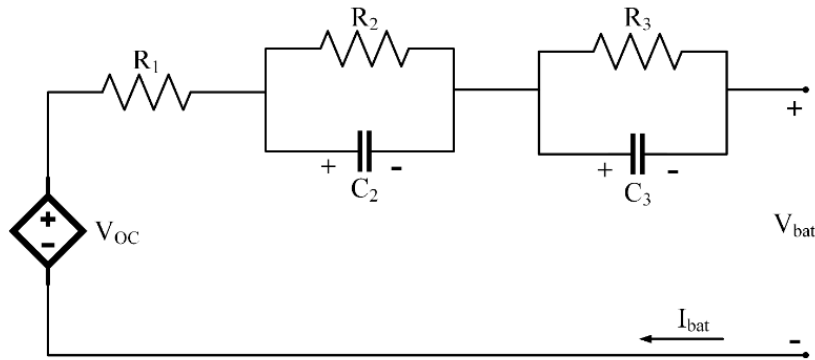
Σχήμα 2.15 Χημικές διεργασίες σε κύτταρα Li-polymer. Κατά τη φόρτιση, το Li⁺ παρεμβάλλεται στην άνοδο, περνώντας μέσα από τον ηλεκτρολύτη και αυξάνει το κενό μεταξύ των στρωμάτων, αυξάνοντας το πάχος της κυψέλης. Κατά την εκφόρτιση, συμβαίνει το αντίστροφο και το πάχος της κυψέλης μειώνεται [142].

Τα εξαρτώμενα από τη θερμοκρασία χαρακτηριστικά I-V των μπαταριών Li-Po απεικονίζονται στο Σχήμα 2.16.



Σχήμα 2.16 Γραφική επίδειξη στις τάσεις σε σχέση με τη σχετική χωρητικότητα μιας τοπικής κυψέλης Li-Po σε διαφορετικές θερμοκρασίες [141].

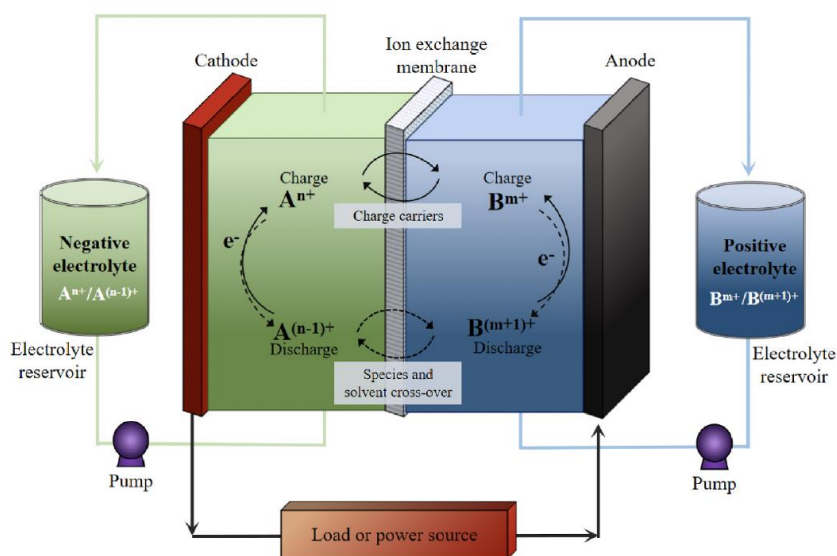
Τα χαρακτηριστικά I-V είναι συνάρτηση του SoC, του ρεύματος και της θερμοκρασίας. Η ισοδύναμη μοντελοποίηση κυκλώματος στις μπαταρίες Li-Po απεικονίζεται στο Σχήμα 2.17. Η εκτίμηση των παραμέτρων των διαφόρων εξαρτημάτων του κυκλώματος γίνεται με τη χρήση των χαρακτηριστικών I-V. Το ισοδύναμο κύκλωμα αποτελείται από μια αντίσταση R_1 , σε σειρά με δύο παράλληλα δίκτυα RC (Resistor Capacitor). Για την βηματική απόκριση, η αντίσταση σειράς R_1 χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση στις άμεσης πτώσης τάσης. Τα δύο παράλληλα δίκτυα RC (R_2C_2 και R_3C_3) είναι υπεύθυνα για τις βραχυπρόθεσμες και μεγάλες σταθερές στις βηματικής απόκρισης.



Σχήμα 2.17 Ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της μπαταρίας Li-polymer που αποτελείται από μια αντίσταση σε σειρά με δύο παράλληλους κλάδους RC [141].

2.1.2 Μπαταρίες ροής (Redox flow batteries, Hybrid flow batteries)

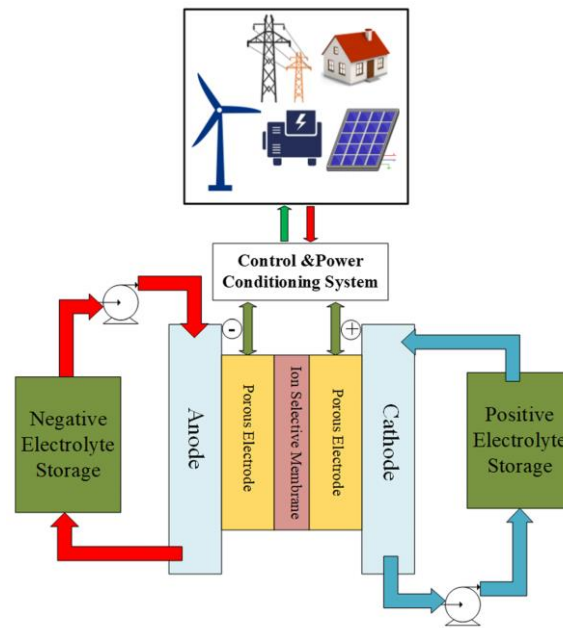
Οι μπαταρίες ροής διακρίνονται από στις συμβατικές μπαταρίες, που περιεγράφηκαν στις προηγούμενες υποενότητες, με την έννοια ότι η ενέργεια στις μπαταρίες ροής αποθηκεύεται σε δύο διαλυτούς υγρούς ηλεκτρολύτες που αποθηκεύονται σε εξωτερικές διαχωρίσιμες δεξαμενές. Σύμφωνα με το σχήμα η άντληση των ηλεκτρολυτών μέσω των ηλεκτροχημικών κυψελών μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια [144] (Σχήμα 2.18).



Σχήμα 2.18 Μια σχηματική εικόνα ενός RFB [98], [145].

Το μέγεθος των δεξαμενών είναι αυτό που αποφασίζει την ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας ροής, ενώ η πυκνότητα ισχύος καθορίζεται από το σχεδιασμό του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Οι μπαταρίες ροής ταξινομούνται σε δύο τύπους: μπαταρία ροής αναγωγής-οξειδωσης (οξειδοαναγωγής) και υβριδική μπαταρία ροής. Οι μπαταρίες ροής που έχουν όλα τα ηλεκτροδραστικά υλικά διαλυμένα σε έναν υγρό ηλεκτρολύτη ονομάζονται μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής, ενώ εάν ένα ή περισσότερα ηλεκτροδραστικά συστατικά εναποτίθενται στον ηλεκτρολύτη, ονομάζονται υβριδικές μπαταρίες ροής [146]. Οι μπαταρίες ροής οξειδοαναγωγής (RFB) ερευνήθηκαν για πρώτη φορά από τη NASA τη δεκαετία του 1970 ως απάντηση στην ενεργειακή κρίση. Οι μπαταρίες ροής Redox αποτελούνται κυρίως από δύο διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, ένας από τους οποίους χρησιμοποιείται για την αποθήκευση του ηλεκτροδραστικού υλικού για τις αρνητικές αντιδράσεις ηλεκτροδίων, ενώ ο άλλος για τις θετικές αντιδράσεις ηλεκτροδίων [146], [147].

Οι υβριδικές μπαταρίες ροής (HFB) συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά των επαναφορτιζόμενων μπαταριών και των μπαταριών RFB. Η κύρια διαφορά μεταξύ HFB και RFB είναι εάν όλα τα ηλεκτροχημικά ενεργά συστατικά διαλύονται στον ηλεκτρολύτη. Στην μπαταρία HFB, υπάρχουν δύο ενεργά στοιχεία στην ηλεκτροχημική αντίδραση, όπου το ένα αποθηκεύεται στο ηλεκτροχημικό στοιχείο και το άλλο αποθηκεύεται στον υγρό ηλεκτρολύτη [148]. Δηλαδή, η οξειδοαναγωγική. Ο Πίνακας 2.3 παρουσιάζει τις λειτουργικές παραμέτρους και την απόδοση αρκετών τυπικών HFB με βάση τον ψευδάργυρο. Η μπαταρία TEMPO/Zinc είναι ένας άλλος τύπος ημιοργανικού HFB. Το TEMPO είναι πολυμερές από το οποίο κατασκευάζεται το υλικό της καθόδου. Το δραστικό υλικό στο διάλυμα της ανόδου είναι το άλας ψευδαργύρου και στο διάλυμα της καθόδου είναι η δραστική ουσία πολυμερούς. Ο διαχωριστής είναι κατασκευασμένος από αναγεννημένη κυτταρίνη [149]. Σε σύγκριση με το VRB, το πολυμερές TEMPO έχει πολύ χαμηλότερη τοξικότητα και είναι πιο φιλικό προς το περιβάλλον [150]. Η τάση λειτουργίας του είναι 1,68–2 V. Το 2011, η ομάδα του Goodenough πρότεινε μπαταρίες ροής λιθίου με υβριδικά ηλεκτρόδια [151]. Είναι μια μπαταρία HFB με μέταλλο λιθίου που εισάγεται σε έναν οργανικό ηλεκτρολύτη ως άνοδο και ένα υδατικό διάλυμα ως κάθοδο. Συνδυάζοντας το μέταλλο λιθίου με τις κυκλοφορούσες υδατικές καθόδους, η θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα αυτών των μπαταριών είναι μεγαλύτερη από αυτή των μπαταριών Li-ion. Η μπαταρία HFB υδρογόνου/μαγγάνιου που χρησιμοποιεί Mn_2SO_4 και $Ti(SO_4)_2$ ως ηλεκτρολύτη και μεταλλικό μαγγάνιο ως άνοδο και είναι μια μπαταρία σχετικά χαμηλού κόστους, η οποία έχει εξαιρετικές προοπτικές ανάπτυξης σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας [152]. Οι Rubio-Garcia, Javier, et al. [153] επαλήθευσαν πειραματικά ότι αυτή η μπαταρία μπορεί να επιτύχει υψηλή απόδοση ρεύματος 98% στα 150 mA/cm². Ωστόσο, το πρόβλημα είναι ότι αναπτύσσεται μεγαλύτερη πίεση ροής που μειώνει τη συγκέντρωση των δραστικών στοιχείων. Οι νέοι καθώς και οι χρησιμοποιημένοι ηλεκτρολύτες κυκλοφορούν με αντλίες και αποθηκεύονται στις δεξαμενές αποθήκευσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.19.

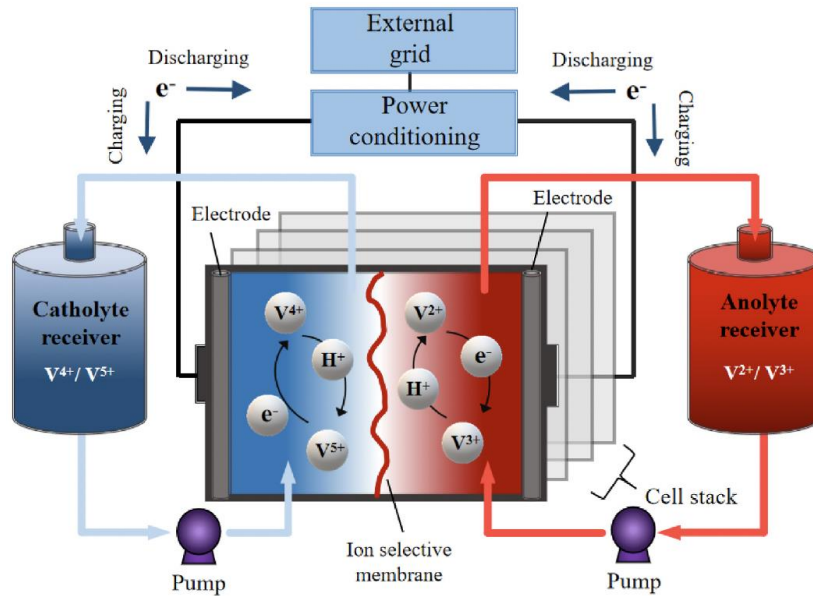


Σχήμα 2.19 Σχηματικό σχέδιο του FBESS με ηλεκτρόδια που εμφανίζονται σε κατάσταση εκφόρτισης [154].

Το σύστημα αποθήκευσης ενέργειας της μπαταρίας ροής (FBESS) παρέχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις συμβατικές επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, όπως η μη εξάρτηση των απαιτήσεων ισχύος και ενέργειας μεταξύ τους (λόγω της ξεχωριστής αποθήκευσης ηλεκτρολυτών και ηλεκτροδραστικών υλικών). Αυτή η λειτουργία επιτρέπει στο FBESS να παρέχει σχεδόν απεριόριστη χωρητικότητα επιλέγοντας μεγάλες δεξαμενές αποθήκευσης. Καθώς τα ηλεκτρόδια δεν περιέχουν ηλεκτροδραστικό υλικό, δεν χάνουν τις χημικές και φυσικές τους ιδιότητες. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί σταθερή και μεγαλύτερη απόδοση [146], [147], [155]. Για εφαρμογές ηλεκτρικής ενέργειας, διατίθενται τρεις τύποι μπαταριών ροής: βαναδίου (VRB), βρωμιούχου ψευδαργύρου (ZnBr) και πολυσουλφιδικού βρωμίου (PSB) [7], [155].

2.1.2.1 Μπαταρίες ροής βαναδίου (*Vanadium redox batteries*)

Στις μπαταρίες VRB, όπου η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων διαχωρίζει τους δύο ηλεκτρολύτες, η ενέργεια αποθηκεύεται σε χημική μορφή χρησιμοποιώντας ιόντα βαναδίου σε τέσσερις διαφορετικές καταστάσεις οξειδωσης. Οι μπαταρίες VRB χρησιμοποιούν ζεύγος ιόντων V^{2+}/V^{3+} ως αρνητικό ηλεκτρολύτη μισής κυψέλης, ενώ τα ιόντα V^{4+}/V^{5+} ως θετικό ηλεκτρολύτη μισής κυψέλης. Κατά τη διάρκεια του κύκλου φόρτισης, τα ιόντα V^{3+} μετατρέπονται σε ιόντα V^{2+} στο αρνητικό ηλεκτρόδιο ενώ ταυτόχρονα τα ιόντα V^{4+} μετατρέπονται σε ιόντα V^{5+} στο θετικό ηλεκτρόδιο και η ενέργεια αποθηκεύεται ως χημική ενέργεια στην κυψέλη. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, η διαδικασία αντιστρέφεται και η αποθηκευμένη χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια [61], [156]–[159]. Η σχηματική αναπαράσταση μιας τέτοιας μπαταρίας φαίνεται στο Σχήμα 2.20.



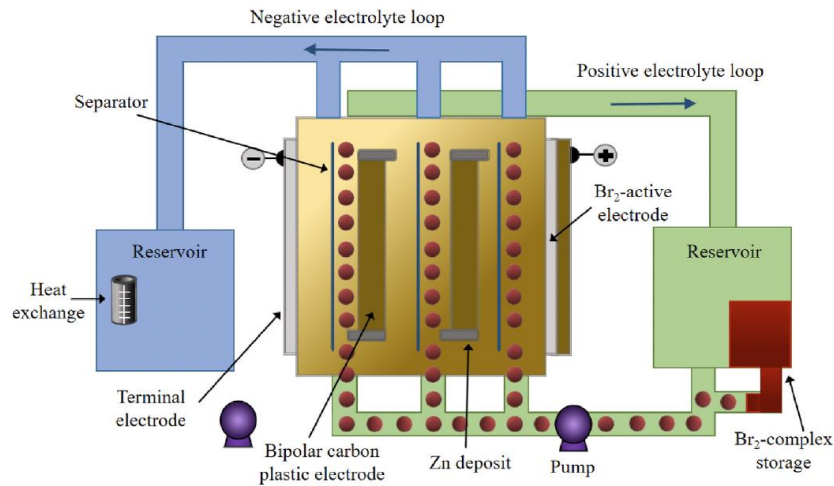
Σχήμα 2.20 Δομή μπαταρίας ροής οξειδοαναγωγής βαναδίου.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του συστήματος VRB περιλαμβάνουν ενεργειακή πυκνότητα 35 έως 60 Wh/kg και πυκνότητα ισχύος 75 έως 150 W/kg, απόδοση έως 85% και διάρκεια ζωής 15 έως 20 ετών ή άνω των 15 000 κύκλων. Αυτές οι μπαταρίες μπορούν να αποφορτιστούν πλήρως χωρίς καμία ζημιά και επίσης έχουν πολύ μικρή αυτοεκφόρτιση. Δεν απαιτείται συντήρηση στον ηλεκτρολύτη, αλλά η διαχωριστική μεμβράνη πρέπει να αντικαθίσταται κάθε πέντε χρόνια. Μπορούν να παρέχουν ενέργεια μακροπρόθεσμα (έως και 8 ώρες) με συνολικά χαμηλό κόστος, γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, [144], [160].

Αν και, θεωρητικά, οι μπαταρίες VRB έχουν πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής, η απότομη αποικοδόμησή τους λόγω προβλημάτων των ηλεκτρολυτών και η αρκετά ακριβή μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων είναι μερικές από τις σημαντικές προκλήσεις που έχουν περιορίσει την εμπορευματοποίησή τους. Ωστόσο, πολλές μεμβράνες χαμηλού κόστους, όπως πορώδεις πολυμερείς σύνθετοι διαχωριστές [161], φθοριωμένη σουλφονωμένη πολυϊμική μεμβράνη [162], μη φθοριωμένη μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων [163], κ.λπ., βρίσκονται σε στάδιο ανάπτυξης, οι οποίες αναμένεται να είναι διαθέσιμες πολύ σύντομα.

2.1.2.2 Μπαταρίες βρωμιούχου ψευδαργύρου (Zinc-bromine battery)

Οι μπαταρίες βρωμιούχου ψευδαργύρου (ZnBr) είναι υβριδική κατηγορία μπαταριών ροής όπου χρησιμοποιούνται δύο υδατικά διαλύματα, με βάση τον ψευδάργυρο και το βρώμιο τοποθετημένα σε δύο διαφορετικές δεξαμενές, τα οποία, κατά τη διάρκεια των φάσεων φόρτισης και εκφόρτισης, ρέουν μέσω των ηλεκτρολυτικών κυψελών όπου λαμβάνουν χώρα οι αναστρέψιμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [146], [164]. Όταν λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική ανάκτηση, τα ιόντα ψευδαργύρου και βρωμίου κινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση μέσω του πορώδους διαχωριστή [98], [165]. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, πραγματοποιείται εναπόθεση ψευδαργύρου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και του βρωμίου στο θετικό ηλεκτρόδιο, ενώ σε κατάσταση εκφόρτισης πραγματοποιούνται αντίστροφες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και ο ψευδάργυρος που εναποτίθεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο διαλύεται στον ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να είναι διαθέσιμος για τον επόμενο κύκλο φόρτισης [166] Η λειτουργία μιας τέτοιας μπαταρίας φαίνεται στο Σχήμα 2.21.

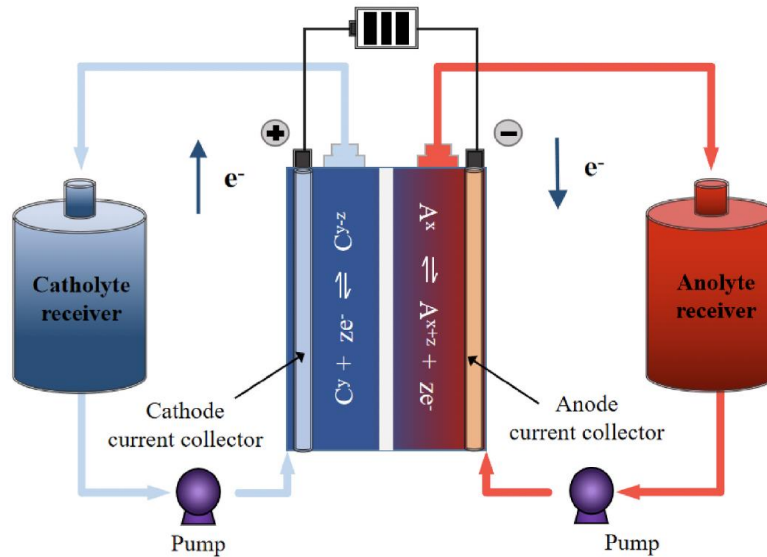


Σχήμα 2.21 Μια σχηματική απεικόνιση των μπαταριών ZnBr [52].

Οι μπαταρίες ZnBr διατίθενται στο εμπόριο για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, καθώς η χωρητικότητα αποθήκευσης αυτών των μπαταριών είναι πολύ υψηλή (1 MW) [167]. Ακριβώς όπως στις VRB, οι μπαταρίες ZnBr έχουν επίσης αμελητέα αυτοεκφόρτιση, καθιστώντας τις κατάλληλες για πλήρη αποφόρτιση χωρίς καμία ζημιά. Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι έχουν χαμηλή απόδοση (65% -75%), υποφέρουν από διάβρωση των ηλεκτροδίων τους και μπορούν να λειτουργήσουν μόνο σε στενό εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας [144], [166]. Ο υγρός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες ZnBr δημιουργεί δυσκολίες σε εφαρμογές για κινητά. Μια νέα εξέλιξη, η μπαταρία γέλης ZnBr, χρησιμοποιεί κατασκευασμένο ηλεκτρολύτη από επιβραδυντικό πυρκαγιάς αντί για υγρό και έχει πλεονεκτήματα τόσο υγρού όσο και στερεού. Αυτή η νέα τεχνολογία μπορεί να ανταγωνιστεί τις μπαταρίες ιόντων λιθίου όσον αφορά την απόδοση, τη διάρκεια ζωής, την ασφάλεια, την ταχύτητα φόρτισης και εκφόρτισης και την τιμή [168]

2.1.2.3 Μπαταρίες πολυσουλφιδικού βρωμίου (*Polysulfide bromine batteries*)

Η μπαταρία PSB, η οποία είναι επίσης γνωστή ως Regenesys, είναι μια αναγεννητική κυψέλη καυσίμου της οποίας η λειτουργία περιλαμβάνει την αναστρέψιμη ηλεκτροχημική αντίδραση μεταξύ δύο αλατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών που αποτελούνται από βρωμιούχο νάτριο και πολυσουλφίδιο του νατρίου, αντίστοιχα. Η μεμβράνη πολυμερούς λειτουργεί ως διαχωριστής που επιτρέπει στα θετικά ιόντα νατρίου να μεταφέρονται μεταξύ ηλεκτροδίων [50]. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, τρία ιόντα βρωμίου οξειδώνονται και συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα τριβρωμιούχο ιόν στο θετικό ηλεκτρόδιο, ενώ, στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, τα διαλυμένα σωματίδια νατρίου στον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου μειώνονται σε ιόντα σουλφιδίου. Οι αντίστροφες αντιδράσεις συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης [55], [169]. Η λειτουργία μιας τέτοιας μπαταρίας φαίνεται στο Σχήμα 2.22.



Σχήμα 2.22 Δομή της μπαταρίας ροής PSB [170].

Τα κύρια χαρακτηριστικά των μπαταριών PSB περιλαμβάνουν απόδοση έως 75%, σχεδόν αμελητέα αυτοεκφόρτιση, διάρκεια ζωής περίπου 15 έως 20 ετών/15 000 έως 20 000 κύκλους και πολύ χαμηλό κόστος λόγω της άφθονης διαθεσιμότητας στη φύση του υλικού που απαιτείται για αυτές τις μπαταρίες. Ωστόσο, υπάρχουν σχετικές προκλήσεις με αυτές τις μπαταρίες, όπως η μόλυνση και των δύο διαλυμάτων ηλεκτρολυτών, που προκαλείται λόγω της διαφορετικής φύσης τους, τα περιβαλλοντικά προβλήματα, που προκαλούνται από το σχηματισμό κρυστάλλων βρωμίου και θειικού νατρίου, οι πιθανότητες αποσύνθεσης των θειούχων στοιχείων στην πολυμερή μεμβράνη και η μη δυνατότητα εφαρμογής μεγάλης κλίμακας [147], [169].

Ωστόσο, έγιναν δύο προσπάθειες για εγκατάσταση PSB μεγάλης κλίμακας: η πρώτη στο Little Barford του Cambridgeshire του Ηνωμένου Βασιλείου, όπου σχεδιάστηκε μονάδα αποθήκευσης μεγάλης κλίμακας 15 MW/120 MWh, αλλά η μητρική εταιρεία (RWE) αποσύρθηκε από το έργο το 2004 για τεχνικούς λόγους [171], η δεύτερη στο Μισισσιπή των ΗΠΑ, από την TVA ισχύος 12 MW/120 MWh το 2004, αλλά ακυρώθηκε πριν καν ξεκινήσει η κατασκευή [172].

Ο Πίνακας 2.4 συνοψίζει τα σημαντικά χαρακτηριστικά των συμβατικών επαναφορτιζόμενων μπαταριών καθώς και των μπαταριών ροής. Εκτός από τα χαρακτηριστικά, ο πίνακας 2.5 παρέχει επίσης πληροφορίες σχετικά με ορισμένες από τις μεγαλύτερες υπάρχουσες εγκαταστάσεις, στον τομέα των εφαρμογών ηλεκτρικής ενέργειας, αναφέροντας παράλληλα τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές.

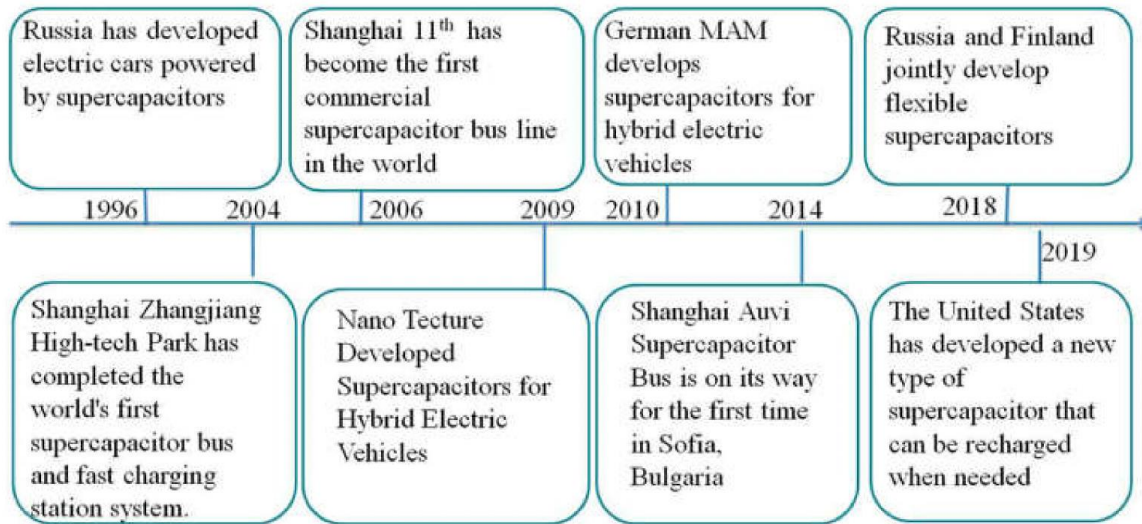
Τύπος	Κύρια χαρακτηριστικά					Μεγαλύτερη υπάρχουσα εγκατάσταση		
	Πυκνότητα ενέργειας Wh/kg	Πυκνότητα ισχύος W/kg	Κύκλος ζωής h	η %	Κόστος \$/kWh	Χωρητικότητα BESS	Τοποθεσία	Εφαρμογές
LA	50-75	150-300	1000-2000	75-80	300-1200	10 MW/40 MWh	California, USA	Επανεκκίνηση, stationary
VRLA	75-100	200-400	2000-3000	75-80	750-2000	300 kW/580 kWh	Milwaukee, USA	Στάθμιση φορτίου
Ni-Cd	60-90	150-230	3000-4000	60-65	1500-2500	27 MW/6.75 MWh	Alaska USA	Επανεκκίνηση, ρύθμιση φορτίου, αντιστάθμιση άεργου ισχύος
NaS	150-240	90-230	2000-4000	80-90	500-1500	50 MW/300 MWh	Tokyo Japan	Εξομάλυνση εξόδου
Li-ion	100-200	1000-2000	1000-1500	85-95	1000-2000	100 MW/129 MWh	South Australia	Κάλυψη αιχμής/ Ενσωμάτωση RER
VRB	35-60	75-150	>15000	75-85	1000-1500	2 MW/8 MWh	USA	Στάθμιση φορτίου/ Ενσωμάτωση RER
ZnBr	75-85	90-110	2000-3500	65-75	700-2500	1 MW/4 MWh	Japan	Κάλυψη αιχμής
PSB	15-30		15000-20000	65-75	700-2500	-	-	Ρύθμιση συχνότητας και τάσης

Πίνακας 2.4 Χαρακτηριστικά συμβατικών μπαταριών και μπαταριών ροής και η μεγαλύτερη υπάρχουσα εγκατάστασή τους [7], [51], [54], [55], [61], [89], [98], [108], [171].

2.2 Υπερπυκνωτές (SCs)

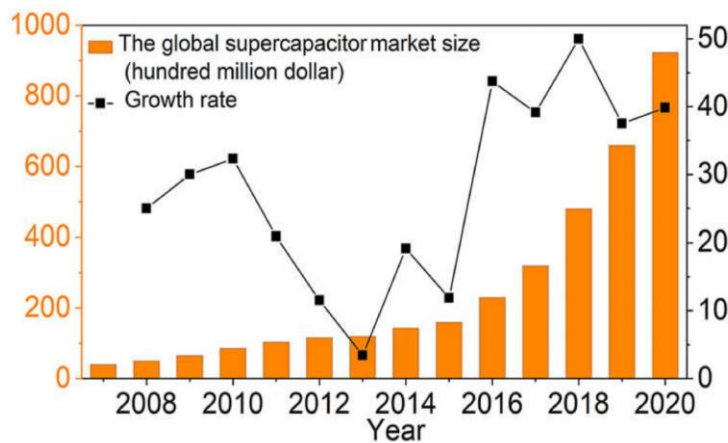
2.2.1 Ιστορία

Ένας υπερπυκνωτής (Super Capacitor – SC) είναι μια συσκευή που αποθηκεύει ενέργεια ηλεκτροχημικά χρησιμοποιώντας έναν πολωμένο ηλεκτρολύτη, ο οποίος εμφανίστηκε στις δεκαετίες του 1970 και του 1980. Η έρευνα για τους υπερπυκνωτές προήλθε από τις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Νότια Κορέα, τη Ρωσία, την Ιαπωνία, τη Γαλλία, την Ελβετία και άλλες αμερικανικές και ευρωπαϊκές χώρες. Η Maxwell, η NEC, η Tokin, η Panasonic και η ρωσική εταιρεία Econd συνέβαλαν περισσότερο στην παγκόσμια αγορά. Ο Helmholtz ανέπτυξε την έννοια της χωρητικότητας διπλού στρώματος προσδιορίζοντας τις ιδιότητες της το 1879, αλλά χρειάστηκαν δεκαετίες για να αξιοποιηθεί η χωρητικότητα διπλού στρώματος για αποθήκευση ενέργειας [173], [174]. Το 1957, ο Becker ανέφερε ότι μικρότεροι πυκνωτές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Το 1968, η Standard Oil Company Sohio υπέβαλε το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για συμπυκνωτές διπλού στρώματος με βάση τον άνθρακα με μεγαλύτερη επιφάνεια. Η NEC αγόρασε τελικά την τεχνολογία διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας και άρχισε να παράγει SCs για συστήματα ανάφλεξης ηλεκτρικών οχημάτων το 1979. Εν τω μεταξύ, η Panasonic δημιούργησε υπερπυκνωτές που χρησιμοποιούν ενεργό άνθρακα ως ηλεκτρόδιο και οργανικό ηλεκτρικό διάλυμα [175]. Επί του παρόντος, η Panasonic, η Maxwell, η EPCOS, η NEC και η NESS είναι πολύ δραστήριες στην έρευνα και ανάπτυξη υπερπυκνωτών (Σχήμα 2.23). Επί του παρόντος, οι συσκευές που βασίζονται σε SCs από τις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Ρωσία και την Ιαπωνία κυριαρχούν σχεδόν εξ ολοκλήρου στην αγορά. Τα προϊόντα SCs κάθε χώρας έχουν ξεχωριστά χαρακτηριστικά και τελικά οφέλη όσον αφορά τη χωρητικότητα, την τιμολόγηση και την ισχύ.



Σχήμα 2.23 Η ανάπτυξη υπερπυκνωτών σε διάφορες χώρες [176].

Οι υπερπυκνωτές έχουν λάβει πολλή δημοσιότητα από τότε που εισήχθησαν για πρώτη φορά στην αγορά. Έχει γίνει μια νέα τάση στον κόσμο της χημικής ενέργειας λόγω της παγκοσμιοποίησης και της αυξανόμενης ζήτησης. Σύμφωνα με την ερευνητική έκθεση της Bosch για την περίοδο 2007-2022 σχετικά με την τρέχουσα θέση και τις επενδυτικές πτυχές της αγοράς υπερπυκνωτών της Κίνας, η παγκόσμια αγορά υπερπυκνωτών έφτασε τα 16×10^9 δολάρια ΗΠΑ το 2015, ενώ οι αναλυτές προέβλεψαν ότι η αγορά θα φτάσει τα $92,3 \times 10^9$ δολάρια ΗΠΑ έως το 2020, με ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 39%, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.24.



Σχήμα 2.24 Το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς υπερπυκνωτών και ο ρυθμός ανάπτυξής της. [176]

Σύμφωνα με την έκθεση, η ποιότητα και η απόδοση των SCs έχουν σταδιακά αυξηθεί για να ικανοποιήσουν την αυξανόμενη ζήτηση για SCs στην παγκόσμια αγορά. Επιπλέον, λαμβάνοντας ως προϊόν τους υπερπυκνωτές, τροποποιούνται και έχουν διαμορφωθεί καλά, ενώ το εύρος εφαρμογής τους επεκτείνεται συνεχώς. Έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία, τις επικοινωνίες, τα ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης, τον ιατρικό εξοπλισμό, την εθνική άμυνα, τον στρατιωτικό εξοπλισμό, τις μεταφορές και άλλες βιομηχανίες [177], [178]. Τις τελευταίες δεκαετίες, οι SCs αναπτύσσονται από την αποθήκευση ενιαίας ισχύος έως την υβριδική μπαταρία ή /και την αποθήκευση ισχύος κυψελών καυσίμου και έχουν επιδείξει πολλά πλεονεκτήματα ως τεχνολογία αποθήκευσης ενέργειας για χωρητικότητα αποθήκευσης μικρής έως μεγάλης κλίμακας. Ως αποτέλεσμα, οι υπερπυκνωτές

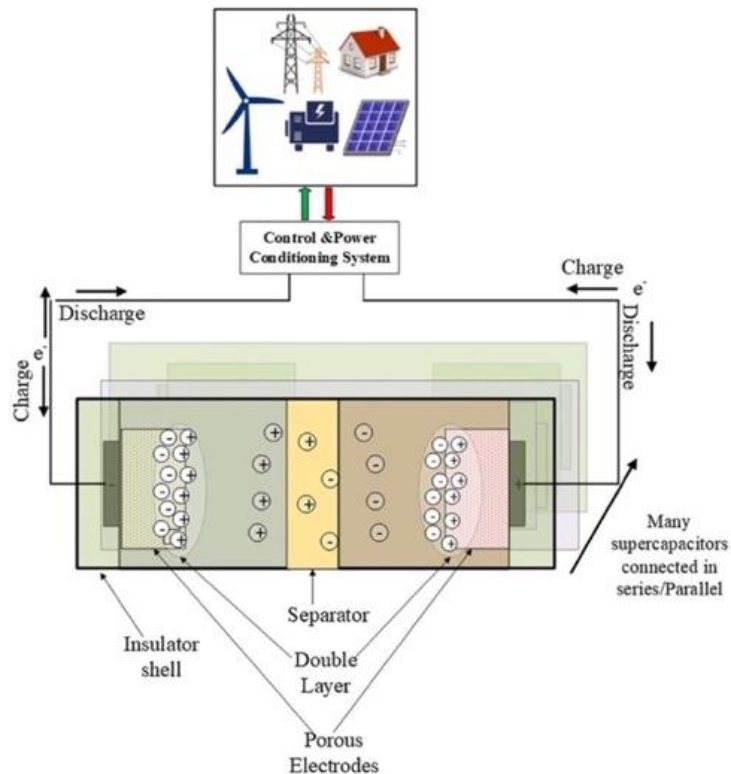
προσφέρουν εξαιρετική απόδοση, ενθαρρύνοντας την ουσιαστική έρευνα, τις εφαρμογές αποθήκευσης και τις τεράστιες δυνατότητες στην ηλεκτρονική βιομηχανία και την καταναλωτική αγορά. Ως αποτέλεσμα, αναμένουμε ένα ευρύ φάσμα χρήσεων για τους υπερπυκνωτές στο μέλλον [179], [180].

2.2.2 Δομή

Οι πυκνωτές μπορούν να αποθηκεύουν/απελευθερώνουν ενέργεια μέσω χημικών διεργασιών, συμπεριλαμβανομένων κυρίως τριών κατηγοριών πυκνωτών:

- ◇ ηλεκτροστατικοί πυκνωτές
- ◇ ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές
- ◇ ηλεκτροχημικοί πυκνωτές

Μεταξύ αυτών, οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές είναι γνωστοί ως supercapacitors (SCs) ή ultracapacitors (UCs). Η αρχή των SCs είναι η χρήση ηλεκτροδίων διπλής στρώσης [57], [154]. Η δομή του υπερπυκνωτή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.25, αποτελείται από δύο συνδεδεμένους πυκνωτές σειράς που σχηματίζονται από τη διεπαφή θετικού ηλεκτρολύτη - ηλεκτροδίου και αρνητικού ηλεκτρολύτη ηλεκτροδίου, εξ ου και το όνομα πυκνωτές διπλής στρώσης [181]. Συγκεκριμένα τα SCs αποτελούνται από έναν ηλεκτρολύτη (οργανικό διάλυμα ή υδατικό διάλυμα), δύο ηλεκτρικούς αγωγούς από μεταλλικό φύλλο και ένα στρώμα πορώδους διαχωριστή μεμβράνης από κεραμικό, γυαλί ή πλαστικό. Επειδή το ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από πορώδη άνθρακα και άλλα υλικά υψηλής ενεργού επιφάνειας, η ενεργειακή του πυκνότητα είναι υψηλότερη από τους παραδοσιακούς πυκνωτές [68].



Σχήμα 2.25 Σχηματικό διάγραμμα SCES [154].

Η χωρητικότητα (C) του υπερπυκνωτή είναι 100 έως 1000 φορές του συμβατικού πυκνωτή [55], [182], που καθορίζεται από την επιφάνεια (A) των ηλεκτροδίων που είναι πολύ μεγαλύτερη από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων του συμβατικού πυκνωτή λόγω της πορώδους φύσης τους. Η χωρητικότητα δίνεται από την παρακάτω εξίσωση, όπου d η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και ϵ η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού:

$$C = a \frac{\epsilon A}{d}$$

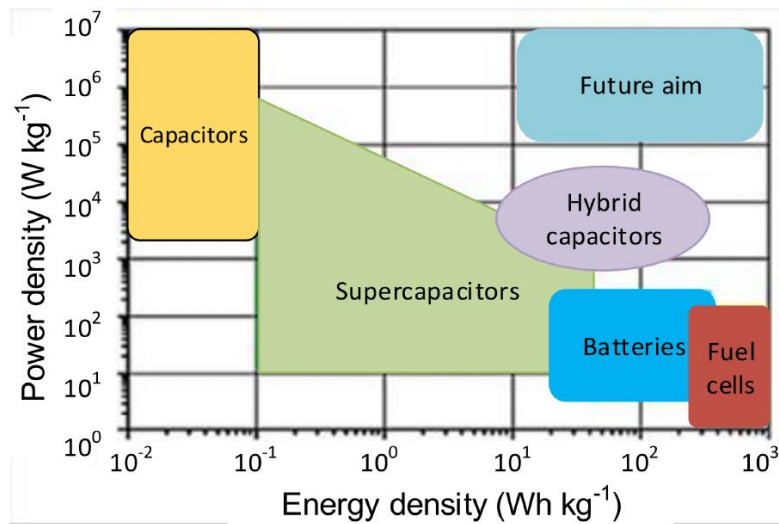
Η ποσότητα ενέργειας που αποθηκεύεται (E) από τον υπερπυκνωτή εξαρτάται από την τιμή της χωρητικότητας (C) και το τετράγωνο της εφαρμοζόμενης τάσης (V) και προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

Σε αντίθεση με τις μπαταρίες, οι υπερπυκνωτές δεν περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα η διάρκεια ζωής του κύκλου των υπερπυκνωτών να είναι πολύ μεγάλη (10^5 έως 10^7 κύκλοι) και ο χρόνος απόκρισης να είναι πολύ γρήγορος (χιλιοστά του δευτερολέπτου) [183], [184].

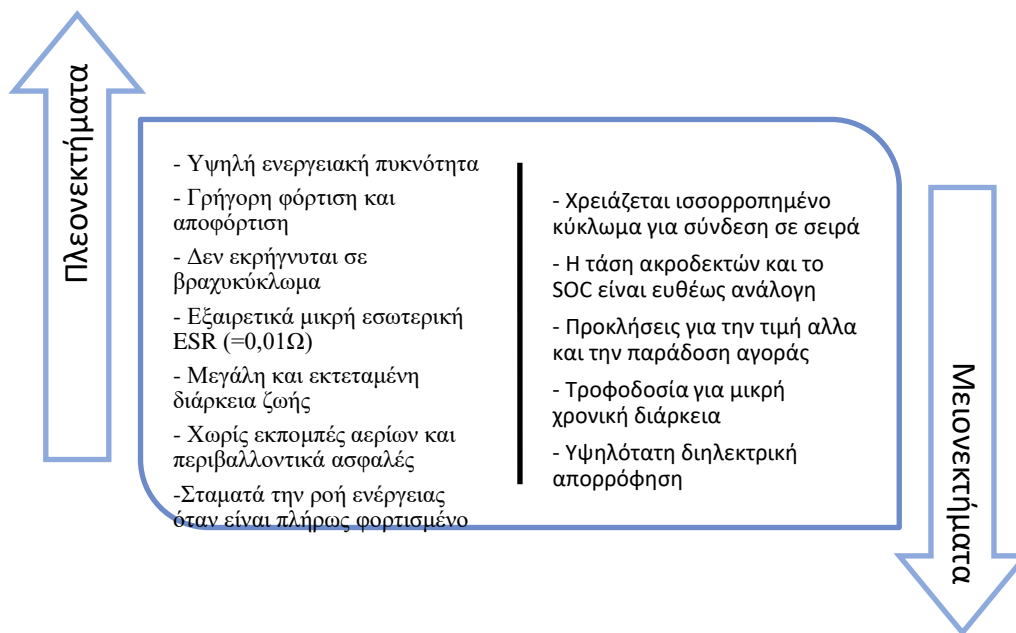
Οι κύριες ιδιότητες των SCs είναι η χαμηλή ενέργεια και η υψηλή πυκνότητα ισχύος, η γρήγορη φόρτιση και εκφόρτιση, ο τερματισμός της ροής ενέργειας όταν φορτιστεί πλήρως, η μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης και η παρατεταμένη διάρκεια ζωής και η ελάχιστη εσωτερική αντίσταση (ESR). Καθώς έχουν πολύ χαμηλή εσωτερική αντίσταση (ESR), η απόδοση των υπερπυκνωτών μπορεί να φτάσει έως και το 95%. Ωστόσο, η μετρούμενη τάση του SCs εξαρτάται από τη μέγιστη τάση διάσπασης του διηλεκτρικού μέσου μεταξύ των πλακών [7]. Η τάση κάθε μπαταρίας είναι περίπου 2,7 V και η τάση λειτουργίας μπορεί να αυξηθεί μετά το σχηματισμό μιας μονάδας σειράς. Γενικά, η επιθυμητή τάση μπορεί να επιτευχθεί συνδέοντας έναν αριθμό υπερπυκνωτών σε σειρά και παράλληλα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.25.

Τα μειονεκτήματά τους περιλαμβάνουν υψηλό ποσοστό αυτοεκφόρτισης (5-40%/ημέρα), υψηλό κόστος κεφαλαίου (6000 \$/kWh) και το γεγονός ότι η αποθηκευμένη ενέργεια μπορεί να παρέχει μόνο λίγα λεπτά ενέργειας για το φορτίο [185]. Λόγω του υψηλού ρυθμού αυτοεκφόρτισης, οι SCs είναι κατάλληλοι για βραχυπρόθεσμη αποθήκευση και όχι για αποθήκευση μεγάλης κλίμακας ή μακροχρόνια αποθήκευση [186]. Το κύριο μειονέκτημα των υπερπυκνωτών είναι η πολύ χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα (3-5 Wh/kg) σε σύγκριση με τις εμπορευματοποιημένες μπαταρίες ιόντων λιθίου (100-275 Wh/kg). Η υψηλή πυκνότητα ισχύος περίπου 2000 έως 5000 W/kg τους καθιστά να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές χαμηλής ενέργειας - υψηλής ισχύος, όπως η ρύθμιση συχνότητας και η βελτίωση της ποιότητας ισχύος [181]. Η ονομαστική τιμή χωρητικότητας είναι μεταξύ 1 F και 1000 F, ενώ για υψηλότερες χωρητικότητες απαιτείται σύνδεση των στοιχείων SCs παράλληλα [187]. Το Σχήμα 2.26 δείχνει ότι τα SCs μπορούν να γεφυρώσουν τα χαρακτηριστικά σε μπαταρίες και πυκνωτές [38], [188], [189]. Τα πλεονεκτήματα των SCs τους καθιστούν ανώτερους από τις άλλες συμβατικές συσκευές αποθήκευσης με πολλούς τρόπους. Συγκρίνοντας τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους, η χρήση SCs με άλλες συσκευές αποθήκευσης φαίνεται να ενδείκνυται [190].



Σχήμα 2.26 Σύγκριση της πυκνότητας ενέργειας και ισχύος των συσκευών αποθήκευσης [188]

Τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των SCs συγκρίνονται στο Σχήμα 2.27 [191].



Σχήμα 2.27 Τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των SC.

Επί του παρόντος, πολλές έρευνες επικεντρώνονται στη βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας, στη μείωση του κόστους, στην αύξηση των ορίων θερμοκρασίας λειτουργίας και στην ενίσχυση της διάρκειας ζωής των υπερπυκνωτών [192]–[194]. Πρόσφατα, ένας πρωτότυπος υπερπυκνωτής αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο της Κεντρικής Φλόριντα, ενσωματώνοντας το γραφένιο ως ηλεκτρόδιο, το οποίο μπορεί να διαρκέσει 20 φορές περισσότερο σε σχέση με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου και μπορεί να επιτύχει συγκεκριμένη ενεργειακή πυκνότητα μεγαλύτερη από 50 Wh / kg [195]. Σε άλλες έρευνες, το γραφένιο είναι προσαρμοσμένο για την παραγωγή οξειδίου του γραφενίου για την αύξηση της αγωγιμότητας και της επιφάνειας των υπερπυκνωτών [196].

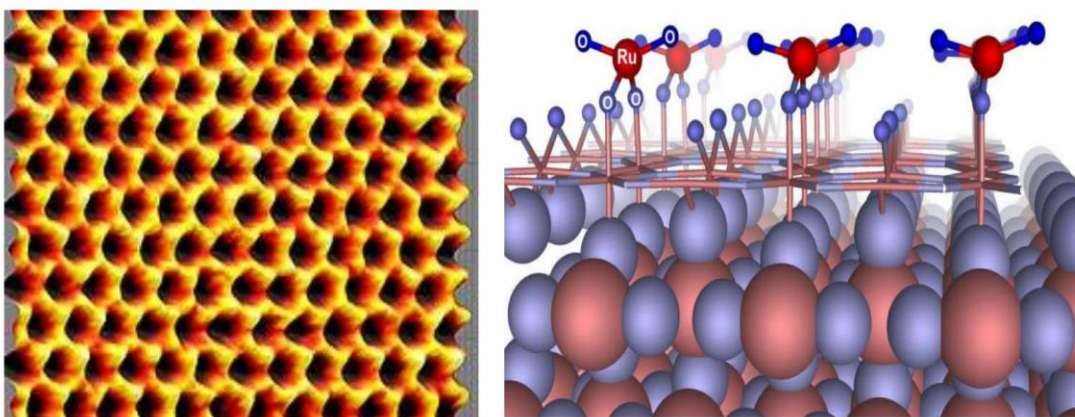
Οι τρέχουσες ερευνητικές κατευθύνσεις περιλαμβάνουν:

- 1) Νέα υλικά ηλεκτροδίων, π.χ. πολυαιθυλένιο που περιέχει μακρομόριο πυριτίου, γραφίτη και νανοσωλήνες άνθρακα,
- 2) Μείωση του κόστους κεφαλαίου. Τώρα το κόστος των SCs είναι σχεδόν πενταπλάσιο από αυτό των μπαταριών μολύβδου-οξέος της ίδιας κλίμακας [197], [198].

2.2.3 Υλικά

Ο τύπος ηλεκτρολύτη και το υλικό των ηλεκτροδίων καθορίζουν τα χαρακτηριστικά των SCs και τα τελευταία χρόνια έχουν υπάρξει κάποιες ολοκληρωμένες μελέτες σε αυτόν τον τομέα. Σύμφωνα με τις τρέχουσες εκθέσεις, αναμένεται ότι τα υλικά θα ελέγχουν την απόδοση και το κόστος των SCs στο μέλλον. Τα υλικά των SCs διερευνώνται κυρίως ως υλικά ηλεκτροδίων, υλικά ηλεκτρολυτών, καθώς και υλικά διαχωριστών και συλλεκτών.

Τα ηλεκτρόδια των SCs είναι γενικά λεπτά φύλλα που συνδέονται ηλεκτρικά με έναν αγωγίμο συλλέκτη ρεύματος. Τα φιλικά προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους ηλεκτρόδια πρέπει να έχουν καλή αγωγιμότητα, αντίσταση χαμηλής διάβρωσης και μακροχρόνια χημική σταθερότητα [199]. Οι διάφοροι τύποι υλικών ηλεκτροδίων άνθρακα που χρησιμοποιούνται συνήθως στους SCs περιλαμβάνουν ενεργό άνθρακα (AC), αερογέλη άνθρακα, γραφένιο, γραφίτη και νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) [200]. Ο ενεργός άνθρακας είναι επαρκής για τα ηλεκτρόδια SC EDLC, αν και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είναι πολύ χαμηλότερη από τα μέταλλα. Ένα από τα πιο χρησιμοποιούμενα υλικά ηλεκτροδίων για SCs είναι ένας ενεργός άνθρακας στερεάς μορφής που ονομάζεται ενοποιημένος άμορφος άνθρακας (CAC) [201], [202]. Οι ίνες ενεργού άνθρακα (ACF) έχουν διάμετρο περίπου 10 μm και προέρχονται από ενεργοποιημένο άνθρακα [203]. Ο άνθρακας που προέρχεται από καρβίδιο (CDC) εντάσσεται σε μια οικογένεια ρυθμιζόμενων και νανοπορωδών υλικών άνθρακα [204], [205]. Τα άτομα γραφενίου, που ονομάζονται επίσης νανοςύνθετα άτομα χαρτιού, είναι διατεταγμένα σε ένα κανονικό εξαγωνικό μοτίβο όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.28α [206]–[209]. Τα υλικά ηλεκτροδίων MnO_2 και RuO_2 χρησιμοποιούνται επίσης για ψευδοποικνωτές, καθώς δρουν ως χωρητικά ηλεκτρόδια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.28β. Οι ψευδοποικνωτές εμφανίζονται μέσα στα ενεργά υλικά ηλεκτροδίων που δημιουργούνται μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και παρέχουν υψηλή ειδική ενέργεια. Όλα τα εμπορικά υβριδικά SCs είναι ασύμμετρα και ενσωματώνουν ένα ηλεκτρόδιο [210].



Σχήμα 2.28 (α) Εικόνα μικροσκοπίου ανιχνευτή σάρωσης γραφενίου, (β) επιφάνεια ψευδοχωρητικότητας του RuO_2 Κάθοδος [210].

Τα μεταλλικά-οργανικά πλαίσια (MOFs) έχουν επιφάνεια πολύ μεγαλύτερη από τους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), αλλά το υψηλό πορώδες και η χαμηλή αγωγιμότητά τους αποτελούν εμπόδια για την εφαρμογή ηλεκτροδίων σε SCs. Οι Sheberla, Dennis, et al. [211] έχουν αναπτύξει MOFs με υψηλή αγωγιμότητα, $Ni_3(HITP)_2$, το οποίο χρησιμοποιείται ως υλικό ηλεκτροδίων για την κατασκευή SCs. Πρόκειται για τα πρώτα SCs που κατασκευάζονται εξ ολοκλήρου από MOFs ως ηλεκτρόδια και δοκιμάζονται για να διατηρήσουν περισσότερο από το 90% της χωρητικότητας σε 10.000 κύκλους. Το υλικό MXene είναι ένα είδος μετάλλου-άνθρακα / νιτριδίου με δισδιάστατη στρωματοποιημένη δομή, η οποία ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 2011 από τον καθηγητή Yury Gogotsi και τον καθηγητή Michel Barsoum του Πανεπιστημίου Dressel. Οι Yan, Jun, et al. [196] -C-προτείνουν SCs με θετικό Mxene και αρνητικό οξείδιο του γραφενίου ως ηλεκτρόδια, τα οποία αύξησαν αποτελεσματικά τη ενεργειακή πυκνότητα η οποία μπορεί να φτάσει τις 32,6 Wh/L και έχει μεγάλη διάρκεια ζωής. Δεδομένου ότι η προσθήκη νανο-υλικών άνθρακα μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες των σύνθετων υλικών, η έρευνα για τα υλικά ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα εξακολουθεί να είναι το κύριο ερευνητικό πεδίο των SCs. Τα υλικά ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα με διαφορετικές ιδιότητες λόγω της χημικής τους σύνθεσης και της μοναδικής δομής τους έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία [212], όπως ο πορώδης άνθρακας γραφιτικής βιομάζας (PGBC) και οι νανοϊνες άνθρακα ενισχυμένου αζώτου με βάση κοίλα σωματίδια (HPCNFs-N).

Αν και οι περισσότερες από τις μελέτες επικεντρώνονται σε υλικά ηλεκτροδίων ηλεκτρολυτών, υπάρχουν επίσης σημαντικές μελέτες σχετικά με την απόδοση των SCs. Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από διαλύτη και διαλυμένες χημικές ουσίες που τον καθιστούν ηλεκτρικά αγώγιμο και αυξάνουν την ποσότητα ιόντων σε αυτόν [199]. Οι ηλεκτρολύτες επηρεάζουν το παράθυρο τάσης λειτουργίας των κυψελών και την αντοχή τους [213]. Οι υδατικοί, οργανικοί και ιοντικοί υγροί ηλεκτρολύτες είναι επί του παρόντος διαθέσιμοι για SCs [38]. Ο ηλεκτρολύτης καθορίζει τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του SC [214]. Το νερό είναι ένας τέλειος διαλύτης για ανόργανες χημικές ουσίες και υδατικούς ηλεκτρολύτες. Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται σε SCs με υψηλή ειδική ισχύ και χαμηλή ειδική ενεργειακή πυκνότητα, οι οποίοι έχουν τάση διάστασης 1,15 V ανά ηλεκτρόδιο [215]. Οι ηλεκτρολύτες με οργανικούς διαλύτες έχουν υψηλότερη τάση διαχωρισμού και εύρος θερμοκρασιών, ωστόσο, είναι πιο ακριβοί [215], [216]. Οι ιοντικοί ηλεκτρολύτες αποτελούνται από υγρά άλατα και επιτρέπουν τάσεις πυκνωτή άνω των 3,5 V s. Επιπλέον, έχουν χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από τους άλλους ηλεκτρολύτες [217]. Αν και έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στη βελτίωση της απόδοσης των ηλεκτροδίων, στα SCs, οι διαχωριστές μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την απόδοση των SCs ώστε να εξαρτώνται από τους κακώς σχεδιασμένους διαιρέτες [199]. Ο διαχωριστής μπορεί να είναι πολύ λεπτός και πρέπει να είναι πολύ πορώδης. Οι διαχωριστές πολυμερούς με χαμηλό κόστος, υψηλή ευελιξία και πορώδη δομή, είναι οι κυρίαρχοι στην αγορά διαχωριστών [38]. Επιπλέον, πρέπει να φέρουν ρεύματα υψηλής φόρτισης και εκφόρτισης [38], [218]. Η σφράγιση στην τοποθέτηση των κυψελών είναι πολύ σημαντική για την πρόληψη της απώλειας απόδοσης στο SCs. Το αλουμίνιο πρέπει να χρησιμοποιείται στους συλλέκτες για την αποφυγή σχηματισμού ενός διαβρωτικού περιβλήματος στα γαλβανικά στοιχεία [199].

2.2.4 Σύγκριση των υπερπυκνωτών με άλλους τύπους μπαταριών

Η σύγκριση των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των μπαταριών μολύβδου-οξέος, ιόντων λιθίου, οξειδοαναγωγικής ροής και SCs παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.5. Αν και η ειδική ενεργειακή πυκνότητα είναι μεγαλύτερη για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, η ειδική πυκνότητα ισχύος είναι μεγαλύτερη για τους SCs, σε τιμή δέκα φορές μεγαλύτερη από τις άλλες. Η διάρκεια του κύκλου

ζωής είναι επίσης πολύ υψηλή για τους SCs. Ωστόσο, η απόδοση φόρτισης και εκφόρτισης είναι καλύτερη για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Ο χρόνος φόρτισης και εκφόρτισης SCs είναι κάτω από ένα λεπτό. Η ημερολογιακή διάρκεια ζωής είναι περίπου 20 χρόνια για το SCs και το κόστος είναι χαμηλότερο από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου και μειώνεται κάθε μέρα που περνάει [187], [191], [219]. Αν και οι μπαταρίες ροής με βάση το σίδηρο έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και είναι φιλικές προς το περιβάλλον, έχουν χαμηλότερη πυκνότητα ενέργειας και ισχύος [220], [221].

Αναλυμένες Παράμετροι	Lead-Acid Battery	Lithium-Ion Battery	Redox-Flow Battery	Supercapacitor
Ειδική ενεργειακή πυκνότητα (Wh/kg)	10–100	150–200	10–50	1–10
Ειδική πυκνότητα ισχύος (W/kg)	<1000	<2000	<200	<10,000
Κύκλος ζωής (h)	1000	5000	10	>50,000
Αποδοτικότητα φόρτισης και εκφόρτισης	70–85%	99%	70–85%	85–98%
Διάρκεια γρήγορης φόρτισης	1–5 h	0.5–3 h	1–10 h	0.3–30 s
Διάρκεια γρήγορης εκφόρτισης	0.3–3 h	0.3–3 h	1–10 h	0.3–30 s
Διάρκεια ζωής (έτη)	5–15	20	5–15	20
Κόστος	Χαμηλό	Υψηλό	Μέτριο	Μέτριο
Ασφάλεια και φιλικός προς τη φύση τρόπος	Χαμηλός	Χαμηλός	Μέτριος	Μέτριος
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	-5 to 40	-30 to 60	0 to 40	-40 to 75

Πίνακας 2.5 Σύγκριση SC με διαφορετικούς τύπους μπαταριών [187], [221], [222]

Οι SCs έχουν χωρητικότητα 1200-5000 F, τιμές ισοδύναμης αντίστασης σειράς ρηχού συνεχούς ρεύματος (DC) μικρότερης από ένα mΩ, ρεύμα βραχυκυκλώσεως 600-2400 A και δυνατότητες αποθήκευσης ενέργειας ανά στοιχείο 0,6-3 Wh. Ο Πίνακας 2.6 δείχνει ορισμένα αντιπροσωπευτικά στοιχεία υπερπυκνωτών.

Προσδιορισμός	Χωρητικότητα (F)	Μετρημένη ηλεκτρική τάση (V)	DC ESR (mW)	Μέγιστο ρεύμα (A)	Αποθηκευμένη ενέργεια (Wh)
Maxwell Technologies	3400	2.85	0.28	2000	4
	1500	2.7	0.47	1426	1.52
	650	2.7	0.8	640	0.66
LS Mtron	3000	2.7	0.29	1900	3.04
	2000	2.7	0.35	1500	2.03
	1200	2.7	0.58	930	1.22

Πίνακας 2.6 Σύγκριση μονάδων SC για εφαρμογές γρήγορης παροχής ενέργειας. [223]

Ορισμένες από τις διάφορες εμπορικές συσκευές SCs και οι διαστάσεις τους παρατίθενται στο Σχήμα 2.29α. Η ονομαστική τους τάση μπορεί να είναι 2,7-2,8 V, όπως αναφέρεται στον Πίνακα 2.6.

Μπορούν να παραχθούν ως κυλινδρικού ή πρισματικού τύπου κυψέλη. Οι Maxwell Technologies και LS Mtron Corporations προσφέρουν SCs διαφορετικών μονάδων τάσης, με υψηλή διάρκεια ζωής κύκλου και τάση λειτουργίας 48 V DC, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.29β.



Σχήμα 2.29 (α) Διαφορετικοί τύποι εμπορικών συσκευών SC, (β) ενότητες SC δύο διαφορετικών εταιρειών.

Χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως στις τηλεπικοινωνίες, την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος και άλλες εφαρμογές [224]. Ωστόσο, αποτελούν δαπανηρή λύση για την ευρεία χρήση των SCs στην αποθήκευση ενέργειας αποτελεί δαπανηρή λύση.

2.2.5 Πρόβλεψη διάρκειας ζωής των υπερπυκνωτών

Τα φύλλα δεδομένων του κατασκευαστή παρέχουν συνήθως την προβλεπόμενη διάρκεια ζωής των SCs υπό συγκεκριμένες συνθήκες, π.χ. σε ονομαστική τάση και σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος [225]. Αυτή η τιμή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναφορά για τη προκαταρκτική διαστασιολόγηση του SCs, αλλά δεν μπορεί να αντικατοπτρίζει την πρακτική διάρκεια ζωής, ειδικά υπό πολύπλοκες συνθήκες λειτουργίας, όπως αναλύεται παρακάτω.

2.2.6 Μοντέλα διάρκειας ζωής

Αν και αρκετά μοντέλα διάρκειας ζωής έχουν χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής της λειτουργίας [226], εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη συστηματικής ανάλυσης ειδικά από την άποψη του μηχανισμού αποτυχίας. Η θερμοκρασία λειτουργίας T_{SC} , η τάση λειτουργίας V_{SC} και το ρεύμα λειτουργίας I_{SC} είναι κρίσιμοι στρεσογόνοι παράγοντες για τη λειτουργία των υπερπυκνωτών. Ο Πίνακας 2.7 δείχνει τις σχέσεις διαφορετικών παραγόντων κατά τη διαδικασία γήρανσης από την άποψη του κάθε χρήστη που κοιτάζει (από τις επιπτώσεις της αποτυχίας έως τους κρίσιμους στρεσογόνους παράγοντες).

Επιπτώσεις αποτυχίας	Λειτουργίες αποτυχίας	Παράγοντες καταπόνησης	Αναφορά
Απώλεια χωρητικότητας	Μείωση της επιφάνειας επαφής ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη	T_{SC}, V_{SC}, I_{SC}	[227], [228]
Αύξηση ESR	Μείωση της επιφάνειας επαφής ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη	T_{SC}, V_{SC}, I_{SC}	[227], [228]
	Μπλοκ της κυκλοφορίας ιοντικού φορτίου	T_{SC}, V_{SC}, I_{SC}	-
	Βλάβη ηλεκτροδίων	T_{SC}, V_{SC}, I_{SC}	-
	Τρέχουσα ζημιά συλλέκτη	T_{SC}, V_{SC}, I_{SC}	-
Παραμόρφωση κυψέλης	Επιμήκυνση συσκευασίας	T_{SC}, V_{SC}, I_{SC}	[227]–[229]

Πίνακας 2.7 Επιδράσεις αποτυχίας, τρόποι αποτυχίας και κρίσιμοι στρεσογόνοι παράγοντες των των SCs.

[230], ο ρυθμός χημικής αντίδρασης μπορεί να μοντελοποιηθεί ως συνάρτηση των στρεσογόνων παραγόντων, όπως και ο χρόνος για αποτυχία (δηλαδή η διάρκεια ζωής). Αυτοί οι παράγοντες πίεσης περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία, την τάση, την πυκνότητα ρεύματος και τη συχνότητα. Κατανοώντας πώς αυτοί οι παράγοντες στρες επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής των SC, οι ερευνητές μπορούν να αναπτύξουν μοντέλα που προβλέπουν τη διάρκεια ζωής των SC υπό διάφορες συνθήκες λειτουργίας. Μια γενική μορφή διαφορετικών μοντέλων διάρκειας ζωής για SC μπορεί να εκφραστεί χρησιμοποιώντας τον συγκεκριμένο νόμο. Χρησιμοποιώντας αυτά τα μοντέλα, οι ερευνητές μπορούν να βελτιστοποιήσουν το σχεδιασμό και τη λειτουργία των SC για να βελτιώσουν την απόδοσή τους και να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής τους. Ως εκ τούτου, μια γενική μορφή διαφορετικών μοντέλων διάρκειας ζωής των SCs μπορεί να δοθεί ως [231]:

$$L(T_{SC}, V_{SC}, I_{SC}) = L_0 \times S_T \times S_V \times S_I$$

όπου L_0 είναι η διάρκεια ζωής αναφοράς (συνήθως μια σταθερά υπό συνθήκες λειτουργίας δοκιμής), οι τρεις όροι S αντιπροσωπεύουν την επίδραση των T_{SC}, V_{SC} και I_{SC} αντίστοιχα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.8 με διαφορετικά μοντέλα.

Στρεσογόνος παράγοντας	Μορφή μοντέλου	Μοντέλο αριθ.	Αναφορά	Περιγραφή παραμέτρων
T_{SC}	$\frac{E_a}{e^k} \left(\frac{1}{T_{SC}} - \frac{1}{T_0} \right)$	I	[229], [232]–[235]	E_a : ενέργεια ενεργοποίησης; k : σταθερά Boltzmann; T_0 : θερμοκρασίας αναφοράς.
	$\frac{T_0 - T_{SC}}{k_T}$	II	[226], [236], [237]	C_T, k_T : παράμετροι που σχετίζονται με τη θερμοκρασία.
V_{SC}	$\frac{V_0 - V_{SC}}{k_V}$	III	[226], [236]–[238]	C_V, k_V : παράμετροι που σχετίζονται με την τάση; V_0 : τάση αναφοράς.
	$\left(\frac{V_0}{V_{SC}} \right)^m$	IV	[234]	m : σταθερές παράμετροι.
	$-e^m (V_{SC} - V_0)$	V	[234]	-
I_{SC}	$\frac{I_0 - I_{SC}}{k_I}$	VI	[238], [239]	C_I, k_I : παράμετροι που σχετίζονται με το ρεύμα; I_0 : ρεύμα αναφοράς.
	$-\frac{k_I I_{SC}}{C_0}$	VII	[237]	C_0 : αρχική χωρητικότητα.

Πίνακας 2.8 Περίληψη μορφών μοντέλων στρεσογόνων παραγόντων.

2.2.7 Η επίδραση της θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διάρκεια ζωής των υπερπυκνωτών μπορεί να μοντελοποιηθεί με βάση το μοντέλο I στον Πίνακα 2.8. Αυτό το μοντέλο βασίζεται στο νόμο του Arrhenius [230], με την υπόθεση ότι η διάρκεια ζωής είναι ανάλογη με τον χρόνο χημικής αντίδρασης και τον αντίστροφο ρυθμό αντίδρασης. Άλλοι ερευνητές μοντελοποίησαν την επίδραση της θερμοκρασίας σύμφωνα με το Μοντέλο II στον Πίνακα 2.8. Μια συνηθισμένη σταθερά χρησιμοποιείται ως βάση αντί για το e , και ο όρος της ισχύος αλλάζει επίσης. Μπορεί να αποδειχθεί ότι αυτό το μοντέλο είναι μια ειδική μορφή του πρώτου [229].

2.2.8 Η επίδραση της τάσης

Η επίδραση της τάσης στη διάρκεια ζωής μπορεί να μοντελοποιηθεί όπως το μοντέλο III στον Πίνακα 2.8. Εναλλακτικά, οι N. Williard et al. [234] εφάρμοσαν το μοντέλο που χρησιμοποιείται συνήθως για τον ηλεκτρολυτικό πυκνωτή για την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής των SCs, δηλαδή του Μοντέλου IV στον Πίνακα 2.8. Εκτός αυτού, λαμβάνοντας υπόψη ότι η αποδόμηση συμβαίνει σχετικά αργά με αυξανόμενη τάση πρότειναν ένα άλλο μοντέλο όπως το Μοντέλο V στον Πίνακα 2.8.

2.2.9 Η επίδραση του Ρεύματος

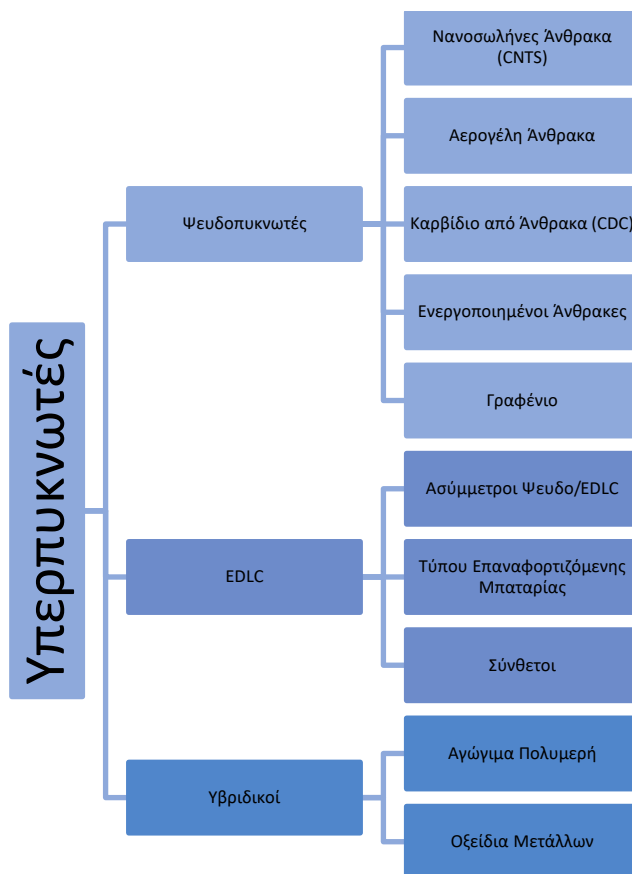
Το ρεύμα σε έναν κύκλο φόρτισης/εκφόρτισης χρησιμοποιείται συνήθως για να αναπαραστήσει την επίδραση στη διάρκεια ζωής των SCs [240], σύμφωνα με το μοντέλο VI ή το μοντέλο VII στον Πίνακα 2.8. Ο Πίνακας 2.9 συνοψίζει τις παραμέτρους που εφαρμόζονται για τη διαμόρφωση διαφορετικών μοντέλων διάρκειας ζωής από τη βιβλιογραφία. Δίνονται η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία T_0 και η εφαρμοζόμενη τάση V_0 υπό συνθήκες αναφοράς καθώς και η διάρκεια ζωής αναφοράς.

Κυρίαρχος στρεσογόνος παράγοντας	Μοντέλο περιεκτικού στρεσογόνου παράγοντα	L_0 [h]	T_0 [°C]	V_0 [V]	E_a [eV]	c_T	k_T	c_V	k_V	c_I	k_I	Av.
T_{SC}	I	6.17e4	25	2.7	0.8	2.4a	10	-	-	-	-	[232]
		2.68e5a	25	2.3	0.9	2.7a	10	-	-	-	-	[229]
		1.35e4a	25	2.7	0.4	2a	15	-	-	-	-	[233]
		1.80e5a	40	2.5	0.135	1.2	10	-	-	-	-	[235]
T_{SC}, V_{SC}	II, III	5.87e4	25	2.7	-	2	10	2	0.2	-	-	[239]
		8.76e4	25	2.5	-	2	10	2	0.1	-	-	[226]
		5.17e4	25	2.7	-	2	7.7	2	0.089	-	-	[237]
		8.64e4	25	2.7	-	2	6.5	2	0.138	-	-	[238]
	I, IV	8.76e4	25	2.8	0.98	-	-	-	-	-	-	[234]
	I, V											
T_{SC}, V_{SC}, I_{SC}	II, III, IV	5.87e4	25	2.7	-	2	10	2	0.2	2	30	[239]
	II, III, VII	2.65e4a	25	2.7	-	2	7.7	2	0.089	-	-	[237]

Πίνακας 2.9 Παραμετροποίηση μοντέλων ζωής στη βιβλιογραφία.

*Η τιμή υπολογίζεται με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών που παρουσιάζονται στην αναφορά, δεδομένου ότι δεν δίνεται άμεσα.

2.2.10 Είδη Υπερπυκνωτών



Σχήμα 2.30 Τα είδη των υπερπυκνωτών

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.30, τα SCs μπορούν να χωριστούν σε τρεις κύριες κατηγορίες, με βάση τις αρχές αποθήκευσης φορτίου:

- ◇ Ηλεκτρικός πυκνωτής διπλού στρώματος (EDLC)
- ◇ Ψευδοπυκνωτής (PC)
- ◇ Υβριδικός υπερπυκνωτής (HSC) [241], [242].

Οι PC και οι HSC μπορούν να χωριστούν περαιτέρω σε διάφορες υποκατηγορίες [243], [244]. Εκτός αυτού, οι X. Li et al. [245] θεώρησαν το EDLC και το PC ως συμμετρικά SCs και τόνισαν το ασύμμετρο χαρακτηριστικό του HSC, από την άποψη του υλικού και της κατασκευής ηλεκτροδίων. Οι Y. Shao et al. [244] ταξινόμησαν τα SCs σε EDLC, PC και ασύμμετρα SC και όρισαν το HSC ως μια συσκευή που συνδυάζει ηλεκτρόδια με διαφορετικές αρχές αποθήκευσης φορτίου, που ανήκουν σε ασύμμετρα SCs. Παρά τη διαφορετική ταξινόμηση, τα ευρήματα σχετικά με τις βασικές αρχές λειτουργίας είναι τα ίδια. Ο Πίνακας 2.10 συνοψίζει το τυπικό υλικό ηλεκτροδίων και τις αρχές λειτουργίας των SCs [241], [244], [246]–[248]

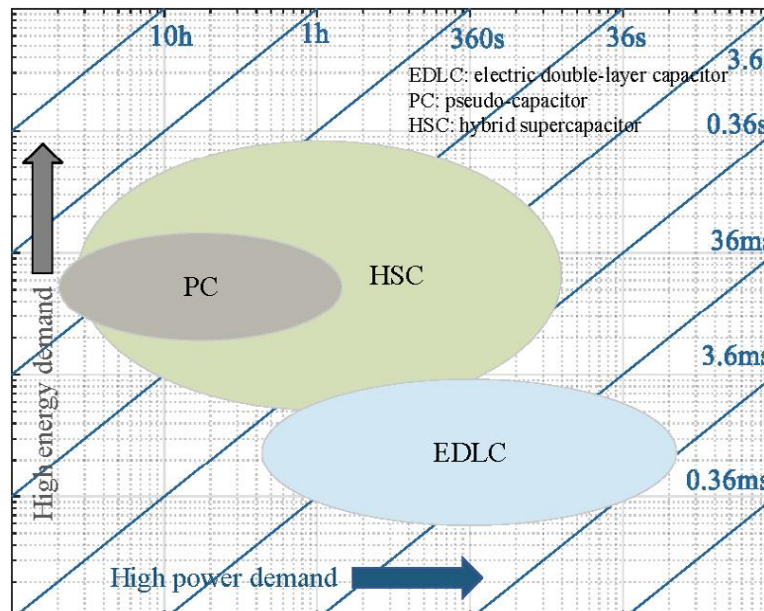
Το Σχήμα 2.31 συγκρίνει την πυκνότητα ισχύος, την ενεργειακή πυκνότητα, καθώς και τον χρόνο απόκρισης κάθε τύπου SCs. Αρκετοί ερευνητές έχουν συγκρίνει τα χαρακτηριστικά διαφορετικών ΠΑΔΑ, Τμήμα H&HM, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Κυριάκος Βύρος

SCs, υποδεικνύοντας τις διαφορές μεταξύ των μελλοντικών τους εξελίξεων [241], [249]. Ο Πίνακας 2.11 συγκρίνει την απόδοση διαφορετικών εμπορικών SC, από την οπτική γωνία της εφαρμογής.

Κατηγορία		Υλικό ηλεκτροδίου	Μηχανισμός αποθήκευσης φορτίου
EDLC		Ενεργός άνθρακας, πορώδης άνθρακας, νανοσωληνές άνθρακα (CNTs), γραφένιο κ.λπ.	Μη Φαρανταϊκή διαδικασία*
PC	Υποδυναμική εναπόθεση	Ευγενές μέταλλο (π.χ. Pt, Au)	Φαρανταϊκή διαδικασία*
	Redox Οξειδοαναγωγή	Metal oxide (e.g., RuO ₂ , MnO ₂), p-doped conductive polymers Οξείδιο μετάλλου (π.χ. RuO ₂ , MnO ₂), αγώγιμα πολυμερή με πρόσμιξη πολυμερών	Φαρανταϊκή διαδικασία
	Παρέμβαση	Υλικό ξενιστή παρεμβολής στρώματος πλέγματος (π.χ. Nb ₂ O ₅)	Φαρανταϊκή διαδικασία
HSC	Ασύμμετρη (AHSC)	Άνοδος: Υλικά τύπου PC. Κάθοδος: Υλικά τύπου EDLC	Άνοδος: Φαρανταϊκή διαδικασία. Κάθοδος: μη Φαρανταϊκή διαδικασία
	Συμμετρικό σύνθετο (SHSC)	Σύζευξη υλικού τύπου PC με υλικό τύπου EDLC και στα δύο ηλεκτρόδια	Τόσο Φαρανταϊκή όσο και μη Φαρανταϊκή διαδικασία
	Σαν μπαταρία (BHSC)	Ένα ηλεκτρόδιο τύπου μπαταρίας (π.χ. Li-ion, Na-ion) και ένα χωρητικό ηλεκτρόδιο	Ηλεκτρόδιο τύπου μπαταρίας: μαζική αντίδραση οξειδοαναγωγής. Χωρητικό ηλεκτρόδιο: Φαρανταϊκή ή μη Φαρανταϊκή διαδικασία

Πίνακας 2.10 Σύγκριση διαφορετικών SC: υλικό ηλεκτροδίου και μηχανισμός αποθήκευσης φορτίου.

**(Η φαρανταϊκή διαδικασία αναφέρεται σε έναν τύπο μηχανισμού αποθήκευσης φορτίου σε υπερπυκνωτές όπου τα φορτία αποθηκεύονται μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στη διεπαφή ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Αυτή η διαδικασία μπορεί να παρέχει πρόσθετη χωρητικότητα πέρα από την χωρητικότητα διπλής στρώσης σε ορισμένους τύπους υπερπυκνωτών, όπως οι ψευδοπυκνωτές. Η διαδικασία Faradaic μπορεί να συμβάλει σε υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και πυκνότητα ισχύος στους υπερπυκνωτές σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς πυκνωτές.)*



Σχήμα 2.31 Σύγκριση SCs.

Κατηγορία	Υλικό	Ειδική χωρητικότητα [F·g ⁻¹]	Ενεργειακή πυκνότητα [Wh·kg ⁻¹]	Πυκνότητα ισχύος [kW·kg ⁻¹]	Κύκλος ζωής [κύκλοι]	Προϊόν αναφοράς
EDLC	ηλεκτρόδιο άνθρακα; οργανικός ηλεκτρολύτης	5.9	6	5.9	1,00E+06	Maxwell BCAP3000
	ηλεκτρόδιο άνθρακα; οργανικός ηλεκτρολύτης	5.2	5.2	6.6	5,00E+05	Maxwell BCAP0310
	ηλεκτρόδιο άνθρακα	5.6	5.7	5.8	1,00E+06	Vinatech VEC 2R7 308 HG-W
	ηλεκτρόδιο άνθρακα	6.1	6.2	6.4	1,00E+06	YUNASKO 3000F E-cell
PC	ηλεκτρόδιο άνθρακα και ηλεκτρόδιο μεταλλικού οξειδίου; οργανικός	12.5	9.1	1.4	1,00E+05	Maxwell PCAP0300
HSC	ηλεκτρόδιο άνθρακα και ηλεκτρόδιο μπαταρίας	11.9	8.7	1	1,00E+05	Vinatech VHC 2R3 307 QG
	ηλεκτρόδιο άνθρακα και ηλεκτρόδιο μπαταρίας	8.5	6.2	0.9	1,00E+05	Vinatech VHC 2R3 807 QG
	ηλεκτρόδιο άνθρακα και ηλεκτρόδιο μπαταρίας	44.4	37	3.5	2.5e4	YUNASKO. 1.3Ah cell

Πίνακας 2.11 Σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών εμπορικών SC.

2.2.10.1 Ηλεκτρικοί πυκνωτές διπλού στρώματος (*Electric double layer capacitors, EDLCs*)

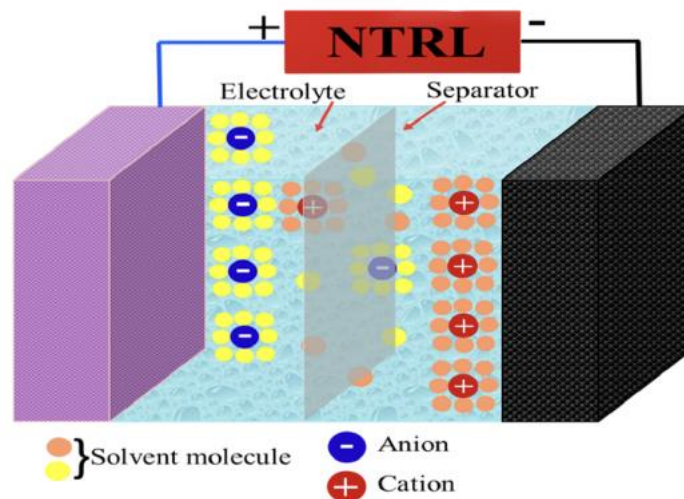
Ο ηλεκτρικός πυκνωτής διπλού στρώματος (EDLC) έχει θεωρηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη πηγή ενέργειας υψηλής ισχύος για ψηφιακές συσκευές επικοινωνίας και ηλεκτρικά οχήματα. Τα πλεονεκτικά χαρακτηριστικά του EDLC είναι η το υψηλό ρεύμα εκφόρτισης και η μεγαλύτερη διάρκεια του κύκλου ζωής σε σύγκριση με τις σύγχρονες δευτερεύουσες μπαταρίες.

Οι EDLCs λειτουργούν όπως οι συμβατικοί πυκνωτές, αλλά για την αποθήκευση ενέργειας, οι πυκνωτές διπλού στρώματος χρησιμοποιούν το διπλό στρώμα που σχηματίζεται στη διεπαφή ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη όπου συσσωρεύονται ηλεκτρικά φορτία στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και ιόντα αντίθετου φορτίου στην πλευρά του ηλεκτρολύτη [250]. Τα υλικά ηλεκτροδίων EDLC θα πρέπει επομένως να έχουν μεγάλη επιφάνεια για συσσώρευση φορτίου και κατάλληλη πορώδη δομή για την διαβροχή τους από τους ηλεκτρολύτες και ταχεία ιοντική κίνηση. Χρησιμοποιούνται ενεργοί άνθρακες ή άνθρακες μοριακού φιλτραρίσματος ως υλικά ηλεκτροδίων EDLC. Ακόμα κι αν αυτοί οι συμβατικοί άνθρακες έχουν μεγάλη επιφάνεια, η εφαρμογή τους με EDLC είναι μάλλον περιορισμένη επειδή περιέχουν πόρους που κυμαίνονται από μικροπόρους (<2 nm) έως μακροπόρους ενώ οι πόροι συνδέονται τυχαία [251]. Οι μικροπόροι δεν διαβρέχονται εύκολα από ηλεκτρολύτες ώστε η εκτεθειμένη επιφάνεια σε μικροπόρους να μην χρησιμοποιείται για αποθήκευση φορτίου. Επιπλέον, ακόμη και στην περίπτωση που οι μικροπόροι διαβρέχονται από τον ηλεκτρολύτη, η ιοντική κίνηση σε τόσο μικρούς πόρους μπορεί να είναι τόσο αργή που η υψηλή ικανότητα ρεύματος εκφόρτισης, η οποία είναι ένα από τα πλεονεκτήματα των EDLCs, να μην μπορεί να πραγματοποιηθεί [251]. Τόσο η δυνατότητα αποθήκευσης φόρτισης όσο και η δυνατότητα ρεύματος αποφόρτισης περιορίζονται περαιτέρω εάν οι πόροι συνδεθούν τυχαία. Οι τυφλοί ή απομονωμένοι πόροι μπορεί να μην διαβρέχονται από ηλεκτρολύτες και η ακανόνιστη σύνδεση πόρων καθιστά δύσκολη την ιοντική κίνηση [252]. Ως εκ τούτου, τα υλικά άνθρακα υψηλής επιφάνειας που περιέχουν τακτικά

διασυνδεδεμένα μεσοπόρια (>2 nm) είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για την κατασκευή ηλεκτροδίων EDLC [253].

Επιπλέον, αυτοί οι πυκνωτές έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν το φορτίο μη φαραντικά και δεν περιλαμβάνουν κανένα είδος οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Επομένως, δεν πραγματοποιείται μηχανισμός μετατόπισης φορτίου μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη [254]. Με την εφαρμογή του δυναμικού, τα φορτία αρχίζουν να συσσωρεύονται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Μέσω της διάχυσης των ιόντων, τα φορτία αποθηκεύονται στους πόρους των ηλεκτροδίων κατά μήκος του διαχωριστή [241]. Κανονικά, οι EDLCs αποθηκεύουν τα φορτία ηλεκτροστατικά καθιστώντας τον πυκνωτή εξαιρετικά αναστρέψιμο καθώς και εξαιρετικά σταθερό χωρίς να υποστεί ογκομετρική αλλαγή [248], [255].

Ο σχηματισμός EDLCs επιτρέπει την αποθήκευση της περίσσειας ή του ελλείμματος φορτίου στη διεπαφή των ηλεκτροδίων. Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα αρχίζουν να κινούνται από τον ηλεκτρολύτη για να εξισορροπήσουν την ουδετερότητά τους όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.32 [256], [257]. Με την εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού, τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να κινούνται από το αρνητικό στο θετικό ηλεκτρόδιο τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο ενώ τα ανιόντα προς το θετικό ηλεκτρόδιο [255], [258].



Σχήμα 2.32 Σχηματική απεικόνιση ενός ηλεκτρικού πυκνωτή διπλής στρώσης.

Σε αυτή τη διαδικασία, η μεταφορά φορτίου δεν συμβαίνει μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, αλλά η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη παραμένει πάντα σταθερή. Έτσι, η ενέργεια έχει συσσωρευτεί στη διεπαφή του διπλού στρώματος [259].

Η χωρητικότητα «διπλής στρώσης» σημαίνει ότι η ηλεκτρική ενέργεια αποθηκεύεται ηλεκτροστατικά διαχωρίζοντας το φορτίο σε δύο στρώματα, στη διεπαφή, μεταξύ μιας επιφάνειας ηλεκτροδίου και ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη. Η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων φορτίου είναι πολύ μικρή, της τάξης μερικών Ångströms, και είναι στατικής προέλευσης [201] (με τον όρο «στατική προέλευση», εννοούμε ότι η απόσταση μεταξύ των φορτίων στο διπλό στρώμα παραμένει σταθερή και δεν αλλάζει με το χρόνο. Αυτό συμβαίνει επειδή το διπλό στρώμα σχηματίζεται από τη φυσική προσρόφηση ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μόλις σχηματιστεί, παραμένει σταθερό εκτός εάν υπάρχει αλλαγή στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη ή του ηλεκτροδίου. Επομένως, η χωρητικότητα διπλής στρώσης θεωρείται στατική, σε αντίθεση με τη δυναμική συμπεριφορά της

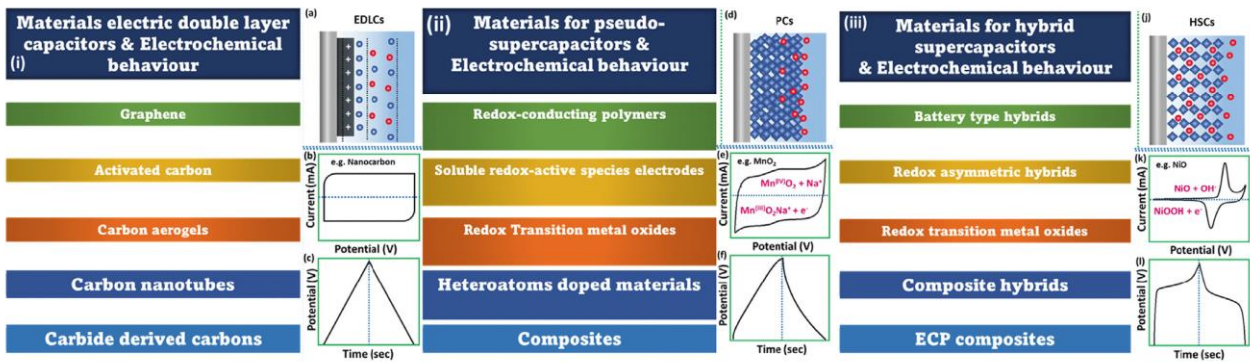
φαρανταϊκής χωρητικότητας). Ουσιαστικά, επιτρέπει υψηλή χωρητικότητα σε μικρό χώρο. Ο Helmholtz έθεσε τα θεωρητικά θεμέλια του φαινομένου διπλού στρώματος. Χρησιμοποιείται σε κάθε ηλεκτροχημικό πυκνωτή για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας. Όταν ο Helmholtz επινόησε για πρώτη φορά τη φράση «διπλό στρώμα» το 1853, οραματίστηκε δύο στρώματα φόρτισης στη διεπαφή μεταξύ δύο ανόμοιων μετάλλων. Αργότερα, το 1879, συνέκρινε αυτή τη διεπαφή μετάλλου/μετάλλου με μια διεπαφή μετάλλου/υδατικού διαλύματος [260]. Σε αυτό το μοντέλο, η διεπαφή αποτελούνταν από ένα στρώμα ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μια μονοστιβάδα ιόντων στον ηλεκτρολύτη.

Πιο συγκεκριμένα, οι εμπορικές EDLCs στις οποίες επιτυγχάνεται η αποθήκευση ενέργειας με χωρητικότητα διπλής στρώσης, η ενέργεια αποθηκεύεται σχηματίζοντας ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα ιόντων ηλεκτρολυτών στην επιφάνεια των αγωγίμων ηλεκτροδίων. Δεδομένου ότι τα EDLCs δεν περιορίζονται από την κινητική της ηλεκτροχημικής μεταφοράς φορτίου των μπαταριών, μπορούν να φορτιστούν και να αποφορτιστούν με πολύ υψηλότερο ρυθμό με διάρκεια ζωής άνω του 1 εκατομμυρίου κύκλων [261]. Οι εμπορικές EDLCs βασίζονται σε δύο συμμετρικά ηλεκτρόδια εμποτισμένα με ηλεκτρολύτες που περιλαμβάνουν τετραθοροβορικά άλατα τετρααιθυλαμμωνίου σε οργανικούς διαλύτες. Τα τρέχοντα EDLC με οργανικούς ηλεκτρολύτες λειτουργούν στα 2,7V, φτάνοντας σε ενεργειακές πυκνότητες περίπου 5-8 Wh/kg και 7-10 Wh/l. Η ενεργειακή πυκνότητα του EDLC προσδιορίζεται από την τάση λειτουργίας και την ειδική χωρητικότητα (farad/gram ή farad/cm³) του συστήματος ηλεκτροδίων/ηλεκτρολυτών. Η ειδική χωρητικότητα σχετίζεται με τη ειδική επιφάνεια (specific surface area - SSA) που είναι προσβάσιμη στον ηλεκτρολύτη, τη διαεπιφανειακή χωρητικότητα διπλής στρώσης και την πυκνότητα του υλικού του ηλεκτροδίου. Η υψηλή ειδική επιφάνεια και η ηλεκτρονική αγωγιμότητα του ηλεκτροδίου επιτρέπουν την επίτευξη υψηλής χωρητικότητας με τη φόρτιση της διπλής στρώσης. Ο γραφίτης άνθρακας είναι το καταλληλότερο ως υποψήφιο υλικό λόγω της υψηλής ηλεκτροχημικής σταθερότητας, της υψηλής αγωγιμότητας και της ανοικτής πορώδους δομής του. Στο Σχήμα 2.34 παρουσιάζονται διάφορα εμπορικά EDLCs.



Σχήμα 2.34 Εμπορικοί υπερπυκνωτές ως (α) EDLC, (β) & (γ) Ψευδοπυκνωτές, (δ) & (ε) Υβριδικοί υπερπυκνωτές.

Στο Σχήμα 2.35 παρουσιάζεται η χρήση άνθρακα ως υλικού στην δομή των υπερπυκνωτών.



Σχήμα 2.35 (i) Αντιπροσωπεύει τα χρησιμοποιημένα υλικά άνθρακα σε EDLC (β) & (γ) αντιπροσωπεύουν την ηλεκτροχημική συμπεριφορά και (δ) δείχνει τον μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου σε EDLC. (ii) δείχνει διάφορα ψευδο-χωρητικά υλικά που αναπτύσσονται σε υπολογιστές (β) & (γ) εμφανίζει προφίλ CV και GCD ψευδο-χωρητικών συσκευών και (δ) δείχνει το φαινόμενο αποθήκευσης φόρτισης σε υπολογιστές. (iii) δείχνει διαφορετικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό σε HSC (β) & (γ) παρουσιάζει καμπύλες CV και GCD υβριδικών υπερπυκνωτών και (δ) μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου σε υβριδικούς πυκνωτές. [262], [263]

Για τον υπολογισμό της χωρητικότητας, χρησιμοποιείται η εξίσωση [264]:

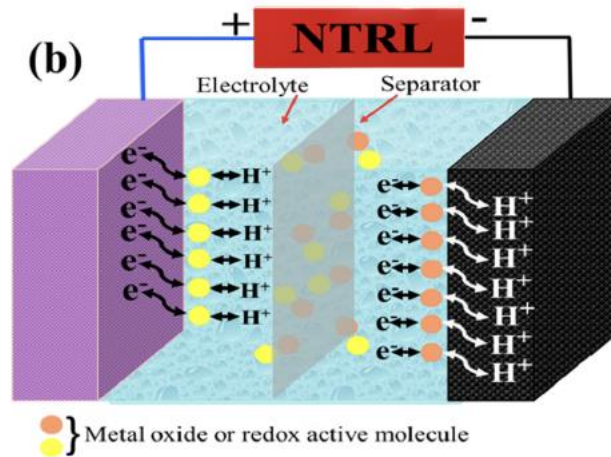
$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

Η παράμετρος ϵ_r υποδηλώνει τη σχετική διηλεκτρική σταθερά, το ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά κενού, το A είναι η επιφάνεια των ηλεκτροδίων και d η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων που είναι αντίστοιχη του πάχους του πυκνωτή διπλού στρώματος. Τα EDLCs έχουν μικρό πάχος διπλού στρώματος λόγω της αντίστροφης αναλογίας του με την χωρητικότητα και την ενέργεια του πυκνωτή. Λόγω της χαμηλής αντίστασης μεταφοράς φορτίου, τα EDLCs έχουν μακρά ζωή κύκλου [256], [265].

2.2.10.2 Ψευδοπυκνωτές (Pseudocapacitors)

Οι ψευδοπυκνωτές είναι ένας άλλος τύπος υπερπυκνωτών, οι οποίοι βρίσκονται μεταξύ των μπαταριών και των ηλεκτρικών πυκνωτών διπλού στρώματος. Αποτελούνται επίσης από δύο ηλεκτρόδια που χωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη. Οι ψευδοπυκνωτές είναι αρκετά διαφορετικοί από τους EDLC καθώς έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν το φορτίο φαραντικά, και επιπλέον εμπλέκουν γρήγορη οξειδοαναγωγική αντίδραση μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη [266]. Λόγω της φαρανταϊκής τους φύσης, έχουν επιτύχει υψηλότερη χωρητικότητα και ενεργειακή πυκνότητα από ότι οι πυκνωτές διπλής στρώσης.

Επιπλέον, οι ψευδοπυκνωτές μπορούν να αποθηκεύσουν το φορτίο με προσρόφηση, μηχανισμό παρεμβολής και με τη μέθοδο οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής) [267]. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση έχει χρησιμοποιηθεί για την μεταφορά του φορτίου μέσω του διπλού στρώματος, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.36 [268]. Στους ψευδοπυκνωτές, η ψευδοχωρητικότητα προκύπτει λόγω της θερμοδυναμικής διαδικασίας, αλλαγής δυναμικού και υποδοχής φορτίου.



Σχήμα 2.36 Σχηματική απεικόνιση ψευδοπυκνωτή

Η αποθήκευση ηλεκτρικού φορτίου γίνεται ηλεκτροστατικά χωρίς αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτροδίου και των ιόντων. Η χημική διεργασία περιλαμβάνει μεταφορά φορτίου μέσω αντιδράσεων αναγωγής- οξειδωσης (οξειδοαναγωγής). Ενώ η μεταφορά φορτίου γίνεται με αυτόν τον τρόπο σε μια μπαταρία, οι ρυθμοί μεταφοράς είναι υψηλότεροι λόγω της χρήσης λεπτότερου οξειδοαναγωγικού υλικού στο ηλεκτρόδιο ή της χαμηλότερης διείσδυσης των ιόντων από τον ηλεκτρολύτη στη δομή. Λόγω πολλαπλών διεργασιών που δρουν για την αποθήκευση φορτίου, οι τιμές χωρητικότητας είναι υψηλότερες στους ψευδοπυκνωτές.

Αυτοί οι πυκνωτές έχουν την ίδια ηλεκτρική απόκριση με τους EDLC, δηλαδή, μεταβάλλεται συνεχώς η κατάσταση του φορτίου εφαρμόζοντας το δυναμικό [181]. Η χωρητικότητα των ηλεκτροδίων εξαρτάται από τη χημική συγγένεια των δραστικών υλικών με τα προσροφημένα ιόντα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μαζί με τη διάσταση και τη δομή των πόρων του ηλεκτροδίου, επιτυγχάνοντας την ψευδοχωρητικότητα [248]. Γενικά, οι θεωρητικές τιμές χωρητικότητας των ψευδοπυκνωτών μπορούν να αξιολογηθούν από την ακόλουθη σχέση:

$$C = \frac{n \times F}{M \times V}$$

όπου το n καθορίζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά τη διάρκεια της φαραντικής αντίδρασης, F είναι η σταθερά του Faraday, M είναι η μοριακή μάζα των υλικών και V είναι το εφαρμοσμένο δυναμικό.

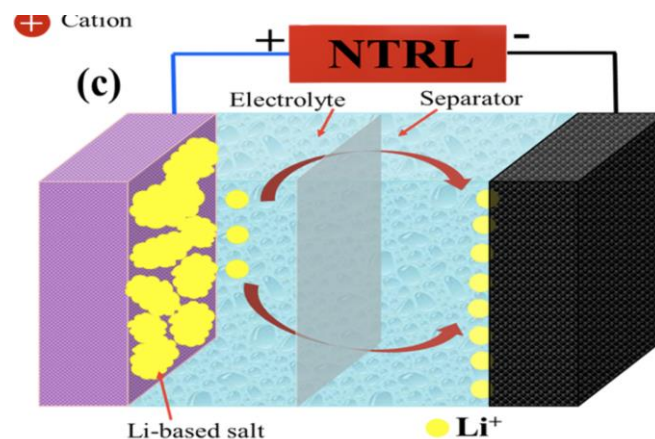
Η ψευδοχωρητικότητα ανακαλύφθηκε από τους Κόνγουεϊ, Μπιρς, Βόιτοβιτς και Κοζλόφσκα το 1975, σε συνεργασία με τον Κρεγκ της Continental Group Inc. [269], [270]. Η έρευνα συνεχίζεται για τον εντοπισμό υλικών και ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών που μπορούν να καταστήσουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα με ταχύτερους ρυθμούς φόρτισης-εκφόρτισης. Μέχρι σήμερα, τα οξειδία μετάλλων μετάβασης έχουν επιδείξει ψευδοχωρητική συμπεριφορά με υψηλή ειδική χωρητικότητα και πολλαπλές καταστάσεις οξειδωσης που τους δίνει τη δυνατότητα για χωρητική εφαρμογή [271], [272]. Μια άλλη προσέγγιση χρησιμοποιεί αγωγίμα πολυμερή ηλεκτρονίων ως ψευδοχωρητικό υλικό. Αν και μηχανικά αδύναμα, τα αγωγίμα πολυμερή έχουν υψηλή αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα χαμηλή ESR και σχετικά υψηλή χωρητικότητα. Τέτοια αγωγίμα πολυμερή περιλαμβάνουν την πολυανιλίνη, το πολυθειοφαίνιο, την πολυπυρρόλη και το πολυακετυλένιο [273], [274]. Τέτοια ηλεκτρόδια χρησιμοποιούν επίσης ηλεκτροχημικό ντόπινγκ ή απο-ντόπινγκ των

πολυμερών με ανιόντα και κατιόντα. Το κόστος των ηλεκτροδίων που κατασκευάζονται ή επικαλύπτονται με αγωγιμα πολυμερή είναι συγκρίσιμα με το κόστος των ηλεκτροδίων άνθρακα. Τα αγωγιμα ηλεκτρόδια πολυμερούς γενικά υποφέρουν από περιορισμένη σταθερότητα κύκλου [274]. Ωστόσο, τα ηλεκτρόδια πολυακενίου παρέχουν έως και 10.000 κύκλους, πολύ περισσότερους από τις μπαταρίες.

Οι ψευδοπυκνωτές αντιμετωπίζουν πολλαπλές προκλήσεις, συμπεριλαμβανομένων των χαμηλών πυκνοτήτων ισχύος, επειδή η μη φαραντική διαδικασία είναι σχετικά ταχύτερη από τη φαραντική διαδικασία. Επιπλέον, τα ηλεκτρόδια των ψευδοπυκνωτών είναι πιο επιρρεπή στην αλλαγή της έντασης κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της εκφόρτισης, γεγονός που μειώνει τη μηχανική ένασ ισχύ και την διάρκεια του κύκλου ζωής [181].

2.2.10.3 Υβριδικοί Υπερπυκνωτές (Hybrid supercapacitors, HSC)

Τα υβριδικά SCs έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν τα φορτία συγκρίνοντας το χωρητικό ηλεκτρόδιο με το ψευδοχωρητικό ηλεκτρόδιο, ένας απεικονίζεται στο Σχήμα 2.38 [268].

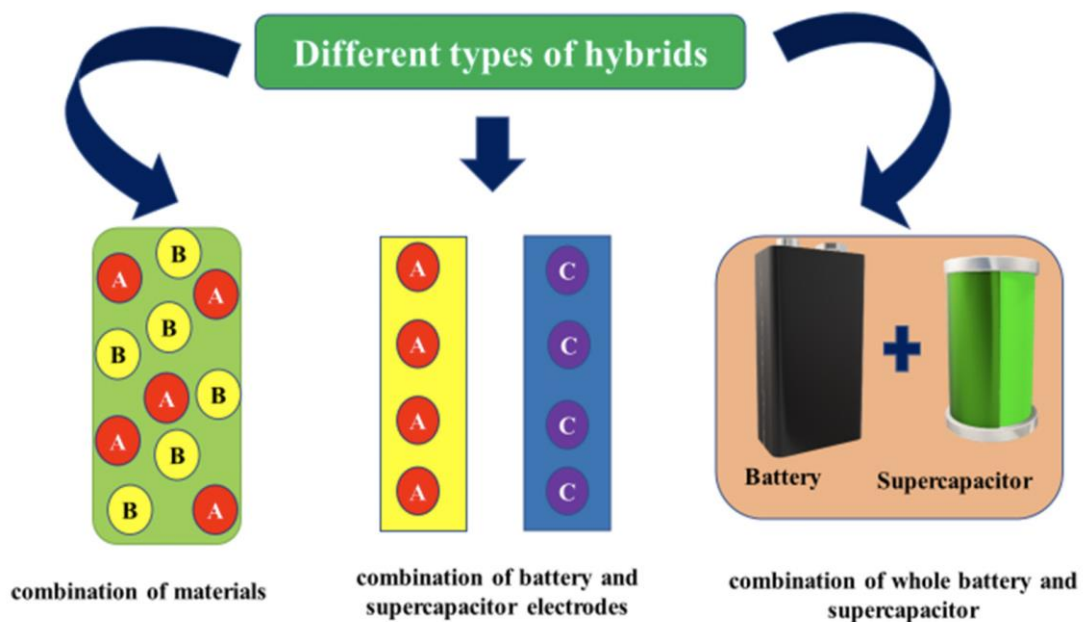


Σχήμα 2.38 Σχηματική απεικόνιση διαφορετικών τύπων υβριδικών υπερπυκνωτών τεχνολογίας υπερπυκνωτών.

Η έννοια του υβριδικού υπερπυκνωτή δημιουργήθηκε για να ενισχύσει την ενεργειακή πυκνότητα σε ένα εύρος 20-30 Wh/kg⁻¹. Το EDLC κατέχει υψηλό Ps (Pseudocapacitance, κάτι που ερμηνεύεται ως ενεργειακή πυκνότητα) μαζί με εξαιρετική κυκλική σταθερότητα, παρουσιάζει χαμηλή Cs (Capacitance, δηλαδή χωρητικότητα). Εναλλακτικά, οι ψευδοπυκνωτές έχουν δείξει υψηλή ειδική χωρητικότητα, αλλά έχουν χαμηλή πυκνότητα ισχύος και χαμηλή κυκλική σταθερότητα [275]. Ως αποτέλεσμα, τόσο οι φαραντικές όσο και οι μη φαραντικές αντιδράσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί για την επίτευξη υψηλών πυκνοτήτων ισχύος και τη βελτίωση των μειονεκτημάτων [276]. Η συγχώνευση των EDLC και των ψευδοπυκνωτών είναι γνωστή ως υβριδικός υπερπυκνωτής [243], [277]. Ένας υβριδικός SC, κατά το ήμισυ λειτουργεί ως πυκνωτής διπλού στρώματος και το άλλο μισό ως ψευδοπυκνωτής. Σε σύγκριση με τους τυπικούς πυκνωτές, τα υβριδικά SCs έχουν υψηλότερες ενεργειακές πυκνότητες μαζί με υψηλές πυκνότητες ισχύος. Τέτοιες βελτιωμένες ιδιότητες, ευνοούν ένας SCs σε σύγκριση με οποιοδήποτε άλλο στοιχείο αποθήκευσης ενέργειας [278].

Ο μηχανισμός και η αρχή αποθήκευσης του υβριδικού πυκνωτή είναι ο συνδυασμός EDLC και ψευδοπυκνωτή ανάλογα με τη διαμόρφωση, είτε συμμετρική είτε ασύμμετρη. Όταν αποτελούνται από δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια από διαφορετικά υλικά, οι υβριδικοί υπερπυκνωτές παρουσιάζουν καλύτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες, καλύτερη σταθερότητα κύκλου και προσιτή τιμή [279]. Έτσι, οι εμπορικά διαθέσιμοι υβριδικοί υπερπυκνωτές είναι ασύμμετροι με ηλεκτρόδια από αγώγιμα πολυμερή και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον [280].

Ένα παράδειγμα βασικού ασύμμετρου υπερπυκνωτή είναι μια άνοδος ενεργού άνθρακα (EDLC) και μια κάθοδος $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Φαρανταϊκό ηλεκτρόδιο) σε οργανικό ηλεκτρολύτη [281]. Ο συνδυασμός των υλικών, των ηλεκτροδίων και ο συνδυασμός ολόκληρου του υπερπυκνωτή και μιας μπαταρίας είτε σε επίπεδο υλικών είτε σε επίπεδο συσκευής εμπίπτει στην κατηγορία των υβριδικών συσκευών που είναι γνωστές ως εσωτερικές και εξωτερικές υβριδικές συσκευές, αντίστοιχα [282], σύμφωνα με το Σχήμα 2.39.



Σχήμα 2.39 Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικού υβριδισμού που είναι δυνατός μεταξύ υλικών μπαταρίας και υπερπυκνωτών.

Σε επίπεδο συσκευής, το EDLC και η μπαταρία μπορούν να ενσωματωθούν σε μονάδες σε σειρά. Ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας σε επίπεδο συσκευής χρειάζεται ηλεκτρονικά μετατροπής ισχύος για την ανεξάρτητη διαχείριση και των δύο συσκευών. Λόγω αυτών των απαιτήσεων, τα υβριδικά συστήματα σε επίπεδο συσκευής χαρακτηρίζονται από πολυπλοκότητα, υψηλότερο κόστος και αυξημένο βάρος ή όγκο. Ως εκ τούτου, ο υβριδισμός σε επίπεδο υλικού είναι καλύτερος από τον εξωτερικό υβριδισμό. Στον υβριδισμό σε επίπεδο υλικού, ένα ηλεκτρόδιο είναι χωρητικό από την φύση του (ψευδοχωρητικό ή EDLC) και το άλλο χαρακτηρίζεται από αποθήκευση φορτίου σε επίπεδο μπαταρίας.

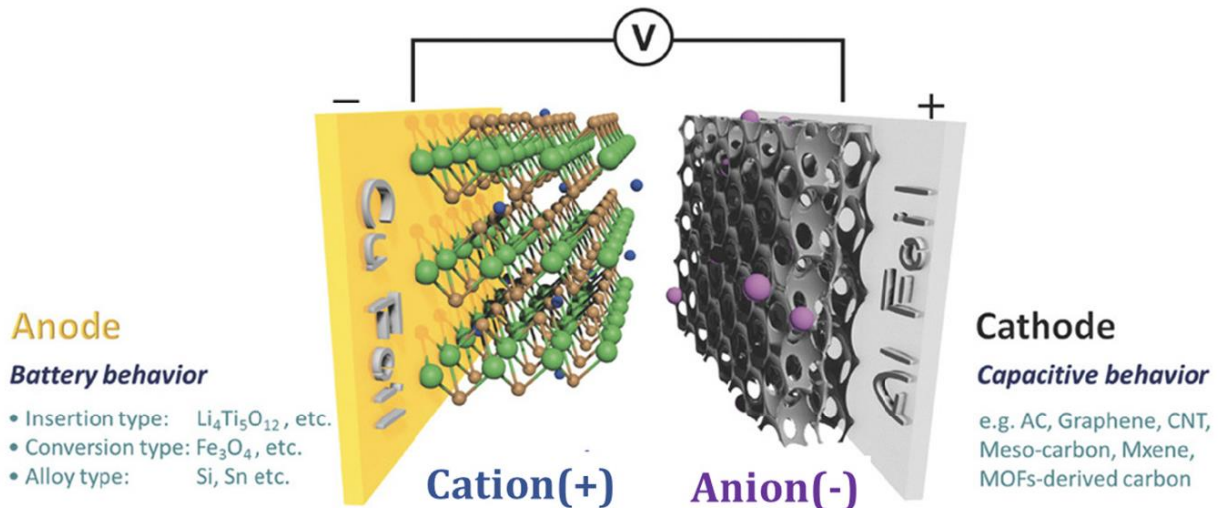
Η συνολική απόδοση των υβριδικών πυκνωτών καθορίζεται από τα ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη. Η ταξινόμηση των υβριδικών ηλεκτροδίων βασίζεται στη συμπεριφορά του κυρίαρχου ηλεκτροδίου. Η πρώτη ταξινόμηση που αποτελείται από σύνθετα ηλεκτρόδια περιλαμβάνει ενσωματωμένο άνθρακα είτε με αγώγιμα πολυμερή είτε με οξειδία μετάλλων. Η δεύτερη κατηγορία υβριδικών υπερπυκνωτών περιλαμβάνει δύο διαφορετικά υλικά με οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, ενώ ο τρίτος

τύπος υπερπυκνωτή περιέχει ηλεκτρόδιο από υλικό τύπου μπαταρίας και ηλεκτρόδιο υπερπυκνωτή [243]. Ο υβριδικός πυκνωτής, ο οποίος αποτελείται από μπαταρία και ηλεκτρόδιο υπερπυκνωτή, παρουσιάζει καλύτερη απόδοση.

Κατά τη διάρκεια της φόρτισης και εκφόρτισης ενός HSC, τα ανιόντα ή τα κατιόντα μετακινούνται στα ηλεκτρόδια και οι μαζικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια τύπου μπαταρίας, ενώ η συσσώρευση ιόντων ή ο διαχωρισμός ή η ταχεία μεταφορά φορτίου συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια πυκνωτή, έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος [246]. Η ενεργειακή πυκνότητα μπορεί να βελτιωθεί με:

- ◇ Χωρητική βελτίωση, π.χ., η χωρητικότητα του HSC μπορεί να διπλασιαστεί σε σύγκριση με το EDLC, καθώς η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου μπαταρίας είναι υψηλότερη από αυτή του ηλεκτροδίου πυκνωτή.
- ◇ Επέκταση της τάσης λειτουργίας, π.χ. επιλέγοντας το κατάλληλο ηλεκτρόδιο τύπου μπαταρίας που λειτουργεί σε ξεχωριστό εύρος δυναμικού [283].

Ένας τυπικός πυκνωτής μεταλλικών ιόντων δίνεται στο Σχήμα 2.40.



Σχήμα 2.40 Σχηματικό διάγραμμα πυκνωτή μεταλλικών ιόντων [284].

Οι βασικές αρχές των πυκνωτών εφαρμόζονται εδώ όπου η χωρητικότητα ΤΟΥΣ είναι άμεσα ανάλογη με το αποθηκευμένο φορτίο (Q) και αντιστρόφως ανάλογη με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων (V).

$$C = \frac{Q}{V}$$

Παρόλο που ο υβριδικός σχεδιασμός βελτιώνει την ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας στους υπερπυκνωτές, ωστόσο αυτές οι συσκευές εξακολουθούν να υποφέρουν από κατώτερες πυκνότητες ισχύος και φτωχό κύκλο ζωής [285]. Για την αντιμετώπιση αυτών των ζητημάτων έχουν επινοηθεί προσεγγίσεις, όπως η ανάπτυξη νέων νανοϋλικών και η εισαγωγή αγώγιμων προσθέτων όπως το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα [274]. Οι διάφοροι τύποι υπερπυκνωτών χρησιμοποιούνται με διαφορετικά διαλύματα ηλεκτρολυτών, δηλαδή, τόσο υδατικά όσο και μη υδατικά (οργανικά

διαλύματα και ιοντικά υγρά). Ο Πίνακας 2.12 παρακάτω δίνει μια επισκόπηση των παραμέτρων απόδοσής τους τόσο σε υδατικά όσο και σε μη υδατικά διαλύματα. Στον Πίνακα 2.13 παρουσιάζεται η σύγκριση των υπερπυκνωτών και των μπαταριών ιόντων λιθίου.

Άνοδος	Κάθοδος	Τύπος	SC (Fg ⁻¹)	ED (Whkg ⁻¹)	PD (Wkg)	CR/Κύκλο (%/No.)	Αναφ.
AC	AC	EDLC (Aq)	340	48	13,600	86.6/10,000	[286]
AC	AC	EDLC (nAq)	152	44	e	e	[287]
AC	AC	EDLC (Aq)	106	3.6	62.2	93/20,000	[288]
AC	AC	EDLC (Aq)	338	e	e	96/10,000	[289]
MnO ₂ /SBA-C	FeOOH/SBAC	ASC (Aq)	70.9	39.4	500	87/5000	[290]
3D MnO ₂	UTNWs	ASC (Aq)	56.5	21	840	81/5000	[291]
CNOs	Co ₃ O ₄	ASC (Aq)	1560	42.5	12,800	99.5/10,000	[292]
T-Nb ₂ O ₅	rGO	ASC (nAq)	39	70	1000	82/5000	[293]
Graphite	AC	HSC (LIC)	e	145.8	65	85/10,000	[294]
Soft carbon	AC	HSC (NIC)	186	110	245	70/1000	[295]
H ₂ Ti ₁₂ O ₂₅	AC	HSC	72.1	86.7	12618.5	95.3/20,000	[296]
Co ₉ S ₈ /OV-NiCo-LDH	AC	HSC	1335	101.1	800	88.21/10,000	[297]

Πίνακας 2.12 Παράμετροι απόδοσης διαφόρων στοιχείων υπερπυκνωτών που χρησιμοποιούν τόσο υδατικούς όσο και μη υδατικούς ηλεκτρολύτες.

Χαρακτηριστικά	Υπερπυκνωτές	Μπαταρίες ιόντων λιθίου
Κύκλος ζωής (h)	<500,000 [298]	800-3000 [299]
Πυκνότητα ισχύος (kW/kg)	13 [300]	0.5-1 [301]
Ενεργειακή πυκνότητα (Wh/kg)	0.5-30 [105]	70-100 [301]
Αποτελεσματικότητα κύκλου (%)	98 [302]	Έως 95 [303]
Χρόνος φόρτισης/εκφόρτισης	0.3-30 s [304]	0.3-3 h [304]
Κόστος κεφαλαίου (\$/kWh)	300-2000 [46]	600-2500 [305]
Ανθεκτικότητα (χρόνια)	<20 [105]	14-16 [50]

Πίνακας 2.13 Σύγκριση χαρακτηριστικών απόδοσης υπερπυκνωτών και επαναφορτιζόμενων μπαταριών (ιόντων λιθίου).

Ένας αριθμός κατασκευαστών παράγει SC χρησιμοποιώντας οργανικούς ηλεκτρολύτες σε συνδυασμό με υλικά ηλεκτροδίων με βάση ενεργό άνθρακα. Ο Πίνακας 2.14 παρακάτω δείχνει μερικά από τα εμπορικά διαθέσιμα SC με τυπικές πυκνότητες ενέργειας και ισχύος.

Τεχνολογία	Δυναμικό (V)	Χωρητικότητα (F)	ESR (mΩ)	ED (Wh/kg)	PD (W/kg)	PD (W/kg) (matched)
Maxwell	2.7	2800	4.45	4.45	900	8000
Apowercap	2.7	590	5	5.0	2618	23,275
Nesscap	2.7	1800	3.6	3.6	975	8674
Panasonic	2.5	1200	2.3	2.3	514	4596
LS Cable	2.8	3200	3.7	3.7	1400	12,4
BatScap	2.7	1680	4.2	4.2	2050	18,225
Power Sys	2.7	1350	4.9	4.9	650	5785

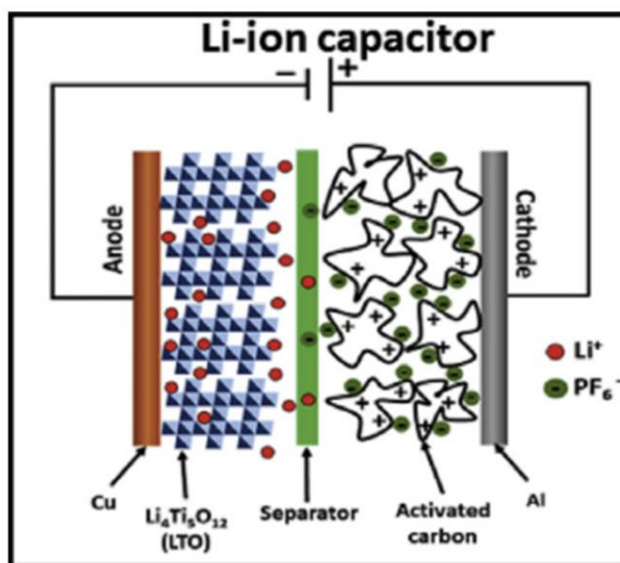
Πίνακας 2.14 Διαθέσιμοι στο εμπόριο υπερπυκνωτές με τα χαρακτηριστικά απόδοσης τους [181].

2.2.10.3.1 Li-ion capacitor (LIC)

Μεταξύ των διαφορετικών μη υδατικών υπερπυκνωτών ιόντων μετάλλων, ο LIC έχει αποκτήσει τη μεγαλύτερη προσοχή. Το πρώτο υβρίδιο υπερπυκνωτή-μπαταρίας ήταν ένας υπερπυκνωτής ιόντων λιθίου που κατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας μια νανοδομημένη άνοδο $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) και μια κάθοδο ενεργού άνθρακα (AC) [306]. Ο LIC είναι υβριδικής φύσης και έχει ιδιότητες LIB και υπερπυκνωτή, δηλαδή υψηλή ειδική ενέργεια, υψηλή διάρκεια ζωής, υψηλή ειδική ισχύ κ.λπ. Επίσης, ο ηλεκτρολύτης είναι υπεύθυνος για την αποθήκευση των φορτίων μέσα στο στοιχείο και μπορεί να είναι υδατικός ή μη υδατικός. Ο ηλεκτρολύτης έχει τρία κύρια συστατικά:

- i. Άλας Li ως ο φορέας φόρτισης
- ii. Διαλύτης για τη διάλυση συστατικών
- iii. Πρόσθετα που ενισχύουν τα χαρακτηριστικά σύνθεσης.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ένας υδατικός ηλεκτρολύτης έχει τα πλεονεκτήματα της υψηλότερης κινητικότητας ιόντων και του χαμηλού ιξώδους, αλλά έχει χαμηλό παράθυρο δυναμικού έως 1,2 V. Αλκαλικά θειικά άλατα (Li_2SO_4), νιτρικά άλατα (LiNO_3), καθώς και υδρίτες (LiOH) είναι μερικοί υδατικοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως [307]. Ο LIC μπορεί να χωριστεί σε δύο τύπους όπως περιγράφεται στο Σχήμα 2.41 [308].



Σχήμα 2.41 Σχηματικό διάγραμμα μηχανισμού LIC [90].

Τα ηλεκτρόδια στους υπερπυκνωτές LIC χωρίζονται σε δυο βασικούς τύπους:

- 1) Ηλεκτρόδιο τύπου πυκνωτή που ενεργεί ως κάθοδος και ηλεκτρόδιο τύπου μπαταρίας ως άνοδος, π.χ. σύστημα LTO/AC: Κατά τη φόρτιση, τα ανιόντα απορροφώνται στους πόρους της καθόδου και τα ιόντα Li^+ παρεμβάλλονται στο ενεργό υλικό της ανόδου. Από την άλλη πλευρά, κατά την εκφόρτιση, τα απορροφώμενα ανιόντα απελευθερώνονται από την κάθοδο και τα ιόντα λιθίου από την άνοδο.
- 2) Ηλεκτρόδιο τύπου μπαταρίας που δρα ως κάθοδος και σαν πυκνωτής τύπου ανόδου, π.χ. σύστημα AC/LiFePO₄. Εδώ, κατά τη διάρκεια της φόρτισης, τα ιόντα Li^+ αποπαρεμπλέκονται από την κάθοδο και εισέρχονται στον ηλεκτρολύτη. Ταυτόχρονα, τα ιόντα Li^+ στον ηλεκτρολύτη μεταναστεύουν και απορροφώνται στην άνοδο. Η διαδικασία εκφόρτισης ακολουθεί τον αντίστροφο μηχανισμό.

Η ενεργειακή πυκνότητα της LIC δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$E = \int Vdq$$

V είναι το δυναμικό λειτουργίας και q είναι το ηλεκτρικό φορτίο. Στην επιφάνεια του πυκνωτή, το ηλεκτρόδιο εμφανίζει αναστρέψιμη προσρόφηση ιόντων ή ταχεία οξειδοαναγωγική αντίδραση που βοηθά να υπάρχει πυκνότητα ισχύος συγκρίσιμη με εκείνη των υπερπυκνωτών. Για τις πρακτικές εφαρμογές των LIC, η διάρκεια ζωής τους είναι σημαντική. Η αναλογία μάζας μεταξύ του ηλεκτροδίου μπαταρίας και του ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή παίζει σημαντικό ρόλο στη ζωή σε κύκλους του LIC [309]. Για ένα ασύμμετρο στοιχείο, τα φορτία και των δύο ηλεκτροδίων πρέπει να εξισορροπούνται (Q ανόδου = Q καθόδου). Το αποθηκευμένο φορτίο μπορεί να εκφραστεί ως $Q = C \cdot m$, όπου, C είναι η ειδική χωρητικότητα και m είναι η μάζα του ηλεκτροδίου. Η βελτιστοποιημένη αναλογία μάζας μεταξύ του τύπου πυκνωτή και του τύπου μπαταρίας μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση. [310]:

$$\frac{m(\text{καθόδου})}{m(\text{ανόδου})} = \frac{C(\text{ανόδου}) \cdot \Delta E \text{ ανόδου}}{C(\text{καθόδου}) \cdot \Delta E \text{ καθόδου}}$$

όπου, C, m και ΔE είναι η ειδική χωρητικότητα, η μάζα του ηλεκτροδίου και το παράθυρο δυναμικού για την κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κατασκευή υλικών άνθρακα με υψηλή χωρητικότητα είναι ο πρωταρχικός στόχος των LIC, καθώς η χωρητικότητα του πυκνωτή είναι συγκριτικά μικρότερη από αυτή του ηλεκτροδίου τύπου μπαταρίας [309], [311]. Ως εκ τούτου, για να βελτιωθεί το ηλεκτρόδιο πυκνωτή, πρέπει να ενισχυθεί η ειδική επιφάνεια και το πορώδες μαζί με την εισαγωγή ψευδοχωρητικού υλικού ή ετεροατομικών προσμίξεων [310].

2.2.10.3.2 Sodium-ion capacitor (SIC)

Ο πυκνωτής ιόντων νατρίου (SIC) αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια με μία χωρητική ιδιότητα και τις άλλες ιδιότητες που μοιάζουν με μπαταρία μαζί με έναν ηλεκτρολύτη και διαχωριστή [312]. Όπως και με το LIC, το χωρητικό ηλεκτρόδιο μπορεί να είναι άνοδος ή κάθοδος και ο τύπος μπαταρίας ως το δεύτερο ηλεκτρόδιο τύπου μπαταρίας [313], [314].

Δεδομένου ότι πρόκειται για υβριδική συσκευή, διαθέτει μηχανισμό αποθήκευσης παρόμοιο με την μπαταρία ιόντων νατρίου [313]. Όπως και στην πρώτη περίπτωση, η χωρητική κάθοδος αποθηκεύει φορτίο μέσω του μηχανισμού EDLC και η ανοδική φαραντική αντίδραση εμφανίζεται στο μεγαλύτερο μέρος των υλικών των ηλεκτροδίων. Η ενεργειακή πυκνότητα των SIC μπορεί να προσδιοριστεί από την ίδια εξίσωση με αυτή των LIC. Τα προηγμένα υλικά ηλεκτροδίων για SIC προβλέπουν ότι το υλικό τύπου μπαταρίας εν μέρει έχει επίσης χωρητική συμπεριφορά και το

χωρητικό υλικό περιέχει εν μέρει φαραντικές αντιδράσεις. Αυτό βοηθά στη βελτίωση της χωρητικότητας της καθόδου και ως εκ τούτου της πυκνότητας ισχύος και της ενεργειακής πυκνότητας του SIC. Ως εκ τούτου, ο τρόπος προσδιορισμού της χωρητικής και φαραντικής συνεισφοράς είναι σημαντικός στην περίπτωση της SIC [315]. Η φαραντική και χωρητική συνεισφορά μπορεί να προσδιοριστεί από το γράφημα χωρητικότητας - μεταβολής δυναμικού εν χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$I = av^b$$

Εδώ, το I και το v είναι το ρεύμα και η ταχύτητα σάρωσης και ab είναι οι ρυθμιζόμενες παράμετροι.

2.2.10.3.3 Potassium-ion capacitor (KIC)

Οι πυκνωτές ιόντων καλίου μπορούν να θεωρηθούν ως εναλλακτική λύση για τους LIC και τους SIC, καθώς η διαθεσιμότητα καλίου στο φλοιό της γης είναι μεγαλύτερη από αυτή του Li γεγονός που προσδίδει στο κάλιο χαμηλότερο κόστος. Εδώ, το αλουμίνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συλλέκτης ρεύματος αντί για Cu, μειώνοντας περαιτέρω το κόστος κατασκευής [316]. Δεδομένου ότι οι χημικές και φυσικές ιδιότητες K και Li είναι παρόμοιες, οι LIC και οι KIC έχουν παρόμοιες αρχές λειτουργίας. Το μεγαλύτερο μέγεθος του ιόντος K⁺ μπορεί να προκαλέσει καταστροφή της δομής του ηλεκτροδίου και, συνεπώς, μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη ηλεκτροδίου τύπου μπαταρίας. Στους πυκνωτές KIC, τα ιόντα K⁺ αποθηκεύονται σε υλικό τύπου μπαταρίας και απαιτούν μεγάλα κανάλια για την αποθήκευση αυτών των ιόντων [317]. Σε υλικά τύπου πυκνωτή, η αποθήκευση φορτίου γίνεται με προσρόφιση και εκρόφιση στην επιφάνεια. Το 2012, ο Chen και οι συνεργάτες του [318] πρότειναν την πρώτη μη υδατική συσκευή πυκνωτή ιόντων νατρίου χρησιμοποιώντας 1-M NaClO₄ σε ηλεκτρολύτη ανθρακικού προπυλενίου (PC). Μια τέτοια αρχιτεκτονική διευκολύνει τη γρήγορη εισαγωγή/εκχύλιση ιόντων νατρίου και τη μεταφορά ηλεκτρονίων [318].

3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Εφαρμογές και επιπτώσεις

3.1 Εφαρμογές μπαταριών και υπερπυκνωτών

3.1.1 Εφαρμογές υπερπυκνωτών

Η αποθήκευση ενέργειας είναι μια απαραίτητη βασική τεχνολογία για διάφορες εφαρμογές, όπως η εξομάλυνση αιχμών στο ηλεκτρικό σύστημα, η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η εισαγωγή βελτιωμένων ενεργειακών συστημάτων κτιρίων και οι προηγμένες μεταφορές. Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με την εφαρμογή. Μερικές φορές χρησιμοποιείται υβριδική αποθήκευση ενέργειας (που συνδυάζει δύο ή περισσότερους τύπους αποθήκευσης ενέργειας), συνήθως όταν καμία μεμονωμένη τεχνολογία αποθήκευσης ενέργειας δεν μπορεί να ικανοποιήσει αποτελεσματικά όλες τις απαιτήσεις εφαρμογής. Η μάζα αποθήκευσης είναι συχνά μια σημαντική παράμετρος στις εφαρμογές λόγω περιορισμών βάρους και κόστους, ενώ ο όγκος αποθήκευσης είναι σημαντικός όταν το σύστημα βρίσκεται σε μια περιοχή χωρικά περιορισμένης ή ενεργοβόρα, όπως ένας αστικός πυρήνας.

Οι υπερπυκνωτές είναι οι πιο υποσχόμενες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας που γεφυρώνουν το χάσμα μεταξύ πυκνωτών και μπαταριών. Μπορούν να φτάσουν την ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών και την πυκνότητα ισχύος των συμβατικών πυκνωτών. Έχουν διεξαχθεί αρκετές έρευνες στον τομέα των υπερπυκνωτών για την ανάπτυξη πολλά υποσχόμενων υλικών ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτών, καθώς και κατασκευές συσκευών για κάλυψη σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας με ποικίλες εφαρμογές στην ηλεκτρονική. Έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών καθώς μπορούν να προσφέρουν τεράστια ισχύ σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Αυτή η ενότητα παρέχει τις επιμέρους εφαρμογές των υπερπυκνωτών σε διάφορους τομείς όπως καταναλωτικά και φορητά ηλεκτρονικά είδη, μεταφορές και οχήματα, εφεδρική ενέργεια, βιοϊατρική, στρατιωτική, αεροδιαστημική κ.λπ.

Οι εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας επεκτείνονται συνεχώς, συχνά απαιτώντας το σχεδιασμό ευέλικτων συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας και πηγών ενέργειας με ευρύ φάσμα πυκνοτήτων ενέργειας και ισχύος. Σε αυτή την ενότητα, εστιάζουμε σε διάφορες εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας, όπως επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας, χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τα κτίρια και οι μεταφορές. Ο Πίνακας 3.1 παρέχει παραδείγματα συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας που βρίσκονται επί του παρόντος σε λειτουργία ή υπό κατασκευή και περιλαμβάνει ορισμένα από τα χαρακτηριστικά των εν λόγω συστημάτων αποθήκευσης.

Τύπος αποθήκευσης	Παράδειγμα	Δυνατότητα ισχύος/διάρκεια	Εφαρμογή	Προδιαγραφές συστήματος
Υπερπυκνωτής Μπαταρία, Li-ion	Endesa STORE, Ισπανία	4 MW/5 s	Ρύθμιση συχνότητας	-
	Endesa STORE, Ισπανία	1 MW/3 h	Ρύθμιση συχνότητας	-
Μπαταρία, μολύβδου οξέος	Kaheawa Wind Power Project II, ΗΠΑ	10 MW/45 min	Ρύθμιση συχνότητας	Ενσωματωμένο σε αιολική μονάδα ισχύος 21 MW.
			Αποθήκευση ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές	
			Σταθεροποίηση ισχύος ανανεώσιμων πηγών ενέργειας	
Μπαταρία, Ροής οξειδοαναγωγής βαναδίου	Hokkaido Electric Power, Ιαπωνία	15 MW/4 hr	Σταθεροποίηση ισχύος ανανεώσιμων πηγών ενέργειας	-
Αντλούμενη υδροηλεκτρική	Bath County Pumped Storage	3003 MW/10 h	Αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας	Αποτελείται από δύο μεγάλες δεξαμενές με υψομετρική διαφορά 385 μέτρα, ένα εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και τις σήραγγες που τις συνδέουν. Σε υψηλή ζήτηση, το νερό διέρχεται μέσω της σήραγγας με ταχύτητα έως και 852 m ³ /s για να κινηθούν έξι γεννήτριες.
	Power Station, ΗΠΑ	18 min	-	
	La Muela Pumped-Storage Plant, Ισπανία	2000 MW	Σταθεροποίηση ισχύος ανανεώσιμων πηγών ενέργειας	Παρέχει 5000 GWh αποθήκευσης ενέργειας.

Πίνακας 3.1 Παραδείγματα υφιστάμενων στατικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας σε λειτουργία ή υπό ανάπτυξη.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η υψηλή ικανότητα απόληψης ισχύος και η μεγάλη διάρκεια ζωής χωρίς συντήρηση είναι τα κύρια πλεονεκτήματα των υπερπυκνωτών σε σύγκριση με τις μπαταρίες, ενώ η κακή ενεργειακή πυκνότητα είναι το κύριο μειονέκτημα τους. Κατά συνέπεια, οι εφαρμογές που απαιτούν υψηλότερη ροή ενέργειας μέσα σε μικρότερο χρονικό διάστημα με επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας ταιριάζουν περισσότερο στους υπερπυκνωτές από τις μπαταρίες. Επί του παρόντος, διαφορετικές εφαρμογές που κυμαίνονται από τυπικά συστήματα ενέργειας έως συστήματα υψηλής ισχύος βασίζονται όλο και περισσότερο σε υπερπυκνωτές [243]. Οι συσκευές που απαιτούν διαλείπουσα παροχή υψηλής ισχύος αλλά σχετικά χαμηλή ενέργεια και συχνή φόρτιση, όπως το ασύρματο κατσαβίδι που αναπτύχθηκε από την Coleman Company Inc. και τα τρυπάνια ισχύος που αναπτύχθηκαν από την DeWalt Industrial Tool Company χρησιμοποιούν μόνο υπερπυκνωτές για τη λειτουργία τους [243]. Είναι αναμφισβήτητο ότι τα εργαλεία αυτά που κινούνται με υπερπυκνωτές μπορούν να αποδώσουν μόνο με τη μισή διάρκεια ζωής σε σύγκριση με το επαναφορτιζόμενο αναλογικό που κινείται με μπαταρία, αλλά η φόρτισή τους απαιτεί μόνο 90 δευτερόλεπτα και μπορούν να διατηρήσουν το φορτίο όταν δεν χρησιμοποιούνται. Ομοίως, οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται σε ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές ενώ πρόσφατα ο Sam Beck (Blue-shift) ανέπτυξε φορητά ηχεία με ενσωματωμένη συστοιχία υπερπυκνωτών, η οποία παρουσίασε χρόνο αναπαραγωγής έως και 6 ώρες σε πλήρη ένταση αφού φορτίστηκαν μόνο για ~5 min [319]. Ένας υβριδικός ασύμμετρος υπερπυκνωτής με θετικό ηλεκτρόδιο οξειδίου του μολύβδου και αρνητικό ηλεκτρόδιο ενεργού άνθρακα [320] (ενεργειακή πυκνότητα ~20 Wh/kg) χρησιμοποιείται για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας εκτός αιχμής από το δίκτυο κοινής ωφέλειας τη νύχτα, όταν είναι άφθονο και το κόστος είναι χαμηλό, για την προμήθεια κατά τις ώρες υψηλής ζήτησης και υψηλότερου κόστους κατά τη διάρκεια της ημέρας. Οι υπερπυκνωτές είναι επίσης αποτελεσματικοί για χρήση σε βαρέα υβριδικά οχήματα, όπως τα λεωφορεία αστικών συγκοινωνιών που απαιτούν οδήγηση stop and go και τα απορριμματοφόρα, τα οποία μπορούν να έχουν έως και χίλιους κύκλους εκκίνησης/στάσης την ημέρα [320]. Η Aowei Technology Co. Ltd. (Σαγκάη, Κίνα) ανέπτυξε ηλεκτρονικά λεωφορεία που λειτουργούν από υβριδικούς υπερπυκνωτές ενεργού άνθρακα Ni(OH)₂, οι οποίοι απαιτούν χρόνο φόρτισης μόνο 90 s για εύρος απόστασης 7,9 km που επιτυγχάνεται με μέγιστη και μέση ταχύτητα 44,8 km/h και 22 km/h, αντίστοιχα, με επιτάχυνση (0-40) km/h σε 16,5 δευτερόλεπτα. Υβριδικοί υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται επίσης στη λειτουργία της πόρτας έκτακτης ανάγκης και στη λειτουργία ολίσθησης εξόδου κινδύνου στο jumbo jet airbus A380 [261].

Η απαίτηση υψηλού ρεύματος σε μικρή διάρκεια κατά τη φόρτιση ηλεκτρικών/υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων παρέχεται καταλληλότερα από υβριδικούς υπερπυκνωτές. Παραδείγματα αυτοκινήτων που χρησιμοποιούν υβριδικούς υπερπυκνωτές είναι μοντέλα των αυτοκινητοβιομηχανιών Toyota και Mazda [243]. Οι υπερπυκνωτές τροφοδοτούν πολλαπλές λειτουργίες πολλαπλών εργασιών όπως ανάφλεξη, εκκίνηση, ασφάλεια, κιβώτιο ταχυτήτων και φωτισμό σε αυτοκίνητα που κινούνται από κινητήρα εσωτερικής καύσης. Επιπλέον, η συμβατότητα σε σχέση με τη διάρκεια ζωής μεταξύ υβριδικών υπερπυκνωτών και θερμικών κινητήρων σε σύγκριση με τις μπαταρίες μολύβδου-οξέος μειώνει το κόστος συντήρησης. Η δυνατότητα γρήγορης αποθήκευσης και ο ταχύτερος ρυθμός κυκλικής αποφόρτισης των υπερπυκνωτών, τους καθιστούν χρήσιμους στην αναγεννητική πέδηση (σε βαρέα οχήματα) και στη δέσμευση και αναγέννηση ενέργειας κατά τη μείωση του φορτίου και την ανύψωση του επόμενου φορτίου, αντίστοιχα, σε γερανογέφυρες που χρησιμοποιούνται για τη φόρτωση-εκφόρτωση πλοίων μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων σε μεγάλα λιμάνια της Άπω Ανατολής [321]. Σε αυτές τις εφαρμογές, οι υπερπυκνωτές συλλαμβάνουν την ενέργεια που διαφορετικά θα σπαταλιόταν ως θερμότητα είτε κατά

τη διάρκεια επαναλαμβανόμενης άνω-κάτω κίνησης των βαρέων κοντέινερ μεταφοράς ή κατά την διάρκεια της επιβράδυνσης βαρέων οχημάτων (λεωφορείων, φορτηγών, κ.λ.π.). Η δεσμευμένη ενέργεια που μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια και αποθηκεύεται σε υπερπυκνωτές μπορεί να αποδώσει έως και 30% εξοικονόμηση ενέργειας.

3.1.2 Εφαρμογές μπαταριών

Σύμφωνα με τα [322] και [323], οι εφαρμογές του BESS στα συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας εμπίπτουν στις ακόλουθες κατηγορίες: υπηρεσίες ενέργειας, βοηθητικές υπηρεσίες, υπηρεσίες υποδομών μεταφοράς και διανομής, υπηρεσίες τελικού χρήστη/υπηρεσίας κοινής ωφέλειας και ένταξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ηλεκτρικό σύστημα. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες κοινές εφαρμογές του BESS.

3.1.2.1 Ένταξη των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας

Η αυξανόμενη ένταξη των ανανεώσιμων πηγών, στο σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας, έχει οδηγήσει σε αύξηση της ανάγκης για αποθήκευση ενέργειας. Τα συστήματα BESS μπορούν πράγματι να βοηθήσουν στην αντιμετώπιση της μεταβλητότητας στην παραγωγή αιολικής και ηλιακής ενέργειας [324]. Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των BESS σε ένα σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας είναι ως η υποστήριξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Έχει αποδειχθεί ότι ένα BESS μπορεί να καλύψει τις απαιτήσεις ενός συστήματος περιορισμού των διακυμάνσεων. Επίσης, ένα BESS βελτιώνει την αξιοπιστία του συστήματος ισχύος όταν σε αυτό εντάσσονται ΑΠΕ. Επιπλέον, το BESS, στο πλαίσιο μιας κατάλληλης στρατηγικής ελέγχου, μπορεί να βελτιώσει τη ροή εσόδων των αιολικών πάρκων, όπως καταδεικνύεται στο [325]. Τα BESS μπορούν να θεωρηθούν ως το βέλτιστο εργαλείο για την εξομάλυνση των διακυμάνσεων της παραγωγής αιολικής ή ηλιακής ενέργειας [326]. Για τα δίκτυα αιολικής ενέργειας, τα BESS έχουν αποδειχθεί η πιο δημοφιλής ώριμη τεχνολογία για την υποστήριξή τους [327]. Σε κτίρια και οικιακές εφαρμογές, τα BESS θεωρούνται επίσης ως ένα ολοκληρωμένο εργαλείο για τις ΑΠΕ [42] που επιτρέπει στους ιδιοκτήτες να παράγουν και να καταναλώνουν ενέργεια τοπικά. Επίσης, τα BESS έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην ενσωμάτωση ηλεκτρικών οχημάτων σε ένα σύστημα ισχύος. Με τη χρήση των BESS είναι δυνατή η βελτιστοποίηση της φόρτισης των ηλεκτρικών οχημάτων. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί σε περιόδους όπου η παραγόμενη από ανανεώσιμες πηγές ενέργεια είναι μεγαλύτερη από τη ζήτηση στο σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας [328].

3.1.2.2 Ρύθμιση συχνότητας – Πρωτεύων έλεγχος

Τα BESS έχουν το πλεονέκτημα, έναντι άλλων τεχνολογιών αποθήκευσης, να ανταποκρίνονται γρήγορα και με ακρίβεια στις μεταβολές συχνότητας, καθιστώντας το μια βέλτιστη τεχνική λύση για την παροχή πρωτογενούς ελέγχου (PCP) [329]. Στο [330], σύμφωνα με τα πρότυπα απόδοσης ελέγχου, ένα BESS αξιολογείται ως αποτελεσματικός πόρος ρύθμισης για άμεση απόκριση στην απόκλιση συχνότητας. Είναι σημαντικό να διασφαλιστεί η διαλειτουργικότητα του BESS για PCP μέσω επαρκούς διαχείρισης του επιπέδου φόρτισης λόγω του περιορισμού της διάρκειας ζωής των μπαταριών. Το πρόβλημα της εύρεσης οικονομικά αποδοτικών στρατηγικών διαχείρισης των χρεώσεων για τη διασφάλιση της λειτουργίας ενός BESS κατά την παροχή πρωτογενούς ελέγχου μπορεί να αντιμετωπιστεί χρησιμοποιώντας τυπικές μεθόδους βελτιστοποίησης [331].

3.1.2.3 Αξιοπιστία

Η αξιοπιστία του συστήματος ηλεκτρικής ενέργειας βελτιώνεται επίσης με τη χρήση των BESS. Μπορούν να θεωρηθούν ως εργαλείο για την εφαρμογή διορθωτικών ενεργειών ελέγχου μετά από μεταβατικές ή έκτακτες καταστάσεις για τη διατήρηση της ισορροπίας της παραγωγής φορτίου. Λόγω του μειωμένου χρόνου απόκρισής τους τα BESS μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποδοτικά σε τέτοιες περιπτώσεις [332]. Ένα BESS μπορεί επίσης να παρέχει υποστήριξη για τον περιορισμό των επιπτώσεων των φυσικών καταστροφών στο δίκτυο μεταφοράς [333]. Είναι επίσης δυνατό να βελτιωθεί η αξιοπιστία ενός δικτύου διανομής για την απομόνωση περιοχών και τη σωστή τροφοδότηση τους με BESS και ελεγχόμενους διακόπτες (CS) [334]. Οι κλιματικές καταστροφές και οι τρομοκρατικές ενέργειες μπορεί να προκαλέσουν μελλοντικές διακοπές ρεύματος και ένα BESS θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως καλό εφεδρικό σύστημα τροφοδοσίας έκτακτης ανάγκης σε αυτά τα σενάρια [335]. Επιπλέον, το BESS μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την εκκίνηση ενός δικτύου μέσης τάσης, όπως φαίνεται στο [336].

3.1.2.4 Αύξηση της χωρητικότητας του δικτύου

Ένα BESS, αναλαμβάνει διορθωτικά μέτρα ελέγχου για να αυξήσει τη διαθέσιμη χωρητικότητα του δικτύου ειδικά τις ώρες αιχμής και γενικότερα μεγάλης ζήτησης [337]. Το BESS μπορεί με αυτόν τον τρόπο να περιορίσει τις συνέπειες των υπερφορτωμένων δικτύων όπως για παράδειγμα απρογραμμάτιστες διακοπές [338]. Το πρόσθετο BESS μπορεί να υποστηρίξει φορτία για τοπική μείωση της ροής ισχύος στο σύστημα μεταφοράς σε ώρες αιχμής.

3.1.2.5 Ποιότητα ισχύος

Η ποιότητα ισχύος είναι πολύ σημαντική σε ορισμένες βιομηχανικές διαδικασίες, όπως η κατασκευή ημιαγωγών. Το BESS είναι κατάλληλο για τη βελτίωση της ποιότητας ισχύος εξομαλύνοντας τις διακυμάνσεις τάσης [335]. Οι ΑΠΕ στο εσωτερικό του συστήματος ισχύος επηρεάζουν επίσης την ποιότητα ισχύος, αλλά το BESS μπορεί να μειώσει αυτές τις επιπτώσεις. Στο [339], ο συνδυασμός αποθήκευσης μπαταρίας με παραγωγή αιολικής ενέργειας βελτιώνει την ποιότητα ισχύος επειδή συνθέτει την κυματομορφή εξόδου απορροφώντας ή εγχύοντας άεργο ισχύ καλύπτοντας έτσι αποδοτικά την πραγματική ροή ισχύος που απαιτείται από το φορτίο.

3.1.2.6 Ρύθμιση τάσης

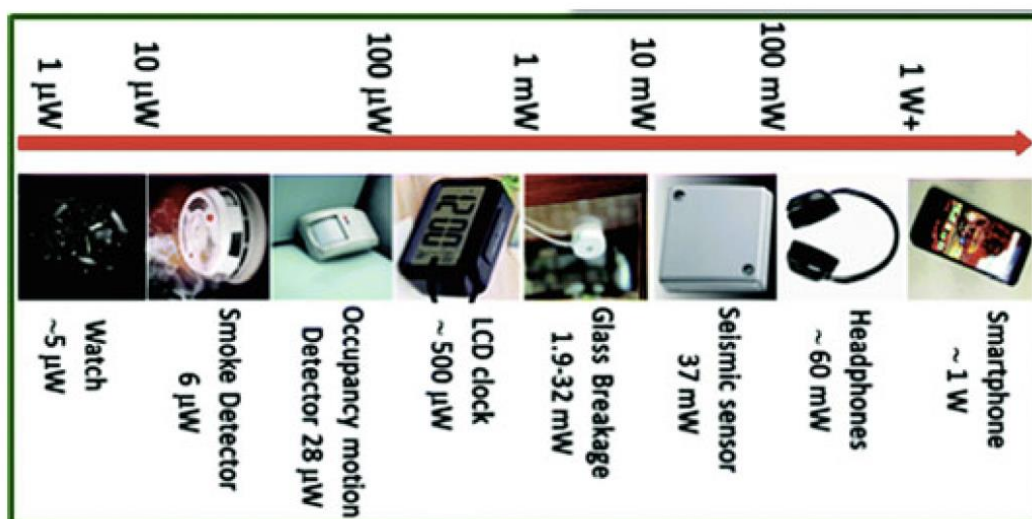
Σε πολλές μελέτες που ενσωματώνουν το BESS στο σύστημα ισχύος έχουν δείξει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά για την υποστήριξη της τάσης στα δίκτυα διανομής. Με την εγκατάσταση ενός BESS σε ένα δίκτυο διανομής, η διακύμανση της τάσης μπορεί να μειωθεί, γεγονός που βελτιώνει την ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας επειδή μειώνει τα συμβάντα που ενεργοποιούν τις προστασίες των μετατροπέων [340]. Οι ΑΠΕ μπορούν να επηρεάσουν το προφίλ τάσης σε ένα δίκτυο: ωστόσο, η ενοποίηση φωτοβολταϊκών μονάδων (ΦΒ) και BESS με βέλτιστους συντελεστές ισχύος μπορεί να μειώσει την απώλεια ενέργειας και να ενισχύσει τη σταθερότητα της τάσης, όπως καταδεικνύεται στο [341]. Το BESS μπορεί να ρυθμίσει την ενεργό και άεργο ισχύ, βελτιώνοντας συγχρόνως το προφίλ τάσης σε ένα δίκτυο [342].

3.1.2.7 Εξομάλυνση αιχμών

Πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι ένα BESS 1 MW/1MWh μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για περιορισμό των αιχμών και εξομάλυνση της ισχύος [343]. Το BESS μπορεί να παρέχει ενέργεια για τη μείωση της αιχμής σε ένα σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας: ωστόσο, σε τρέχουσες τιμές και με την τρέχουσα διαθέσιμη τεχνολογία μπορεί να αποδειχθεί ότι το BESS δικαιολογείται οικονομικά για περιόδους αιχμής ζήτησης μικρότερες από 1 ώρα [344]. Για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, καθιερωμένες λύσεις όπως οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής αερίου, οι αεριοστρόβιλοι και οι εγκαταστάσεις αντλησιοταμίευσης εξακολουθούν να είναι οι πιο οικονομικές λύσεις. Στο [331], πραγματοποιήθηκε μια μελέτη για τη μείωση της ζήτησης αιχμής σε ένα δίκτυο διανομής χαμηλής τάσης με χρήση BESS. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απόδοση στα δίκτυα επηρεάζεται άμεσα από τη θέση και τη διαμόρφωση του εγκατεστημένου BESS. Στα δίκτυα διανομής, το BESS μπορεί να βοηθήσει στην αύξηση της ΦΒ διείσδυσης σε επίπεδο κατοικίας, μειώνοντας τη ζήτηση αιχμής στην παροχή όπου είναι εγκατεστημένο [345].

3.1.2.8 Φορητά και ενέλικτα Ηλεκτρονικά

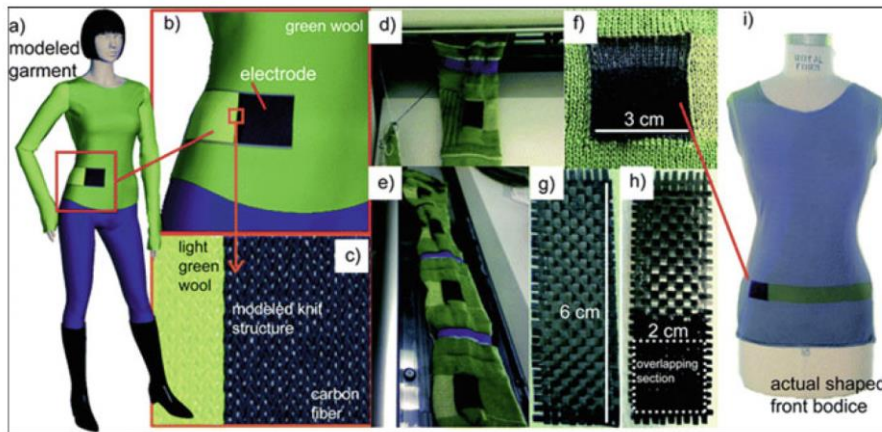
Σήμερα, δεν μπορούμε να φανταστούμε τον κόσμο χωρίς φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, όπως smartphone, smartwatch, φορητούς υπολογιστές, κάμερες και τόσα πολλά, ώστε να εκσυγχρονίσουμε τον καθημερινό μας τρόπο ζωής για να εκπληρώσουμε μια ποικιλία νέων λειτουργιών. Ωστόσο, αυτά τα έξυπνα ηλεκτρονικά πρέπει να τροφοδοτούνται από έξυπνα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Οι υπερπυκνωτές παίζουν σημαντικό ρόλο ως σύστημα αποθήκευσης ενέργειας μαζί με μπαταρίες και κυψέλες καυσίμου. Οι υβριδικές συσκευές που αποτελούνται από υβρίδια μπαταρίας-υπερπυκνωτών είναι οι καλύτερες επιλογές για τις τρέχουσες και μελλοντικές κινητές ηλεκτρονικές συσκευές για την παροχή ρεύματος. Αυτός ο συνδυασμός επιτρέπει στις ελαφριές συσκευές μπαταρίας να τοποθετούνται σε μικρά ηλεκτρονικά φορητά gadget όπως ρολόγια, αισθητήρες, κινητά, ακουστικά κ.λπ., όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 Πηγή ενέργειας με δυνατότητα υπερπυκνωτή σε πολλές έξυπνες και φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. [346]

Οι εύκαμπτοι υπερπυκνωτές στερεάς κατάστασης έχουν μια σειρά από εφαρμογές στις εύκαμπτες και φορητές ηλεκτρονικές συσκευές παρούσας και επόμενης γενιάς. Οι εύκαμπτοι υπερπυκνωτές

μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε φορετά υφάσματα και να λειτουργήσουν ως τροφοδοτικά για μια ποικιλία ηλεκτρονικών συσκευών όπως τα κινητά τηλέφωνα. Η ενέργεια που παράγεται από τα πιεζοηλεκτρικά υλικά μπορεί να αποθηκευτεί σε έναν υπερπυκνωτή και αυτή η ενέργεια μπορεί τελικά να χρησιμοποιηθεί για τη φόρτιση ενός κινητού τηλεφώνου. Ένα παράδειγμα είναι το μπλουζάκι «Sound Charge» που τροφοδοτείται από υπερπυκνωτές που αναπτύχθηκε από την εταιρεία Orange, το οποίο είναι ικανό να παράγει ηλεκτρική ενέργεια από την πίεση που παράγεται από ηχητικά κύματα. Δοκιμασμένο στο φεστιβάλ Glastonbury, αυτό το μπλουζάκι παρήγαγε αρκετή ηλεκτρική ενέργεια κατά τη διάρκεια του εορταστικού Σαββατοκύριακου για να επαναφορτίσει δύο βασικά κινητά τηλέφωνα. Στο Σχήμα 3.2 εμφανίζεται μια εικόνα οθόνης ενεργού άνθρακα τυπωμένης, πλεκτής και υφασμένης με ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών από ίνες άνθρακα που είναι ενσωματωμένη σε μπλουζάκι με μακριά μανίκια.

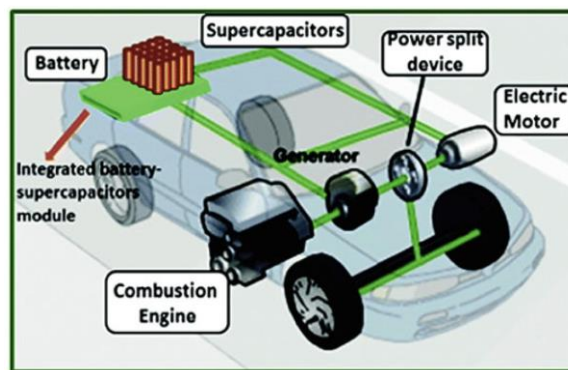


Σχήμα 3.2 Υπερπυκνωτής τυπωμένος, πλεκτός και υφαντός με βάση ίνες άνθρακα με οθόνη ενεργού άνθρακα ηλεκτρόδια ενσωματωμένα σε ένα μακρυμάνικο μπλουζάκι. [347]

3.1.2.9 Υβριδικά Ηλεκτρικά Οχήματα

Από το 1990, οι υπερπυκνωτές έχουν τραβήξει την προσοχή αφού χρησιμοποιούνται σε υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα μαζί με μπαταρίες και κυψέλες καυσίμου για να παρέχουν την απαιτούμενη ισχύ για επιτάχυνση και να επιτρέπουν την ανάκτηση της ενέργειας πέδησης [348]. Τα υβρίδια υπερπυκνωτών και μπαταριών είναι κατάλληλες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας για την παροχή ενέργειας σε διαφορετικά ηλεκτρικά οχήματα, όπως αυτοκίνητα, βάρκες και λεωφορεία. Η σημασία αυτών των συστημάτων εναλλακτικής ενέργειας έγκειται στο ότι είναι φιλικά προς το περιβάλλον και δεν ρυπαίνουν, κάτι που είναι αναπόφευκτο στην περίπτωση συμβατικών συστημάτων που βασίζονται σε καύσιμα, όπως οι κινητήρες ντίζελ και βενζίνης. Η Κίνα έχει επίσης παράγει το ταχύτερο φορτιζόμενο ηλεκτρικό λεωφορείο εξοπλισμένο με υπερπυκνωτές CSRCAP [349]. Αυτοί οι υπερπυκνωτές κατασκευάζονται από την κινεζική εταιρεία «Ningbo CSR New Energy Technology». Το λεωφορείο μπορεί να φορτιστεί πλήρως σε λίγα μόλις λεπτά και είναι επίσης δυνατό να επαναφορτιστεί σε σταθμούς στάσεων, τη στιγμή που οι επιβάτες επιβιβάζονται ή κατεβαίνουν από το λεωφορείο. Επιπλέον, το λεωφορείο καταναλώνει πολύ λίγη ενέργεια (30–50% λιγότερη σε σύγκριση με άλλα ηλεκτρικά οχήματα). Μια άλλη εφαρμογή των υπερπυκνωτών σε υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα είναι στα συστήματα «αναγεννητικής πέδησης» και «συστήματα εκκίνησης-στάσης». Οι υπερπυκνωτές έχουν βρεθεί ότι είναι πολύ αποτελεσματικοί στην κάλυψη αυτής της ζήτησης. Ο ρυθμός φόρτισης και εκφόρτισης του υβριδικού υπερπυκνωτή είναι πολύ γρήγορος, σχεδόν χωρίς φθορά, και ως εκ τούτου, μπορεί να θεωρηθεί ως μια εξαιρετικά γρήγορη

και αξιόπιστη μπαταρία. Το πρώτο αυτοκίνητο κατασκευάστηκε από την PSA το 2010, χρησιμοποιώντας την ιδέα των υπερπυκνωτών για τη βελτιστοποίηση του συστήματος start-stop, όπου διακόπτεται η λειτουργία του κινητήρα με το μοχλό ταχυτήτων στη νεκρά για εξοικονόμηση καυσίμου [350]. Εδώ, αξίζει να αναφέρουμε ότι περίπου δύο φορές περισσότερη μηχανική και ηλεκτρική ενέργεια απαιτείται για την εκκίνηση ενός ντίζελ σε σύγκριση με αυτό ενός βενζινοκίνητου αυτοκινήτου ίδιου μεγέθους. Κατά την πέδηση του οχήματος, η ανακτώμενη κινητική ενέργεια ενός τέτοιου συστήματος μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια για να τροφοδοτήσει τον εναλλάκτη κατά τη διαδικασία επανεκκίνησης. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της νέας ηλεκτρικής αρχιτεκτονικής των e-HDI αυτοκινήτων της, η PSA ενσωματώνει έτσι υπερπυκνωτές για γρήγορη επανεκκίνηση των αυτοκινήτων. Το Σχήμα 3.3 δείχνει ένα ενσωματωμένο σύστημα υπερπυκνωτών-μπαταριών για «αναγεννητική πέδηση» καθώς και μια επιπλέον πηγή ενέργειας σε υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα.



Σχήμα 3.3 Ενσωματωμένο σύστημα υπερπυκνωτών-μπαταριών για «αναγεννητική πέδηση» καθώς και επιπλέον πηγή ενέργειας σε υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα [346].

3.1.2.10 Παροχή ηλεκτρικού ρεύματος

Οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται επίσης σε συστήματα αδιάλειπτης τροφοδοσίας (UPS). Αυτά τα συστήματα, χρησιμεύουν ως συσκευή τροφοδοσίας έκτακτης ανάγκης, για προστασία από υπερτάσεις και παρέχουν επίσης φορητές λύσεις φόρτισης. Τα UPS έχουν σχεδιαστεί για να παρέχει άμεση εφεδρική υποστήριξη σε ευαίσθητα φορτία [351]. Μια αδιάλειπτη τροφοδοσία βασισμένη σε υπερπυκνωτές (UPS), 10A UPSU που κατασκευάζεται από την inventlab, φαίνεται στο Σχήμα 3.4 Αυτή είναι μια από τις μικρότερες βιομηχανικές/ενσωματωμένες λύσεις UPS στην κατηγορία ισχύος της εντός εύρους τάσης 12 ή 24 V [352].

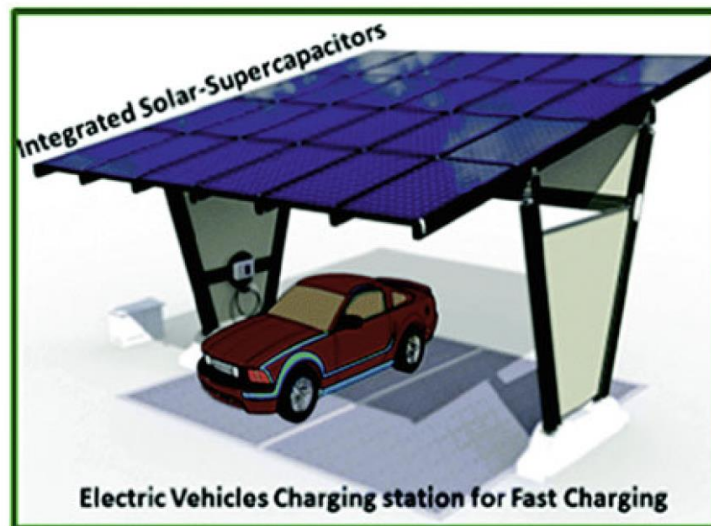


Σχήμα 3.4 Ένα αδιάλειπτο τροφοδοτικό (UPS) βασισμένο σε υπερπυκνωτές, κατασκευασμένο 10A UPSU από την inventlab [353].

3.1.2.11 Αιολική/Ηλιακή Ενέργεια

Λόγω της διαλείπουσας φύσης των τεχνολογιών αιολικής και ηλιακής ενέργειας, οι υπερπυκνωτές γίνονται αναπόφευκτα συστήματα στις σημερινές και μελλοντικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Η ενέργεια που μετατρέπεται από τις ηλιακές κυψέλες κατά τη διάρκεια της ημέρας πρέπει να αποθηκευτεί με κάποιο τρόπο για να χρησιμοποιηθεί η ίδια τη νύχτα. Ομοίως, η ενέργεια που μετατρέπεται από τις ανεμογεννήτριες κατά τη διάρκεια διαθεσιμότητας του ανέμου πρέπει να αποθηκευτεί με κάποιο τρόπο για να χρησιμοποιηθεί όταν υπάρχει πλέον ζήτηση στο δίκτυο.

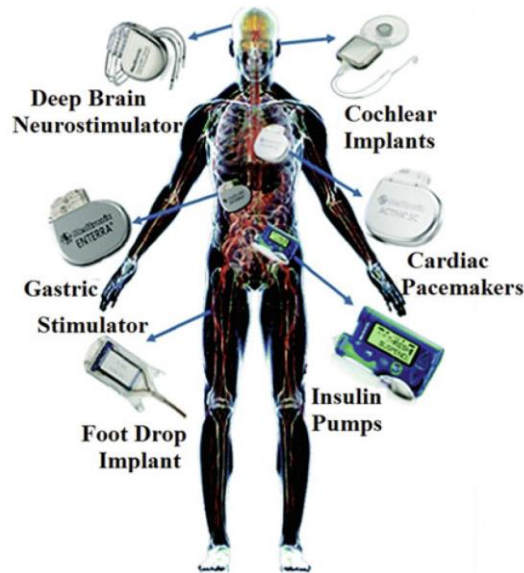
Τα συστήματα υπερπυκνωτών προσφέρουν συμπληρωματική ισχύ σε συνθήκες χαμηλής ή μη ηλιοφάνειας. Αυτοί οι υπερπυκνωτές είναι διαθέσιμοι σε κυψέλες και μονάδες ανάλογα με τις απαιτήσεις τάσης του συστήματος και είναι ιδανικοί για συστήματα αποθήκευσης σε συστήματα ηλιακής ενέργειας. Το Σχήμα 3.5 δείχνει ένα ολοκληρωμένο σύστημα ηλιακού υπερπυκνωτή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σταθμός φόρτισης σε διαφορετικά μέρη, όπως κήπους, δρόμους ή χώρους στάθμευσης για τη φόρτιση φορητών ηλεκτρονικών συσκευών και οχημάτων [346].



Σχήμα 3.5 Ένα ενσωματωμένο σύστημα ηλιακού υπερπυκνωτή για τη φόρτιση φορητών ηλεκτρονικών συσκευών και οχημάτων [346].

3.1.2.12 Βιοϊατρικές εφαρμογές

Οι πιεζοηλεκτρικοί υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλά εμφυτεύσιμα συστήματα υγειονομικής περίθαλψης, όπου απαιτείται ισχύς από μικροβάτ έως χιλιοστά βάτ. Αυτοί οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται σε καρδιακούς βηματοδότες, αντλίες ινσουλίνης, εφαρμογές υγειονομικής περίθαλψης κ.λπ., όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6



Σχήμα 3.6 Εφαρμογή υπερπυκνωτών σε εμφυτεύσιμες ιατρικές συσκευές [346].

3.1.2.13 Άμυνα και Αεροδιαστημική

Η ικανότητα ταχείας τροφοδοσίας, μεγάλης διάρκειας ζωής και λειτουργίας σε χαμηλή θερμοκρασία σηματοδοτεί τους υπερπυκνωτές ως κατάλληλη συσκευή σε διάφορες στρατιωτικές και αεροδιαστημικές εφαρμογές, όπως εφεδρική ισχύς σε στρατιωτικά οχήματα και ηλεκτρονικά, τεθωρακισμένα οχήματα, συστήματα ελέγχου πυρός σε άρματα μάχης, μαύρο κουτί σε ελικόπτερα, εφεδρική ισχύς/αναμονή μνήμης για ραδιόφωνα χειρός έκτακτης ανάγκης, πυραύλους και βλήματα που καθοδηγούνται από GPS [346]. Χρησιμοποιούνται επίσης σε πολλές αεροδιαστημικές εφαρμογές, όπου απαιτείται υψηλή πυκνότητα ισχύος, όπως συστήματα ενεργοποιητών για συσκευές σε οχήματα εκτόξευσης και εποχούμενα συστήματα δορυφόρων και διαστημικών σκαφών.

3.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Τα ESS έχουν ορισμένες επιπτώσεις στο περιβάλλον και οι επιπτώσεις αυτές ποικίλλουν από το ένα ESS στο άλλο. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του ESS κερδίζουν μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Ορισμένες τεχνολογίες των ESS περιέχουν τοξικά υλικά π.χ. μόλυβδο, βρώμιο και κάδμιο στις μπαταρίες και προκαλούν πιθανούς κινδύνους. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του ESS ταξινομούνται σε υψηλές, μεσαίες, χαμηλές και πολύ χαμηλές σύμφωνα με την επίδραση του ESS στο περιβάλλον, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2

3.2.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης μπαταριών

Οι μπαταρίες αποτελούν την καταλληλότερη μέθοδο αποθήκευσης ενέργειας λόγω της αποτελεσματικότητάς τους και των χαμηλών απαιτήσεων τους για συντήρηση. Ωστόσο, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης μπαταριών μεγάλης κλίμακας, παραμένουν ένας από τους σημαντικότερους περιορισμούς των μπαταριών. Οι πρώτες ύλες των μπαταριών καθορίζουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μπαταριών κατά την κατασκευή, την επεξεργασία, την ανακύκλωση και τη χρήση. [354].

Ο Πίνακας 3.3 δείχνει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μπαταριών. Επισημαίνονται ιδιαίτερα τα εξής σημεία:

- ◇ Οι μπαταρίες λιθίου έχουν πολύ χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω της δυνατότητας ανακύκλωσης των υλικών τους, όπως τα άλατα και τα οξείδια του λιθίου [355].
- ◇ Ο μόλυβδος που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες Pb-Acid είναι τοξικός και πρέπει να ανακυκλώνεται. Επίσης, το θειικό οξύ σε αυτές τις μπαταρίες παράγει υδρογόνο όταν η μπαταρία είναι υπερτροφοδοτούμενη, γεγονός που θα μπορούσε να αποτελέσει κίνδυνο έκρηξης [63], [356].
- ◇ Το κύριο θέμα στο Ni-Cd είναι το εξαιρετικά τοξικό κάδμιο. Το μεγαλύτερο μέρος του νικελίου ανακτάται από μπαταρίες στο τέλος του κύκλου ζωής του. Ωστόσο, στις μπαταρίες Ni-MH, τόσο το νικέλιο όσο και ο ηλεκτρολύτης είναι ημιτοξικά [63], [356].
- ◇ Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μπαταριών NaS είναι χαμηλές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αυτών των μπαταριών είναι περιβαλλοντικά αδρανή [63], [356].

Πίνακας 3.2 Βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά των κύριων ESS.

ESS	Ενεργειακή Πυκνότητα (Wh/L)	Πυκνότητα ισχύος (W/L)	Ειδική Ενέργεια (Wh/kg)	Ειδική Ισχύς (W/kg)	Ονομαστική ισχύς (MW)	Ονομαστική χωρητικότητα (MWh)	Χρόνος απόκρισης	Χρόνος εκφόρτισης	Χαμηλή αυτονομία αποθήκευσης	Διάρκεια ζωής (Κύκλοι)	Επίδραση διάρκειας ζωής (Ετη)	Περιβαλλοντική επίπτωση
Mechanical Energy Storage System												
FESS	20-80	5000	5-130	400-1600	<20	0.01-5	<4 ms—min	ms—15 min	s—min (short-term)	>100,000	>20	Πολύ μικρή
CAESS	12	0.2-0.6	30—60	-	100-300	200-5000	1 min—15 min	30 s—days	h—months (long-term)	>13,000	25-40	Μεσαία
PHESS	0.2-2	0.1—0.2	0.30-1.33	0.5-1.5	100-5000	200-5000	s—min	1 h—days	h—months (long-term)	>100,000	50-100	Μεγάλη
Electrical Energy Storage System												
Conv. cap.	0.05-10	100	0.05-5	3000-100,000	0.05	-	ms—l h	ms—l h	s—h (short-term)	>50,000	1-10	Χαμηλά
SMESS	6	2600	0.5-10	500-2000	0.01-10	0.00001-0.1	ms	1 ms—l h	min—h (short-term)	>100,000	>20	Χαμηλά
Chemical Energy Storage System												
Hydrogen	600	0.2-20	33,33	>500	<50	>100	ms—min	s—days	h—months (long-term)	>1000	5-15	Χαμηλά
SNG	-	-	-	-	-	-	min.	h—days	Medium-term	-	-	Μεσαία
Electrochemical Energy Storage System												
Supercap.	10-30	40,000-120,000	0.1-15	0.1-5000	0.01-1	0.00001-0.001	ms	1ms—1.2 h	s—h (short-term)	>100,000	>20	Μεσαία
FC	500-3000	>500	800-10,000	>500	50	-	ms—s	S—days	h—months (long-term)	>1000	5-15	Μεσαία
Thermal Energy Storage System												
ALTESS	120-500	-	80-120	-	5	-	min	1 h—8 h	min—days (medium-term)	-	10-20	Μικρή
CESS	120-200	-	150-250	0κτ-30	0.1-300	-	s	1 h—8 h	min—days (medium-term)	-	20—40	Μεσαία
HTTESS	120-500	-	80-200	0κτ-30	60	-	s	1 h—days	min—months (long-term)	13,000	5-15	Μικρή

- ◊ Οι μπαταρίες μετάλλου-αέρα είναι σχετικά περιβαλλοντικά αδρανείς, καθώς δεν εμπλέκονται τοξικά υλικά στην κατασκευή τους. Μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος ή το αλουμίνιο που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μπαταριών πρέπει να ανακυκλώνονται [63], [356].
- ◊ Το μέγεθος των μπαταριών ροής θα μπορούσε να είναι ένα ζήτημα, καθώς απαιτείται σημαντικός χώρος. Αυτές οι μπαταρίες μπορούν να αποφορτιστούν απεριόριστα, έτσι ώστε να μην παράγονται σημαντικά απόβλητα [357].

Προκειμένου να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των συστημάτων μπαταριών, το σύστημα διαχείρισης μπαταριών (BMS) είναι η προσέγγιση που επηρεάζει τη λειτουργία και την απόδοση των μπαταριών για την επίτευξη αυτού του στόχου. Το BMS επιτυγχάνεται με τη δημιουργία μιας διεπαφής μεταξύ του συστήματος διαχείρισης και του χρήστη για τον έλεγχο και την εξέταση της απόδοσης των συστημάτων μπαταριών μέσω έξι λειτουργιών. Η παρακολούθηση, η προστασία, η διαχείριση φόρτισης και εκφόρτισης, η επικοινωνία, η διάγνωση και η διαχείριση δεδομένων είναι οι λειτουργίες BMS που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της απόδοσης της μπαταρίας με κατάλληλα μέτρα ασφαλείας σε ένα σύστημα [358].

3.2.2 Υπερπυκνωτές

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις θεωρούνται χαμηλές, αλλά αυξάνονται στους υπερπυκνωτές ανάλογα με τα υλικά και την κατασκευή και λειτουργία τους [356].

Πίνακας 3.2 Βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά των κύριων ESS.

ESS	Ενεργειακή Πυκνότητα (Wh/L)	Πυκνότητα ισχύος (W/L)	Ειδική Ενέργεια (Wh/kg)	Ειδική Ισχύς (W/kg)	Ονομαστική ισχύς (MW)	Ονομαστική χωρητικότητα (MWh)	Χρόνος απόκρισης	Χρόνος εκφόρτισης	Χαμηλή αυτονομία αποθήκευσης	Διάρκεια ζωής (κύκλοι)	Επίδραση διάρκειας ζωής (Eτη)	Περιβαλλοντική επίπτωση
Mechanical Energy Storage System												
FESS	20-80	5000	5-130	400-1600	<20	0.01-5	<4 ms—min	ms—15 min	s—min (short-term)	>100,000	>20	Πολύ μικρή
CAESS	12	0.2-0.6	30—60	-	100-300	200-5000	1 min—15 min	30 S—days	h—months (long-term)	>13,000	25-40	Μεσαία
PHES	0.2-2	0.1—0.2	0.30-1.33	0.5-1.5	100-5000	200-5000	s—min	1 h—days	h—months (long-term)	>100,000	50-100	Μεγάλη
Electrical Energy Storage System												
Conv. cap.	0.05-10	100	0.05-5	3000-100,000	0.05	-	ms—1 h	ms—1 h	s—h (short-term)	>50,000	1-10	Χαμηλά
SMES	6	2600	0.5-10	500-2000	0.01-10	0.00001-0.1	ms	1 ms—1 h	min—h (short-term)	>100,000	>20	Χαμηλά
Chemical Energy Storage System												
Hydrogen	600	0.2-20	33,33	>500	<50	>100	ms—min	s—days	h—months (long-term)	>1000	5-15	Χαμηλά
SNG	-	-	-	-	-	-	min.	h—days	Medium-term	-	-	Μεσαία
Electrochemical Energy Storage System												
Supercap.	10-30	40,000-120,000	0.1-15	0.1-5000	0.01-1	0.00001-0.001	ms	1ms—1.2 h	s—h (short-term)	>100,000	>20	Μεσαία
FC	500-3000	>500	800-10,000	>500	50	-	ms—s	S—days	h—months (long-term)	>1000	5-15	Μεσαία
Thermal Energy Storage System												
ALTES	120-500	-	80-120	-	5	-	min	1 h—8 h	min—days (medium-term)	-	10-20	Μικρή
CESS	120-200	-	150-250	0κτ-30	0.1-300	-	s	1 h—8 h	min—days (medium-term)	-	20—40	Μεσαία
HTTES	120-500	-	80-200	0κτ-30	60	-	s	1 h—days	min—months (long-term)	13,000	5-15	Μικρή

4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Θέματα και Προκλήσεις

4.1.1 Αναπτυσσόμενη κατάσταση και προκλήσεις παγκοσμίως

Μέχρι το 2020, η σωρευτική εγκατεστημένη ισχύς των έργων ESS σε λειτουργία παγκοσμίως έχει φθάσει τα 186,1 GW, σημειώνοντας ετήσια αύξηση 2,2%. Μεταξύ αυτών, η PHS εξακολουθεί να είναι η πιο σημαντική τεχνολογία ESS, αντιπροσωπεύοντας το 91,9% της συνολικής χωρητικότητας. Αν και η χωρητικότητα των συστημάτων PHS αντιπροσωπεύει περισσότερο από 90%, από την άποψη των έργων εφαρμογής ESS, οι μπαταρίες είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες ESS παγκοσμίως. Μεταξύ αυτών, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν το μεγαλύτερο εύρος εφαρμογής αλλά αντιπροσωπεύουν μόνο το 18% της εγκατεστημένης χωρητικότητας. Αυτό δείχνει ότι οι μπαταρίες Li-ion χρησιμοποιούνται επί του παρόντος κυρίως σε φορητές εφαρμογές. Η μπαταρία νατρίου-θείου που αντιπροσωπεύει το 24% είναι κατάλληλη για σταθερές εφαρμογές μεγάλης χωρητικότητας [338], [359]. Υπάρχουν πολυάριθμοι τύποι μονάδων ESS σε λειτουργία ή υπό κατασκευή παγκοσμίως. Η Επιτροπή Ενέργειας της Καλιφόρνια χρηματοδοτεί ένα έργο VRB ισχύος 7,8 MWh που κατανέμεται σε όλη την Καλιφόρνια. Το σχέδιο χρησιμοποιεί VRB και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με δυνατότητες αποθήκευσης ενέργειας με αυτονομία 8–10 ωρών. Η εκτιμώμενη ωφέλιμη διάρκεια ζωής του έργου αυτού είναι περίπου 20-30 χρόνια. Υπάρχει το μεγαλύτερο έργο V2G στον κόσμο που ξεκίνησε στο Λονδίνο του Ηνωμένου Βασιλείου, με σχεδόν 100 ηλεκτρικά οχήματα μηδενικών εκπομπών σε λειτουργία. Κάθε όχημα είναι εξοπλισμένο με μπαταρία φωσφορικού σιδήρου λιθίου 382 kWh και ενσωματωμένο φορτιστή 80 kW, που μπορεί να παρέχει ηλεκτρική ενέργεια στο δίκτυο. Προβλέπεται επίσης η κατασκευή έργου LAES 50 MW/250 MWh στο Μάντσεστερ, το οποίο αναμένεται να τεθεί σε λειτουργία το 2022 [360]. Η Κινεζική Ακαδημία Επιστημών ολοκλήρωσε την πρώτη προηγμένη δοκιμή CAES ισχύος 100 MW στον κόσμο, η οποία είναι αυτή τη στιγμή το μεγαλύτερο σύστημα CAES στον κόσμο. Το πρώτο εργοστάσιο μπαταριών μολύβδου που βασίζεται στο δίκτυο της Κίνας, βρίσκεται στην επαρχία Zhejiang και τέθηκε σε λειτουργία τον Οκτώβριο του 2020. Το σύστημα περιλαμβάνει 20.160 μπαταρίες μολύβδου και η εκτιμώμενη χωρητικότητά του που μπορεί να συμβάλλει στον ετήσιο περιορισμό των ετήσιων αιχμών φορτίου είναι 8 εκατομμύρια kWh. Εκτός αυτών, η Λιθουανική κυβέρνηση σχεδιάζει ένα έργο αποθήκευσης ενέργειας σε μπαταρίες σε επίπεδο δικτύου 200 MW/800 MWh και πρόκειται να επενδύσει 117,6 εκατομμύρια δολάρια στο έργο. Σύμφωνα με την πρόβλεψη του Ομίλου Ignitis, η εγκατεστημένη ισχύς παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στη Λιθουανία θα αυξηθεί από 1,8 GW το 2019 σε 4 GW το 2030. Τέλος, η Νότια Κορέα κατασκευάζει σε εγκαταλελειμμένη λίμνη αλατιού το μεγαλύτερο φωτοβολταϊκό εργοστάσιο της χώρας, το οποίο είναι το εργοστάσιο Gwangbaek [361].

Με την προσθήκη νέας ενέργειας στο ηλεκτρικό δίκτυο, τα συστήματα ESS είναι αναπόσπαστο μέρος του μελλοντικού έξυπνου δικτύου. Ο συνδυασμός του ESS με διαφορετικά τεχνικά χαρακτηριστικά μπορεί να αντιμετωπίσει πολλά προβλήματα στα συστήματα ισχύος, δείχνοντας ότι τα ESS διαθέτουν μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησης στο μελλοντικό έξυπνο δίκτυο. Ωστόσο, η ανάπτυξη πολλών τεχνολογιών ESS δεν είναι αρκετά ώριμη επί του παρόντος. Εκτός από την PHS, το επενδυτικό τους κέρδος είναι ανεπαρκές για να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα στην αγορά ηλεκτρικής ενέργειας. Ως εκ τούτου, οι κύριες προκλήσεις των ESS είναι η τεχνολογική τους ανάπτυξη και τα ενοποιημένα πρότυπα αγοράς. Η ανάπτυξη των ESS μπορεί να αξιολογηθεί από δύο

πλευρές. Το πρώτο είναι το επενδυτικό κόστος και το οικονομικό όφελός τους και το δεύτερο είναι ο ειδικός βαθμός ανάπτυξης κάθε τεχνολογίας. Η τρέχουσα βασική πρόκληση των ESS είναι ο τρόπος μείωσης του κόστους. Το κόστος περιλαμβάνει δύο μέρη: το κόστος ενέργειας και το κόστος συντήρησης. Η οικονομία των ESS είναι δύσκολο να αξιολογηθεί, επειδή επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως ο τύπος του ESS, το μέγεθος, το περιβάλλον λειτουργίας κ.λπ. Το πιο οικονομικό ESS θα πρέπει να διαθέτει χαμηλές τιμές πρώτων υλών, απλή διαδικασία παραγωγής, μεγάλη διάρκεια ζωής και υψηλή απόδοση κύκλου ζωής. Οι στατιστικές από την GTM δείχνουν ότι το κόστος του ηλεκτροχημικού ESS έχει μειωθεί κατά περίπου 78% από το 2012 έως το 2017 και το κόστος μονάδας έχει μειωθεί από 2100 \$/kWh σε 587 \$/kWh. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα προβλέψεων των GTM και BNEF, έως το 2025, το κόστος αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας (ειδικά μπαταρίες ιόντων λιθίου και μπαταρίες μολύβδου) θα μειωθεί στα 110 \$/kWh. Η ουσιαστική μείωση του κόστους των συστημάτων ESS θα αυξήσει σημαντικά την παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύ [362]. Από την άλλη πλευρά, λόγω της ποικιλίας των ESS, διαφορετικές τεχνολογίες έχουν διαφορετικούς βαθμούς ανάπτυξης και διαφορετικά πρότυπα σύνδεσης με το ηλεκτρικό δίκτυο. Ένας από τους πιο σημαντικούς δείκτες των ESS είναι η λειτουργική αποτελεσματικότητά τους. Το ιδανικό ESS θα πρέπει να έχει σχεδόν 100% απόδοση λειτουργίας. Όμως, εκτός από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, τις MME, τα SC, η απόδοση των περισσότερων τεχνολογιών ESS είναι 70–80%, κάτι που είναι δυσμενές για την ανταγωνιστικότητά τους [363].

Η επόμενη μεγάλη πρόκληση είναι η απουσία βιομηχανικών προτύπων και μηχανισμών αγοράς. Δεν υπάρχουν σαφείς δείκτες και συστήματα για τον προσδιορισμό των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων των συστημάτων ESS. Η τιμή ηλεκτρικής ενέργειας που καθορίζεται από τις κυβερνήσεις δεν μπορεί να ποσοτικοποιήσει την αξία εξοικονόμησης ενέργειας των ESS [364]. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να δημιουργηθεί ένας μακροπρόθεσμος μηχανισμός προσανατολισμένος στην αγορά «ποιος ωφελείται, ποιος πληρώνει» για να αξιολογηθεί επιστημονικά η αξία υπηρεσιών των ESS. Ακόμα μια πρόκληση αποτελεί το ότι διαφορετικές τεχνολογίες ESS έχουν διαφορετικά επίπεδα ανάπτυξης και διαφέρουν στα πρότυπα σύνδεσής τους στο δίκτυο. Πολλές χώρες έχουν εκδώσει σχετικές πολιτικές για τη βελτίωση της διείσδυσης των ESS. Για να επιταχυνθεί η ανάπτυξη τους, οι Ηνωμένες Πολιτείες έχουν εισαγάγει φορολογική ελάφρυνση επενδύσεων (ITC), πρόγραμμα αυτοπαραγωγής (SGIP) και ενεργειακό συμψηφισμό (NEM). Το πρόγραμμα ITC εφαρμόστηκε το 2016, με στόχο να ενθαρρύνει την ανάπτυξη αποθήκευσης ενέργειας σε κλίμακα μη δημόσιας χρήσης και να παρέχει ορισμένες φορολογικές ελαφρύνσεις για την παραγωγή φωτοβολταϊκής ενέργειας [322]. Το SGIP εφαρμόστηκε το 2001 για να επιδοτήσει τη σταθερή λειτουργία της καταναμημένης παραγωγής από την πλευρά του χρήστη και το ESS συμπεριλήφθηκε στο πεδίο υποστήριξης το 2011. Επίσης, ο ενεργειακός συμψηφισμός (NEM) υποστηρίζει την παραγωγή φωτοβολταϊκής ενέργειας των τελικών χρηστών χρεώνοντας μόνο την καθαρή κατανάλωση ενέργειας αφαιρώντας τη φωτοβολταϊκή παραγωγή [365]. Τον Μάιο του 2013, η γερμανική κυβέρνηση και η KfW ανακοίνωσαν ένα σχέδιο κινήτρων αγοράς για την χρήση συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας. Η Κίνα έχει εκδώσει διάφορες πολιτικές για την αποθήκευση ενέργειας και την κατανάλωση ενέργειας. Τον Νοέμβριο του 2014, το Κρατικό Συμβούλιο της Κίνας εξέδωσε ένα στρατηγικό σχέδιο δράσης για την ενεργειακή ανάπτυξη (2014–2020), το οποίο προσδιόριζε την αποθήκευση ενέργειας ως έναν από τους βασικούς τομείς καινοτομίας. Το 2015, η Κίνα ξεκίνησε έναν νέο γύρο μεταρρύθμισης της αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας, με στόχο να διαμορφώσει έναν μηχανισμό τιμών ηλεκτρικής ενέργειας προσανατολισμένο στην αγορά και ένα καλό πρότυπο εμπορίας ενέργειας και να ενσωματώσει την αποθήκευση ενέργειας στο εθνικό σχέδιο [366], [367]. Στο πλαίσιο της ενεργειακής αλλαγής, το

μελλοντικό δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας εκτιμάται ότι θα έχει τεράστια ζήτηση για ESS. Οι κύριες προκλήσεις σχετικά με τα συστήματα ESS αναφέρονται στα εξής:

- ◇ Η ίδια η τεχνολογία ESS πρέπει να βελτιστοποιήσει τα χαρακτηριστικά της για να αυξήσει την απόδοση της επένδυσης
- ◇ Είναι απαραίτητο να δημιουργηθεί ένας αποτελεσματικός μηχανισμός συναλλαγών στην αγορά για τον ποσοτικό προσδιορισμό των οικονομικών οφελών από την εγκατάσταση ESS.
- ◇ Πρέπει να καθοριστεί εάν η εκάστοτε κυβέρνηση μπορεί να εισαγάγει κατάλληλες πολιτικές για να ενθαρρύνει τη βιομηχανία, το εμπόριο και τους χρήστες να εγκαταστήσουν ESS.

Γενικά, η περαιτέρω αύξηση της συνολικής εγκατεστημένης ισχύος και η βελτίωση της απόδοσης στο πεδίο εφαρμογής των ESS απαιτεί προσπάθειες και υποστήριξη από την επιστημονική κοινότητα, τους οργανισμούς ή φορείς παραγωγής και μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και τις κυβερνητικές πολιτικές.

4.1.2 Ζητήματα, προκλήσεις και εφαρμογή των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας στον πραγματικό κόσμο για την επίτευξη ολοκληρωμένων μικροδικτύων

4.1.2.1 Ζητήματα ένταξης συστήματος αποθήκευσης ενέργειας στο μικροδίκτυο

Τα κύρια ζητήματα που σχετίζονται με την αποδοτικότητα και την ικανότητα αποθήκευσης που αντιμετωπίζει η παλαιότερη τεχνολογία ESS μπορούν να μετριάσουν στο παρόν, ενσωματώνοντας την αρχιτεκτονική υβριδικών συστημάτων (Hybrid Energy Storage System - HESS). Προκειμένου να ενισχυθεί περαιτέρω αυτή η τεχνολογία για μελλοντική εφαρμογή, δίνεται πλέον σημασία στην έρευνα σε διάφορους βασικούς παράγοντες όπως το μέγεθος, το κόστος, η ασφάλεια, η απόδοση, η αξιοπιστία και η αποτελεσματική εκτέλεση της αποθηκευμένης ενέργειας στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας. Δεδομένων αυτών, θα γίνει αναφορά στις βασικές προκλήσεις και ζητήματα για τα συστήματα ESS σε εφαρμογές μικροδικτύων (microgrids – MG) και θα περιγραφούν, με ορισμένες πιθανές προτεινόμενες λύσεις. Οι κύριοι παράγοντες που διέπουν την επιλογή συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας είναι οι εξής:

4.1.2.1.1 Επιλογή κατάλληλου υλικού

Η επιλογή του κατάλληλου υλικού, η διαθεσιμότητα και το λειτουργικό κόστος είναι οι τρεις πιο ζωτικοί παράγοντες που διέπουν τις μονάδες ESS. Ο κύκλος ζωής των διαφόρων ESS εξαρτάται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται και η κύρια επιλογή, μερικές φορές, δεν είναι η βέλτιστη [368]. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες όπως το SoC (State of charge), το SoD (state of discharge), η ικανότητα αποθήκευσης, η ενέργεια και η πυκνότητα ισχύος, η απόδοση, ο κύκλος ζωής και η πτώση της απόδοσής τους επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τα χρησιμοποιούμενα υλικά [368], [369]. Η έρευνα σε σχέση με την επιλογή των υλικών μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη μιας οικονομικά αποδοτικής, μακροπρόθεσμα προηγμένης τεχνολογίας ESS με βελτιωμένη απόδοση, μεγάλη χωρητικότητα αποθήκευσης και καλύτερη σταθερότητα [370]

4.1.2.1.2 Ενσωμάτωση ηλεκτρονικών ισχύος (Power Electronics Interfaces – PEI)

Η ενσωμάτωση των ESS στο συμβατικό ηλεκτρικό δίκτυο αλλά και σε μικροδίκτυα, προϋποθέτει την ενσωμάτωση ηλεκτρονικών διατάξεων ισχύος (Power Electronics Interface – PEI) [195]. Η ενσωμάτωση των PEI διασφαλίζει μια σειρά από ζωτικής σημασίας ζητούμενα, όπως:

- ◇ ποιότητα ισχύος
- ◇ απόδοση
- ◇ αξιοπιστία
- ◇ βελτιωμένη διάρκεια ζωής
- ◇ αποδοτικότητα συστήματος του δικτύου ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα PEI αποτελούνται από βασικές συσκευές μετατροπής ισχύος, όπως ένας μετατροπέας και ένας ανορθωτής [371]. Στη βιβλιογραφία έχουν διερευνηθεί διαφορετικές τοπολογίες μετατροπέων όπως DC σε DC, DC σε AC, AC σε AC και AC σε DC. Η παρούσα μορφή της αρχιτεκτονικής των PEI έχει αρκετούς περιορισμούς σχετικά με το περιεχόμενο αρμονικών, το μέγεθος, το κόστος λειτουργίας, την ευελιξία και την αποδοτικότητα του συστήματος. Ως εκ τούτου, η προοδευτική έρευνα είναι εξαιρετικά σημαντική για την αποτελεσματική λειτουργία των συστημάτων PEI και την υπέρβαση των ζητημάτων που προαναφέρθηκαν.

4.1.2.1.3 Σύστημα διαχείρισης συστήματος αποθήκευσης ενέργειας (Energy Management System - EMS)

Η βελτιστοποιημένη κατανομή ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί με τη βέλτιστη κατανομή ισχύος που δύνανται να προσφέρουν τα EMS. Τα EMS μεσαίας κλίμακας χρησιμοποιούν συνήθως συστήματα ESS όπως TES, FB, FC και SMES, ενώ σε μεγάλης κλίμακας χρησιμοποιούνται EMS, CAES, GES και μπαταρία Li-ion [92]. Για τη βελτίωση της απόδοσης και την αποθήκευση εφεδρικής ενέργειας για μελλοντική χρήση ή κατά τη διάρκεια της ζήτησης αιχμής, η μείωση της συνολικής απώλειας του συστήματος και ο έλεγχος του SoC, είναι απαραίτητα ζητούμενα για ένα ικανό EMS [92]. Επιπλέον, η επιλογή υβριδικών συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας (HESS) που μπορούν να περιλαμβάνουν για παράδειγμα, μπαταρίες και υπερπυκνωτές, έχει αποδειχθεί ως αποτελεσματική λύση για μελλοντική ανάπτυξη, καθώς προσδίδουν καλύτερο έλεγχο της διακύμανσης ισχύος καθώς και βελτιωμένη ποιότητα ισχύος. Έτσι, τα συστήματα HESS αποτελούν γενικά μια καλύτερη εναλλακτική λύση.

4.1.2.1.4 Αποθηκευτική ικανότητα και λειτουργικό κόστος του συστήματος αποθήκευσης ενέργειας

Το λειτουργικό κόστος, η ενέργεια και η πυκνότητα ισχύος ενός ESS ποικίλλουν ανάλογα με το μέγεθος του συστήματος [369]. Το κόστος αφορά κυρίως την εγκατάσταση και συντήρηση του ESS. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στο κόστος του συστήματος αποθήκευσης είναι:

- ◇ ο τύπος των υλικών που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση
- ◇ η ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας
- ◇ η κατάσταση φόρτισης - SoC
- ◇ η κατάσταση εκφόρτισης - SoD
- ◇ το βάθος εκφόρτισης - DoD
- ◇ ο κύκλος ζωής [372].

Τα υβριδικά συστήματα HESS, έχει αποδειχθεί ότι αποτελούν μια πιθανή λύση στα παραπάνω ζητήματα. Η χωρητικότητα αποθήκευσης και η διάρκεια ζωής των ESS μπορούν να βελτιωθούν και να λειτουργήσουν με μειωμένο κόστος και μικρότερο συνολικό μέγεθος, ενσωματώνοντας συνδυασμούς:

- ◇ μπαταριών με υπερπυκνωτές (SC)
- ◇ μπαταριών με σφονδύλους (FES)

- ◇ μπαταριών με υπεραγώγιμα πηνία (SMES)
- ◇ πεπιεσμένου αέρα (CAES) με υπερπυκνωτές (SC)
- ◇ πεπιεσμένου αέρα (CAES) με σφονδύλους
- ◇ κυψελών καυσίμου (FC) με υπεραγώγιμα πηνία (SMES) [373]

Έτσι, η εφαρμογή μιας συνολικής πολιτικής για την εξισορρόπηση ισχύος, με μειωμένο κόστος και βελτιωμένη αξιοπιστία, είναι σημαντική για τα συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας, ανανεώσιμα και συμβατικά.

4.1.2.1.5 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Έχει ήδη αποδειχθεί στο πρόσφατο παρελθόν ότι η ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) για την παραγωγή ενέργειας μείωσε τις εκπομπές επιβλαβών αερίων του θερμοκηπίου και άλλων τοξικών αερίων [374]. Αυτές οι εκπομπές γενικά απελευθερώνονται από την καύση ορυκτών καυσίμων ή χημικών ουσιών των ESS (κυρίως κατά τη διαδικασία κατασκευής και διάθεσης). Οι εκπομπές μπορούν να μειωθούν περαιτέρω μέσω του περιορισμού της κατανάλωσης καυσίμου λόγω της ενσωμάτωσης τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας. Τα τελευταία έτη διεξάγονται εντατικές έρευνες για τη μείωση του κόστους εγκατάστασης και συντήρησης των συστημάτων ΑΠΕ που ενσωματώνουν τεχνολογίες αποθήκευσης ώστε να διασφαλιστεί η βιώσιμη ανάπτυξη των νέων αυτών τεχνολογιών [375].

4.1.2.1.6 Ζητήματα σχετικά με την ασφάλεια

Η ασφάλεια των ESS για τις εφαρμογές σε μικροδίκτυα (MG) είναι ένα από τα βασικότερα ζητήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Για τη διασφάλιση των λειτουργιών ασφαλείας, πρέπει να ληφθούν υπόψη διάφοροι παράγοντες, όπως:

- ◇ κύκλος ζωής
- ◇ θερμοκρασία
- ◇ υπερφόρτιση
- ◇ υπερβολική εκφόρτιση

Ο Πίνακας 4.1 παρακάτω απεικονίζει ορισμένους από τους κύριους περιορισμούς των υφιστάμενων ESS, σχετικά με την ασφάλεια. Συνεπώς, η έρευνα θα πρέπει να ξεπεράσει τις παραπάνω ελλείψεις για να καταστήσει τις τεχνολογίες ESS βιώσιμες.

Διάφορα ESS	Περιορισμοί
SMES	Απαιτείται μείωση ωμικών απωλειών σε φόρτιση με μεγάλα ρεύματα
CAES, Na-S	Απαιτείται μηχανισμός ελέγχου θερμοκρασίας
SCs	Υψηλό ποσοστό αυτοεκφόρτισης που πρέπει να ελέγχεται
FCs	Απαιτείται ασφάλεια κατά της διάβρωσης
Οξέων Μολύβδου	Η λειτουργία απαιτεί τακτική συντήρηση
Li-ion	Χρειάζεται προστασία από υπερφόρτιση και αποφόρτιση

Πίνακας 4.1 Διάφορα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας με τους κύριους περιορισμούς τους.

4.1.2.2 Πρακτικές εφαρμογές

Ένα σύστημα ESS διαδραματίζει ζωτικό ρόλο σε βιομηχανικές, εμπορικές και οικιακές εφαρμογές για τη αποδοτική ενεργειακή λειτουργία τους [376]. Ο κύριος στόχος των ESS είναι η

βελτιστοποίηση της διανομής ενέργειας που προέρχεται από κατανεμημένες πηγές, η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και η ελαχιστοποίηση των επιβλαβών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Για να επιτευχθεί αυτό απαιτούνται δεδομένα που να μπορούν να παρακολουθούνται και να αναλύονται αποτελεσματικά, οπότε τα ESS απαιτούν την ενσωμάτωση συστημάτων EMS με διεπαφές (Human-Machine Interface - HMI), εποπτικό έλεγχο, λήψη δεδομένων (SCADA) και προγραμματιζόμενους λογικούς ελεγκτές (PLC) [377]. Τα EMS απαιτούν διάφορα δεδομένα όπως:

- ◇ η συνολική ισχύ ζήτηση ισχύος
- ◇ δεδομένα πρόγνωσης καιρού
- ◇ η συνολική ζήτηση φορτίου
- ◇ το κόστος ενέργειας σε πραγματικό χρόνο για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος παραγωγής, μεταφοράς και διανομής.

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, διαπιστώνεται ότι τα μικροδίκτυα έχουν ως επί το πλείστον έναν κεντρικό τύπο εποπτικού ελέγχου, ωστόσο, η τεχνική του κεντρικού ελέγχου δημιουργεί πολλά πρακτικά προβλήματα, όπως:

- ◇ ο αυξημένος χρόνος επεξεργασίας των δεδομένων
- ◇ η μειωμένη επεκτασιμότητα του συστήματος
- ◇ η αστάθεια σε ανισορροπία του συστήματος ή βλάβες

Έτσι, στις μέρες μας, δίνεται περισσότερη έμφαση σε μια αποκεντρωμένη αρχιτεκτονική ελέγχου. Ωστόσο, ένα από τα σημαντικά μειονεκτήματα ενός αποκεντρωμένου τρόπου ελέγχου είναι η απαίτηση αμφίδρομης επικοινωνίας μεταξύ των επιμέρους στοιχείων του μικροδικτύου και ο συγχρονισμός τους, που τελικά αυξάνει το κόστος λειτουργίας του συστήματος.

Για εφαρμογές μικροδικτύων σε κατοικημένες, απομακρυσμένες και αγροτικές περιοχές, προτιμώνται τεχνολογίες όπως Zigbee, Wi-Fi, Bluetooth και Z-wave ανάλογα με το κόστος διανομής και το ρυθμό μεταφοράς δεδομένων. Επίσης συνήθης είναι πλέον η ενσωμάτωση συστημάτων με χαμηλό κόστος όπως το Raspberry Pi και Arduino σε συστήματα ελέγχου φορτίου LC (Load Control) [378]. Τα LC έχουν ως κύρια λειτουργία τη διασφάλιση αξιόπιστης τροφοδοσίας των πελατών ηλεκτρικής ενέργειας εκτελώντας ενέργειες ελέγχου τοπικά και συλλέγοντας δεδομένα για αισθητήρες και έξυπνους μετρητές. Οι μονάδες PLC και SCADA και τα δεδομένα που λαμβάνονται από τα LC χρησιμοποιούνται από τον κεντρικό ελεγκτή (Central Computer - CC) για τη διαχείριση της παραγωγής ενέργειας. Ο χρόνος υπολογισμού και η ταχύτητα για την επίτευξη της βέλτιστης λύσης είναι τα δύο πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που πρέπει να διερευνηθούν σε ένα σύστημα EMS. Στην πρόσφατη βιβλιογραφία, πολλοί συγγραφείς και επιστήμονες έχουν προτείνει πολυάριθμες μεθόδους για πειραματική επαλήθευση όπως:

- ◇ τον Γραμμικό Προγραμματισμό (LP) [379]
- ◇ τον Προβλεπτικό Έλεγχο (Model Predictive Control - MPC) [380]
- ◇ τις μέτα-ευρετικές μεθόδους [381]
- ◇ και την Τεχνητή Νοημοσύνη (AI) [382]

Πολλές εταιρείες ενέργειας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη και ανάπτυξη των μικροδικτύων όπως η ABB, η Alstom, η Siemens, η Tesla, η Schneider Electric κ.λπ.

4.2 Συμπεράσματα και Προτάσεις

Συμπερασματικά, τα ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των μπαταριών και των υπερπυκνωτών, έχουν γίνει ολοένα και πιο σημαντικά στο σημερινό ενεργειακό τοπίο, όπου οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τα ηλεκτρικά οχήματα γίνονται όλο και πιο διαδεδομένα. Οι μπαταρίες παρέχουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας και μακροχρόνια αποθήκευση, ενώ οι υπερπυκνωτές παρέχουν υψηλή πυκνότητα ισχύος και γρήγορους χρόνους απόκρισης.

Την τελευταία δεκαετία, έχουν γίνει σημαντικές πρόοδοι στον τομέα των ηλεκτροχημικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης και της ασφάλειας. Η ανάπτυξη μπαταριών υψηλής ενέργειας και υψηλής πυκνότητας ισχύος, όπως οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, οδήγησε στην αυξημένη χρήση ηλεκτρικών οχημάτων και συστημάτων αποθήκευσης ανανεώσιμης ενέργειας. Επιπλέον, η ανάπτυξη υπερπυκνωτών έχει προσφέρει μια βιώσιμη εναλλακτική λύση στις μπαταρίες για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ισχύ και γρήγορους χρόνους απόκρισης, όπως ηλεκτρικά οχήματα και συστήματα αποθήκευσης ενέργειας σε επίπεδο δικτύου. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν προκλήσεις που σχετίζονται με τη χρήση ηλεκτροχημικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, συμπεριλαμβανομένου του κόστους, της ασφάλειας και της βιωσιμότητας. Το κόστος των μπαταριών και των υπερπυκνωτών παραμένει σημαντικό εμπόδιο στην ευρεία υιοθέτηση και γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη πιο οικονομικά αποδοτικών και βιώσιμων λύσεων αποθήκευσης ενέργειας. Η ασφάλεια και η βιωσιμότητα αποτελούν θέματα, καθώς οι μπαταρίες μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο θερμικής διαρροής ή πυρκαγιάς ενώ η απόρριψη των μπαταριών μπορεί να οδηγήσει στην απελευθέρωση τοξικών υλικών στο περιβάλλον.

Παρά αυτές τις προκλήσεις, το μέλλον των συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας είναι λαμπρό και είναι πιθανό ότι θα σημειωθεί σημαντική πρόοδος τα επόμενα χρόνια. Η αυξανόμενη ζήτηση για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και ηλεκτρικά οχήματα, σε συνδυασμό με τις εξελίξεις στην επιστήμη των υλικών και τις τεχνολογίες κατασκευής, πιθανότατα θα οδηγήσει στην ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών, οικονομικά αποδοτικών και βιώσιμων λύσεων αποθήκευσης ενέργειας. Η πρόοδος της τεχνολογίας στα ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας επέτρεψε την ανάπτυξη καινοτόμων λύσεων για διάφορες εφαρμογές, όπως φορητές και κινητές συσκευές, έξυπνα σπίτια και κτίρια, μικροδίκτυα συνδεδεμένα στο δίκτυο και εφαρμογές εκτός δικτύου. Η ενσωμάτωση μπαταριών και υπερπυκνωτών σε αυτά τα συστήματα οδήγησε σε βελτιωμένες επιδόσεις και αποδοτικότητα.

Όσον αφορά τις φορητές συσκευές, η χρήση μπαταριών και υπερπυκνωτών επέτρεψε βελτιωμένη απόδοση, καθώς είναι ελαφριές, συμπαγείς και έχουν υψηλή πυκνότητα ενέργειας και ισχύος. Τα έξυπνα σπίτια και τα κτίρια επωφελούνται επίσης από την ενσωμάτωση μπαταριών και υπερπυκνωτών στα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας που διαθέτουν. Η χρήση αυτών των συστημάτων είχε ως αποτέλεσμα βελτιωμένη απόδοση, καθώς και μειωμένη εξάρτηση από παραδοσιακές πηγές ενέργειας. Αυτό επέτρεψε την ανάπτυξη έξυπνων κατοικιών και κτιρίων που είναι πιο ενεργειακά αποδοτικά και βιώσιμα.

Τα συνδεδεμένα στο δίκτυο μικροδίκτυα επωφελούνται επίσης από την ενσωμάτωση μπαταριών και υπερπυκνωτών στα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας τους. Αυτό επέτρεψε την ανάπτυξη αξιόπιστων μικροδικτύων συνδεδεμένων στο δίκτυο, τα οποία μπορούν να διαδραματίσουν κρίσιμο ρόλο στη μετάβαση σε ένα πιο βιώσιμο ενεργειακό μέλλον. Οι εφαρμογές εκτός δικτύου έχουν

επίσης ωφεληθεί από την ενσωμάτωση μπαταριών και υπερπυκνωτών στα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας τους. Η ανάπτυξη συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας εκτός δικτύου που χρησιμοποιούν παρακολούθηση και έλεγχο σε πραγματικό χρόνο για τη βελτιστοποίηση της αποθήκευσης και διανομής ενέργειας, καθώς και η παροχή λύσεων εξοικονόμησης ενέργειας, επέτρεψε την ανάπτυξη πιο αποδοτικών και αξιόπιστων ενεργειακών συστημάτων εκτός δικτύου. Προκειμένου να προωθηθεί περαιτέρω η χρήση ηλεκτροχημικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, είναι σημαντικό να συνεχιστεί η έρευνα στους τομείς της μείωσης του κόστους, της ασφάλειας και της βιωσιμότητας. Η έρευνα σε αυτούς τους τομείς θα βοηθήσει να ξεπεραστούν οι τρέχουσες προκλήσεις που σχετίζονται με τη χρήση αυτών των συστημάτων και θα επιτρέψει την ευρεία υιοθέτησή τους σε διάφορες εφαρμογές. Επιπλέον, η διεπιστημονική έρευνα μεταξύ των πεδίων της αποθήκευσης ενέργειας, της επιστήμης των υλικών και της κατασκευής, πιθανότατα θα οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων και καινοτόμων λύσεων αποθήκευσης ενέργειας που μπορούν να ανταποκριθούν στις ενεργειακές απαιτήσεις του μέλλοντος.

5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H. Lund, “Renewable energy strategies for sustainable development,” *Energy*, vol. 32, no. 6, pp. 912–919, 2007, doi: 10.1016/j.energy.2006.10.017.
- [2] Y. Kuang *et al.*, “A review of renewable energy utilization in islands,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 59. Elsevier Ltd, pp. 504–513, Jun. 01, 2016. doi: 10.1016/j.rser.2016.01.014.
- [3] S. Koohi-Fayegh and M. A. Rosen, “A review of energy storage types, applications and recent developments,” *Journal of Energy Storage*, vol. 27. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2020. doi: 10.1016/j.est.2019.101047.
- [4] J. J. Hargreaves and R. A. Jones, “Long Term Energy Storage in Highly Renewable Systems,” *Front Energy Res*, vol. 8, Sep. 2020, doi: 10.3389/fenrg.2020.00219.
- [5] E. Hossain, H. M. R. Faruque, M. S. H. Sunny, N. Mohammad, and N. Nawar, “A comprehensive review on energy storage systems: Types, comparison, current scenario, applications, barriers, and potential solutions, policies, and future prospects,” *Energies*, vol. 13, no. 14. MDPI AG, Jul. 01, 2020. doi: 10.3390/en13143651.
- [6] A. Poullikkas, “A comparative overview of large-scale battery systems for electricity storage,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27. Elsevier Ltd, pp. 778–788, 2013. doi: 10.1016/j.rser.2013.07.017.
- [7] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation,” *Appl Energy*, vol. 137, pp. 511–536, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.09.081.
- [8] CNESA, “Energy Storage Industry White Paper 2021 (Summary Paper),” 2021. www.en.cnesa.org (accessed Nov. 23, 2022).
- [9] “Energy Storage Industry White Paper 2021 (Summary Version) China Energy Storage Alliance.”
- [10] Peter W. Sauer, M. A. Pai, and Joe H. Chow, *Power System Dynamics and Stability: With Synchrophasor Measurement and Power System Toolbox*, 2nd ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2017.
- [11] F. Galiana *et al.*, “ASSESSMENT AND CONTROL OF THE IMPACT OF FACTS DEVICES ON POWER SYSTEM PERFORMANCE,” 1996.
- [12] B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, “Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices System power ratings, module size.” [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/>
- [13] J. P. Barton and D. G. Infield, “Energy storage and its use with intermittent renewable energy,” *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 19, no. 2, pp. 441–448, Jun. 2004, doi: 10.1109/TEC.2003.822305.
- [14] “Paris agreement,” in *United Nations Framework Convention on Climate Change*, 2015.
- [15] “Climate watch data. Historical GHG emissions,” 2018. <https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions>. (accessed Nov. 27, 2022).
- [16] EPA, “Sources of Greenhouse Gas Emissions.”

- [17] M. Jafari, E. Bompard, A. Botterud, and D. Grosso, "Electrify Italy: The Role of Renewable Energy."
- [18] H. Lund, P. A. Østergaard, D. Connolly, and B. V. Mathiesen, "Smart energy and smart energy systems," *Energy*, vol. 137. Elsevier Ltd, pp. 556–565, Oct. 15, 2017. doi: 10.1016/j.energy.2017.05.123.
- [19] P. Rotella Junior *et al.*, "Economic analysis of the investments in battery energy storage systems: Review and current perspectives," *Energies*, vol. 14, no. 9. MDPI AG, May 01, 2021. doi: 10.3390/en14092503.
- [20] J. P. Deane, B. P. Ó Gallachóir, and E. J. McKeogh, "Techno-economic review of existing and new pumped hydro energy storage plant," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 4. pp. 1293–1302, May 2010. doi: 10.1016/j.rser.2009.11.015.
- [21] M. Stecca, L. R. Elizondo, T. B. Soeiro, P. Bauer, and P. Palensky, "A comprehensive review of the integration of battery energy storage systems into distribution networks," *IEEE Open Journal of the Industrial Electronics Society*, vol. 1, no. 1. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., pp. 46–65, 2020. doi: 10.1109/OJIES.2020.2981832.
- [22] Y. Balali and S. Stegen, "Review of energy storage systems for vehicles based on technology, environmental impacts, and costs," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2021. doi: 10.1016/j.rser.2020.110185.
- [23] J. Tarragona, A. L. Pisello, C. Fernández, A. de Gracia, and L. F. Cabeza, "Systematic review on model predictive control strategies applied to active thermal energy storage systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 149. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2021. doi: 10.1016/j.rser.2021.111385.
- [24] A. A. Khodadoost Arani, G. B. Gharehpetian, and M. Abedi, "Review on Energy Storage Systems Control Methods in Microgrids," *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, vol. 107. Elsevier Ltd, pp. 745–757, May 01, 2019. doi: 10.1016/j.ijepes.2018.12.040.
- [25] M. A. Hannan, M. Faisal, P. Jern Ker, R. A. Begum, Z. Y. Dong, and C. Zhang, "Review of optimal methods and algorithms for sizing energy storage systems to achieve decarbonization in microgrid applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 131. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2020. doi: 10.1016/j.rser.2020.110022.
- [26] M. A. Hannan *et al.*, "The value of thermal management control strategies for battery energy storage in grid decarbonization: Issues and recommendations," *Journal of Cleaner Production*, vol. 276. Elsevier Ltd, Dec. 10, 2020. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124223.
- [27] V. M. Maestre, A. Ortiz, and I. Ortiz, "Challenges and prospects of renewable hydrogen-based strategies for full decarbonization of stationary power applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 152. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2021. doi: 10.1016/j.rser.2021.111628.
- [28] M. A. Hannan, M. Faisal, P. Jern Ker, R. A. Begum, Z. Y. Dong, and C. Zhang, "Review of optimal methods and algorithms for sizing energy storage systems to achieve decarbonization in microgrid applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 131. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2020. doi: 10.1016/j.rser.2020.110022.

- [29] V. M. Maestre, A. Ortiz, and I. Ortiz, “Challenges and prospects of renewable hydrogen-based strategies for full decarbonization of stationary power applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 152. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2021. doi: 10.1016/j.rser.2021.111628.
- [30] W. He, M. King, X. Luo, M. Dooner, D. Li, and J. Wang, “Technologies and economics of electric energy storages in power systems: Review and perspective,” *Advances in Applied Energy*, vol. 4. Elsevier Ltd, Nov. 19, 2021. doi: 10.1016/j.adapen.2021.100060.
- [31] V. C. Prantil and T. (Animator) Decker, *The captains of energy : systems dynamics from an energy perspective*.
- [32] V. A. Boicea, “Energy storage technologies: The past and the present,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 102, no. 11, pp. 1777–1794, Nov. 2014, doi: 10.1109/JPROC.2014.2359545.
- [33] L. F. Cabeza, I. Martorell, L. Miró, A. I. Fernández, and C. Barreneche, “Introduction to thermal energy storage (TES) systems,” in *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications*, Elsevier Inc., 2015, pp. 1–28. doi: 10.1533/9781782420965.1.
- [34] M. S. Guney and Y. Tepe, “Classification and assessment of energy storage systems,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75. Elsevier Ltd, pp. 1187–1197, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.102.
- [35] R. A. Dougal, S. Liu, and R. E. White, “Power and Life Extension of Battery-Ultracapacitor Hybrids,” 2002.
- [36] “Electrical Energy Storage.”
- [37] J. Cho, S. Jeong, and Y. Kim, “Commercial and research battery technologies for electrical energy storage applications,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 48. Elsevier Ltd, pp. 84–101, Jun. 01, 2015. doi: 10.1016/j.pecs.2015.01.002.
- [38] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, “Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion,” in *Handbook of Clean Energy Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 1–25. doi: 10.1002/9781118991978.hces112.
- [39] H. Ibrahim, A. Ilinca, and J. Perron, “Energy storage systems-Characteristics and comparisons,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 5. pp. 1221–1250, Jun. 2008. doi: 10.1016/j.rser.2007.01.023.
- [40] David. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of batteries*. McGraw-Hill, 2002.
- [41] J. Wang, J. Wood, and E. Lee., “Standard Reduction Potential,” 2015.
- [42] A. Chatzivasileiadi, E. Ampatzi, and I. Knight, “Characteristics of electrical energy storage technologies and their applications in buildings,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 25. Elsevier Ltd, pp. 814–830, 2013. doi: 10.1016/j.rser.2013.05.023.
- [43] L. Yao, B. Yang, H. Cui, J. Zhuang, J. Ye, and J. Xue, “Challenges and progresses of energy storage technology and its application in power systems,” *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy*, vol. 4, no. 4, pp. 519–528, Oct. 2016, doi: 10.1007/s40565-016-0248-x.

- [44] “Review of Electrical Energy Storage Technologies and Systems and of their Potential for the UK,” 2004.
- [45] P. Droege, “Urban Energy Transition From Fossil Fuels to Renewable Power World Council for Renewable Energy ELSEVIER AMSTERDA M • BOST01 • HEIDELBERG • LONDON • NEW YO RK • OXFORD PARTS • SAN DIEGO • SAN FRA NCISCO • SINGAPORE • SYD EY • TOKYO,” 2008. [Online]. Available: www.bookaid.org
- [46] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, and Y. Ding, “Progress in electrical energy storage system: A critical review,” *Progress in Natural Science*, vol. 19, no. 3. Science Press, pp. 291–312, 2009. doi: 10.1016/j.pnsc.2008.07.014.
- [47] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Mohamed, and A. Ayob, “Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69. Elsevier Ltd, pp. 771–789, Mar. 01, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.171.
- [48] J. Lach, K. Wróbel, J. Wróbel, P. Podsadni, and A. Czerwiński, “Applications of carbon in lead-acid batteries: a review,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 23, no. 3. Springer New York LLC, pp. 693–705, Mar. 12, 2019. doi: 10.1007/s10008-018-04174-5.
- [49] G. J. May, A. Davidson, and B. Monahov, “Lead batteries for utility energy storage: A review,” *Journal of Energy Storage*, vol. 15. Elsevier Ltd, pp. 145–157, Feb. 01, 2018. doi: 10.1016/j.est.2017.11.008.
- [50] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt, and R. Villafáfila-Robles, “A review of energy storage technologies for wind power applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 4. pp. 2154–2171, May 2012. doi: 10.1016/j.rser.2012.01.029.
- [51] S. Ould Amrouche, D. Rekioua, T. Rekioua, and S. Bacha, “Overview of energy storage in renewable energy systems,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 45, pp. 20914–20927, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.243.
- [52] J. Zhang, J. Kundu, and R. M. Manglik, “Effect of fin waviness and spacing on the lateral vortex structure and laminar heat transfer in wavy-plate-fin cores,” *Int J Heat Mass Transf*, vol. 47, no. 8–9, pp. 1719–1730, 2004, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.10.006.
- [53] L. I. M. Avila, A. V. Martínez, Y. Zhang, L. E. G. Castañón, E. R. C. Ortiz, and J. C. Viola, “Model-based control approaches for optimal integration of a hybrid wind-diesel power system in a microgrid,” in *SMARTGREENS 2013 - Proceedings of the 2nd International Conference on Smart Grids and Green IT Systems*, SciTePress, 2013, pp. 12–21. doi: 10.5220/0004359400120021.
- [54] C. D. Parker, “Lead-acid battery energy-storage systems for electricity supply networks.”
- [55] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, “Journal of Power Technologies 97 (3) (2017) 220-245 A comparative review of electrical energy storage systems for better sustainability.”
- [56] K. S. Ng, C. S. Moo, Y. C. Lin, and Y. C. Hsieh, “Investigation on intermittent discharging for lead-acid batteries,” *Journal of the Chinese Institute of Engineers, Transactions of the Chinese Institute of Engineers, Series A/Chung-kuo Kung Ch’eng Hsueh K’an*, vol. 32, no. 5, pp. 639–646, 2009, doi: 10.1080/02533839.2009.9671546.

- [57] Z. S. Iro, C. Subramani, and S. S. Dash, "A brief review on electrode materials for supercapacitor," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 11, no. 12. Electrochemical Science Group, pp. 10628–10643, 2016. doi: 10.20964/2016.12.50.
- [58] J. B. Greenblatt, S. Succar, D. C. Denkenberger, R. H. Williams, and R. H. Socolow, "Baseload wind energy: modeling the competition between gas turbines and compressed air energy storage for supplemental generation," *Energy Policy*, vol. 35, no. 3, pp. 1474–1492, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.enpol.2006.03.023.
- [59] W. E. Waghorne, "Viscosities of electrolyte solutions," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 359, no. 1785. Royal Society, pp. 1529–1543, Aug. 15, 2001. doi: 10.1098/rsta.2001.0864.
- [60] "Study Finds Nearly 100 Percent Recycling Rate for Lead Batteries." <https://www.recyclingtoday.com/article/battery-councilinternational-lead-battery-recycling/> (accessed Dec. 03, 2022).
- [61] J. Leadbetter and L. G. Swan, "Selection of battery technology to support grid-integrated renewable electricity," *J Power Sources*, vol. 216, pp. 376–386, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.081.
- [62] J. McDowall, "Integrating energy storage with wind power in weak electricity grids," *J Power Sources*, vol. 162, no. 2 SPEC. ISS., pp. 959–964, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.06.034.
- [63] F. Nadeem, S. M. S. Hussain, P. K. Tiwari, A. K. Goswami, and T. S. Ustun, "Comparative review of energy storage systems, their roles, and impacts on future power systems," *IEEE Access*, vol. 7. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., pp. 4555–4585, 2019. doi: 10.1109/ACCESS.2018.2888497.
- [64] "Lead Acid Batteries | Pulsetech Products Corporation." <https://www.pulsetech.net/support/lead-acid-batteries.html/> (accessed Dec. 03, 2022).
- [65] M. S. Rahmanifar, "Enhancing the cycle life of Lead-Acid batteries by modifying negative grid surface," *Electrochim Acta*, vol. 235, pp. 10–18, May 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.057.
- [66] P. Geng *et al.*, "Transition Metal Sulfides Based on Graphene for Electrochemical Energy Storage," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 15. Wiley-VCH Verlag, May 25, 2018. doi: 10.1002/aenm.201703259.
- [67] M. A. Roscher and D. U. Sauer, "Dynamic electric behavior and open-circuit-voltage modeling of LiFePO₄-based lithium ion secondary batteries," *J Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 331–336, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.098.
- [68] J. E. Cloern *et al.*, "Human activities and climate variability drive fast-paced change across the world's estuarine-coastal ecosystems," *Global Change Biology*, vol. 22, no. 2. Blackwell Publishing Ltd, pp. 513–529, Feb. 01, 2016. doi: 10.1111/gcb.13059.
- [69] "Electrical energy storage: white paper. "Technical report. Prepared by electrical energy storage project team," *International electrotechnical commission (IEC)*, Dec. 2011.

- [70] W. Yuan, Y. Zhang, L. Cheng, H. Wu, L. Zheng, and D. Zhao, "The applications of carbon nanotubes and graphene in advanced rechargeable lithium batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 23. Royal Society of Chemistry, pp. 8932–8951, 2016. doi: 10.1039/c6ta01546h.
- [71] Zhen Tian, "Ultra-Low Water Loss Positive Plate Grid of Lead-Acid Storage Battery and Preparation Method of Lead-Acid Storage Battery," 2019.
- [72] Tingting Meng and Shang Shengjie, "Ultra-Thin Lead-Acid Battery Plate Cluster Module," 2019.
- [73] Qingxuan Lin, "Split Environment-Friendly Lead Acid Storage Battery," 2014.
- [74] *2013 International Conference on New Concepts in Smart Cities : Fostering Public and Private Alliances (SmartMILE)*. IEEE, 2013.
- [75] F. Cheng and J. Chen, "Metal–air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts," *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 6, pp. 2172–2192, Feb. 2012, doi: 10.1039/c1cs15228a.
- [76] Neburchilov V. and Zhang J., *Metal-Air and Metal-Sulfur Batteries Fundamentals and Applications*, 1st ed. CRC Press, 2017.
- [77] Md. A. Rahman, X. Wang, and C. Wen, "High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review," *J Electrochem Soc*, vol. 160, no. 10, pp. A1759–A1771, 2013, doi: 10.1149/2.062310jes.
- [78] Wikipedia, "Metal Air Electrochemical Cell ." <https://en.wikipedia.org> (accessed Dec. 03, 2022).
- [79] J. S. Lee *et al.*, "Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 1. pp. 34–50, Jan. 01, 2011. doi: 10.1002/aenm.201000010.
- [80] "Electrical energy storage White paper ," *Int. Elec- trotech. Commun.*, 2011. <https://www.iec.ch/whitepaper/pdf/iecWP-energystorage-LR-en.pdf> (accessed Dec. 04, 2022).
- [81] J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler, and Z. Chen, "Electrically Rechargeable Zinc–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 7. Wiley-VCH Verlag, Feb. 17, 2017. doi: 10.1002/adma.201604685.
- [82] Y. Li *et al.*, "Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts," *Nat Commun*, vol. 4, 2013, doi: 10.1038/ncomms2812.
- [83] T. B. Reddy, "LINDEN'S HANDBOOK OF BATTERIES."
- [84] "The Nobel Prize in Chemistry 2019," 2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/> (accessed Dec. 04, 2022).
- [85] M. v. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paoella, and K. Zaghbi, "Brief history of early lithium-battery development," *Materials*, vol. 13, no. 8, Apr. 2020, doi: 10.3390/MA13081884.
- [86] D. Grossman, "Lithium Metal Could Soon Replace Lithium Ion in Batteries," *Popular Mechanics*, Aug. 2019. <https://www.popularmechanics.com/cars/hybrid-electric/a28859683/lithium-metalreplace-lithium-ion-batteries/> (accessed Dec. 12, 2022).
- [87] E. and S. N. IEEE Spectrum: Technology, "The Return of the Lithium-Metal Battery—IEEE Spectrum," Jan. 2020. <https://spectrum.ieee.org/energy/the-smartergrid/the-return-of-the-lithiummetal-battery> (accessed Dec. 04, 2022).

- [88] L. Chen, X. Fan, X. Ji, J. Chen, S. Hou, and C. Wang, "High-Energy Li Metal Battery with Lithiated Host," *Joule*, vol. 3, no. 3, pp. 732–744, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2018.11.025.
- [89] J. Baker, "New technology and possible advances in energy storage," *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4368–4373, 2008, doi: 10.1016/j.enpol.2008.09.040.
- [90] "World Oil Review," vol. 1, 2018, Accessed: Dec. 13, 2022. [Online]. Available: https://www.eni.com/docs/en_IT/enicom/company/fuel-cafe/WORLD-OIL-REVIEW2018-Volume-1.pdf.
- [91] Y. Morioka, S. Narukawa, and T. Itou, "State-of-the-art of alkaline rechargeable batteries."
- [92] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, and V. Efthimiou, "Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 6–7, pp. 1513–1522, Aug. 2009. doi: 10.1016/j.rser.2008.09.028.
- [93] "Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on Batteries and Accumulators and Waste Batteries and Accumulators and Repealing Directive 91/157/EEC.," *EUR-Lex*, vol. 266, 2006.
- [94] "Sodium-Beta Batteries Improving the performance and reducing the cost of sodium-beta batteries for large-scale energy storage Energy Storage Program Pacific Northwest National Laboratory." [Online]. Available: <http://www.pnl.gov/news/release.aspx?id=849>.
- [95] IEEE Staff and IEEE Staff, *2012 IEEE Power and Energy Society General Meeting*.
- [96] IEEE Staff and IEEE Staff, *2008 5th International Conference on the European Electricity Market*.
- [97] "L----119----lu2010".
- [98] M. Aneke and M. Wang, "Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review," *Applied Energy*, vol. 179. Elsevier Ltd, pp. 350–377, Oct. 01, 2016. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.06.097.
- [99] I. Renewable Energy Agency, *ELECTRICITY STORAGE AND RENEWABLES: COSTS AND MARKETS TO 2030*. 2017. [Online]. Available: www.irena.org
- [100] M. G. Molina, "Energy Storage and Power Electronics Technologies: A Strong Combination to Empower the Transformation to the Smart Grid," *Proceedings of the IEEE*, vol. 105, no. 11, pp. 2191–2219, Nov. 2017, doi: 10.1109/JPROC.2017.2702627.
- [101] R. Hemmati and H. Saboori, "Emergence of hybrid energy storage systems in renewable energy and transport applications – A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 65. Elsevier Ltd, pp. 11–23, Nov. 01, 2016. doi: 10.1016/j.rser.2016.06.029.
- [102] A. Bito, "Overview of the Sodium-Sulfur Battery for the IEEE Stationary Battery Committee."
- [103] IEEE Staff and IEEE Staff, *2012 IEEE Power and Energy Society General Meeting*.
- [104] Z. F. Hussien, L. W. Cheung, M. F. M. Siam, and A. B. Ismail, "Modeling of Sodium Sulfur Battery for Power System Applications," 2007. [Online]. Available: <http://fke.utm.my/elektrika>

- [105] H. L. Ferreira, R. Garde, G. Fulli, W. Kling, and J. P. Lopes, "Characterisation of electrical energy storage technologies," *Energy*, vol. 53, pp. 288–298, May 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.02.037.
- [106] A. Chauhan and R. P. Saini, "A review on Integrated Renewable Energy System based power generation for stand-alone applications: Configurations, storage options, sizing methodologies and control," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38. Elsevier Ltd, pp. 99–120, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2014.05.079.
- [107] G. L. Kyriakopoulos and G. Arabatzis, "Electrical energy storage systems in electricity generation: Energy policies, innovative technologies, and regulatory regimes," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 56. Elsevier Ltd, pp. 1044–1067, Apr. 01, 2016. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.046.
- [108] Q. Liao, B. Sun, Y. Liu, J. Sun, and G. Zhou, "A techno-economic analysis on NaS battery energy storage system supporting peak shaving," *Int J Energy Res*, vol. 40, no. 2, pp. 241–247, Feb. 2016, doi: 10.1002/er.3460.
- [109] "Sodium Sulfur (NAS) Batteries ," *Energy Storage Association*, 2018. <http://energystorage.org/energystorage/technologies/sodium-sulfur-nas-batteries> (accessed Dec. 14, 2022).
- [110] "NAS Battery Fire Incident and Response ," 2015. <http://www.ngk.co.jp/english/news/2012/0607.html>. (accessed Dec. 14, 2022).
- [111] Z. Wen, Y. Hu, X. Wu, J. Han, and Z. Gu, "Main challenges for high performance NAS battery: Materials and interfaces," *Adv Funct Mater*, vol. 23, no. 8, pp. 1005–1018, Feb. 2013, doi: 10.1002/adfm.201200473.
- [112] "B----113----oshima2004".
- [113] S. Wei *et al.*, "A stable room-temperature sodium-sulfur battery," *Nat Commun*, vol. 7, Jun. 2016, doi: 10.1038/ncomms11722.
- [114] Y. X. Wang *et al.*, "Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review on Research Progress and Cell Chemistry," *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 24, Dec. 2017, doi: 10.1002/aenm.201602829.
- [115] D. Zhou *et al.*, "A Stable Quasi-Solid-State Sodium–Sulfur Battery," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, no. 32, pp. 10168–10172, Aug. 2018, doi: 10.1002/anie.201805008.
- [116] J. Wu *et al.*, "Non-flammable electrolyte for dendrite-free sodium-sulfur battery," *Energy Storage Mater*, vol. 23, pp. 8–16, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2019.05.045.
- [117] C. Capasso and O. Veneri, "Experimental analysis of a zebra battery based propulsion system for urban bus under dynamic conditions," in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2014, pp. 1138–1141. doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.1040.
- [118] "Zebra Batteries," *Electropaedia*. <https://www.mpoweruk.com/zebra.htm> (accessed Dec. 15, 2022).
- [119] M. Hosseinifar and A. Petric, "Effect of High Charge Rate on Cycle Life of ZEBRA (Na/NiCl₂) Cells," *J Electrochem Soc*, vol. 163, no. 7, pp. A1226–A1231, 2016, doi: 10.1149/2.0661607jes.

- [120] The Economist, “The growth of lithium-ion battery power— Daily chart.,” 2017. <https://www.economist.com/blogs/graphicdetail/2017/08/daily-chart-8>. (accessed Dec. 14, 2022).
- [121] W. Wang, S. He, S. Guo, J. Yan, and J. Ding, “A combined experimental and simulation study on charging process of Erythritol-HTO direct-blending based energy storage system,” *Energy Convers Manag*, vol. 83, pp. 306–313, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.03.054.
- [122] O. Ellabban, H. Abu-Rub, and F. Blaabjerg, “Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39. Elsevier Ltd, pp. 748–764, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2014.07.113.
- [123] Marshall Brain, “Inside a lithium-ion battery pack and cell— how lithium-ion batteries work,” 2006. <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/lithium-ion-battery1.htm>. (accessed Dec. 14, 2022).
- [124] C. J. Rydh and B. A. Sandén, “Energy analysis of batteries in photovoltaic systems. Part II: Energy return factors and overall battery efficiencies,” *Energy Convers Manag*, vol. 46, no. 11–12, pp. 1980–2000, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.enconman.2004.10.004.
- [125] L. Szablowski, P. Krawczyk, K. Badyda, S. Karellas, E. Kakaras, and W. Bujalski, “Energy and exergy analysis of adiabatic compressed air energy storage system,” *Energy*, vol. 138, pp. 12–18, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.07.055.
- [126] C. J. Rydh, “Environmental assessment of vanadium redox and lead-acid batteries for stationary energy storage.”
- [127] K. L. Huang, X. gang Li, S. qin Liu, N. Tan, and L. quan Chen, “Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China,” *Renew Energy*, vol. 33, no. 2, pp. 186–192, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.renene.2007.05.025.
- [128] P. Li, “Energy Storage Is the Core of Renewable Energy Technologies,” *IEEE Nanotechnol Mag*, vol. 2, no. 4, pp. 13–18, 2008, doi: 10.1109/MNANO.2009.932032.
- [129] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. el Rhafiki, and Y. Zeraouli, “Energy storage: Applications and challenges,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, no. PART A, pp. 59–80, 2014. doi: 10.1016/j.solmat.2013.08.015.
- [130] M. Al-Zareer, I. Dincer, and M. A. Rosen, “A review of novel thermal management systems for batteries,” *International Journal of Energy Research*, vol. 42, no. 10. John Wiley and Sons Ltd, pp. 3182–3205, Aug. 01, 2018. doi: 10.1002/er.4095.
- [131] J.-C. Hadorn and G. Berney -Base, “IEA SOLAR HEATING AND COOLING PROGRAMME TASK 32: ADVANCED STORAGE CONCEPTS FOR SOLAR AND LOW ENERGY BUILDINGS Operating agent of IEA SHC Task 32 on behalf the Swiss Federal Office of Energy.”
- [132] Y. Kato *et al.*, “High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors,” *Nat Energy*, vol. 1, no. 4, Apr. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.30.
- [133] J. Schnell *et al.*, “All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production,” *J Power Sources*, vol. 382, pp. 160–175, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.062.

- [134] J. Cot-Gores, A. Castell, and L. F. Cabeza, "Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 7. pp. 5207–5224, Sep. 2012. doi: 10.1016/j.rser.2012.04.007.
- [135] X. Fan, R. R. Gaddam, N. A. Kumar, and X. S. Zhao, "A Hybrid Mg²⁺/Li⁺ Battery Based on Interlayer-Expanded MoS₂/Graphene Cathode," *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 19, Oct. 2017, doi: 10.1002/aenm.201700317.
- [136] H. Duan *et al.*, "Dendrite-Free Li-Metal Battery Enabled by a Thin Asymmetric Solid Electrolyte with Engineered Layers," *J Am Chem Soc*, vol. 140, no. 1, pp. 82–85, Jan. 2018, doi: 10.1021/jacs.7b10864.
- [137] D. Mohanty *et al.*, "Resolving the degradation pathways in high-voltage oxides for high-energy-density lithium-ion batteries; Alternation in chemistry, composition and crystal structures," *Nano Energy*, vol. 36, pp. 76–84, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.008.
- [138] Y. Lu *et al.*, "Pre-modified Li₃PS₄ based interphase for lithium anode towards high-performance Li-S battery," *Energy Storage Mater*, vol. 11, pp. 16–23, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.09.007.
- [139] "BU-205: Types of Lithium-ion." <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion> (accessed Dec. 14, 2022).
- [140] "Advantages & Limitations of the Lithium-Ion Battery—Battery University." https://batteryuniversity.com/learn/archive/is_lithium_ion_the_ideal_battery/ (accessed Dec. 15, 2022).
- [141] M. Esfahanian *et al.*, "Large Lithium Polymer Battery Modeling for the Simulation of Hybrid Electric Vehicles Using the Equivalent Circuit Method," 2013. [Online]. Available: www.iust.ac.ir
- [142] E. and C. E. 3 2015. 04. 29-05. 01 B. International Conference on Technological Advances in Electrical and TAECE 3 2015.04.29-05.01 Beirut, *2015 Third International Conference on Technological Advances in Electrical, Electronics and Computer Engineering (TAECE) April 29, 2015 - May 1, 2015, Beirut*.
- [143] "What Is Lipo Battery Pack Construction.," *Genstattu Blog*. <https://www.genstattu.com/blog/what-is-lipo-battery-pack-construction/> (accessed Dec. 15, 2022).
- [144] S. P. S. Badwal, S. S. Giddey, C. Munnings, A. I. Bhatt, and A. F. Hollenkamp, "Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies," *Frontiers in Chemistry*, vol. 2, no. SEP. Frontiers Media S. A, 2014. doi: 10.3389/fchem.2014.00079.
- [145] A. Calderón, C. Barreneche, C. Prieto, M. Segarra, and A. I. Fernández, "Concentrating Solar Power Technologies: A Bibliometric Study of Past, Present and Future Trends in Concentrating Solar Power Research," *Frontiers in Mechanical Engineering*, vol. 7. Frontiers Media S.A., Jun. 18, 2021. doi: 10.3389/fmech.2021.682592.
- [146] C. He *et al.*, "Flow batteries for microfluidic networks: Configuring an electroosmotic pump for nonterminal positions," *Anal Chem*, vol. 83, no. 7, pp. 2430–2433, Apr. 2011, doi: 10.1021/ac200156s.

- [147] P. Alotto, M. Guarnieri, and F. Moro, "Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 29. Elsevier Ltd, pp. 325–335, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2013.08.001.
- [148] H. Zhang, "Polysulfide-bromine flow batteries (PBBs) for medium- and large-scale energy storage," in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*, Elsevier, 2015, pp. 317–327. doi: 10.1016/B978-1-78242-013-2.00009-1.
- [149] W. Wang *et al.*, "A new hybrid redox flow battery with multiple redox couples," *J Power Sources*, vol. 216, pp. 99–103, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.032.
- [150] B. Li *et al.*, "Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery," *Nat Commun*, vol. 6, Feb. 2015, doi: 10.1038/ncomms7303.
- [151] F. C. Walsh *et al.*, "The development of Zn-Ce hybrid redox flow batteries for energy storage and their continuing challenges," *Chempluschem*, vol. 80, no. 2, pp. 288–311, 2015, doi: 10.1002/cplu.201402103.
- [152] J. M. Morán, M. A. Ortiz-Ortiz, L. M. Ruiz-Mesa, and J. M. Fuentes, "Number 6, 2010. C 2010 Wiley Periodicals," 2010.
- [153] J. Rubio-Garcia *et al.*, "Hydrogen/manganese hybrid redox flow battery," *JPhys Energy*, vol. 1, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.1088/2515-7655/aaee17.
- [154] O. Krishan and S. Suhag, "An updated review of energy storage systems: Classification and applications in distributed generation power systems incorporating renewable energy resources," *Int J Energy Res*, vol. 43, no. 12, pp. 6171–6210, Oct. 2019, doi: 10.1002/er.4285.
- [155] Z. Yang *et al.*, "Electrochemical energy storage for green grid," *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 5. pp. 3577–3613, May 11, 2011. doi: 10.1021/cr100290v.
- [156] S. Koochi-Kamali, V. v. Tyagi, N. A. Rahim, N. L. Panwar, and H. Mokhlis, "Emergence of energy storage technologies as the solution for reliable operation of smart power systems: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 25. pp. 135–165, 2013. doi: 10.1016/j.rser.2013.03.056.
- [157] P. Modiba, "ELECTROLYTES FOR REDOX FLOW BATTERY SYSTEMS," 2010.
- [158] E. Mena, R. López-Vizcaíno, M. Millán, P. Cañizares, J. Lobato, and M. A. Rodrigo, "Vanadium redox flow batteries for the storage of electricity produced in wind turbines," *Int J Energy Res*, vol. 42, no. 2, pp. 720–730, Feb. 2018, doi: 10.1002/er.3858.
- [159] Á. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, and F. P. Brito, "Vanadium redox flow batteries: A technology review," *International Journal of Energy Research*, vol. 39, no. 7. John Wiley and Sons Ltd, pp. 889–918, Jun. 10, 2015. doi: 10.1002/er.3260.
- [160] G. Kear, A. A. Shah, and F. C. Walsh, "Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: A review of technological, Financial and policy aspects," *Int J Energy Res*, vol. 36, no. 11, pp. 1105–1120, Sep. 2012, doi: 10.1002/er.1863.

- [161] X. Wei, B. Li, and W. Wang, "Porous polymeric composite separators for redox flow batteries," *Polymer Reviews*, vol. 55, no. 2. Bellwether Publishing, Ltd., pp. 247–272, Apr. 03, 2015. doi: 10.1080/15583724.2015.1011276.
- [162] J. Li, X. Yuan, S. Liu, Z. He, Z. Zhou, and A. Li, "A Low-Cost and High-Performance Sulfonated Polyimide Proton-Conductive Membrane for Vanadium Redox Flow/Static Batteries," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 38, pp. 32643–32651, Sep. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b07437.
- [163] H. Zhang, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, and J. Zhang, "Nanofiltration (NF) membranes: The next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)?," *Energy Environ Sci*, vol. 4, no. 5, pp. 1676–1679, May 2011, doi: 10.1039/c1ee01117k.
- [164] Z. Qi and G. M. Koenig, "Review Article: Flow battery systems with solid electroactive materials," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 35, no. 4, p. 040801, Jul. 2017, doi: 10.1116/1.4983210.
- [165] M. Wu, T. Zhao, R. Zhang, H. Jiang, and L. Wei, "A Zinc–Bromine Flow Battery with Improved Design of Cell Structure and Electrodes," *Energy Technology*, vol. 6, no. 2, pp. 333–339, Feb. 2018, doi: 10.1002/ente.201700481.
- [166] S. Suresh, T. Kesavan, Y. Munaiah, I. Arulraj, S. Dheenadayalan, and P. Ragupathy, "Zinc-bromine hybrid flow battery: Effect of zinc utilization and performance characteristics," *RSC Adv*, vol. 4, no. 71, pp. 37947–37953, 2014, doi: 10.1039/c4ra05946h.
- [167] P. Lex and B. Jonshagen, "Special Feature: Electrical energy storage."
- [168] Vorrath S., "Australian gel-based battery technology attracts major UK finance _ RenewEconomy.," *Goodwe storage series.*, 2016. <https://reneweconomy.com.au/australian-gel-based-batterytechnology-attracts-major-uk-finance-73407/>. (accessed Jan. 13, 2022).
- [169] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, and F. C. Walsh, "Redox flow cells for energy conversion," *Journal of Power Sources*, vol. 160, no. 1. pp. 716–732, Sep. 29, 2006. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.095.
- [170] A. S. Subburaj, P. Kondur, S. B. Bayne, M. G. Giesselmann, and M. A. Herral, "Analysis and review of grid connected battery in wind applications," in *IEEE Green Technologies Conference*, IEEE Computer Society, 2014, pp. 1–6. doi: 10.1109/GREENTECH.2014.14.
- [171] Electrosynthesis, "Watts New," Lancaster, NY, Dec. 2015.
- [172] "Cancellation of Regenesys Energy Storage for TVA's Buffalo Mountain Wind Power Plant." <http://www.mensetmanus.net/windpower/no-green-giant.shtml>. (accessed Feb. 03, 2023).
- [173] S. Ali Shah *et al.*, "Growth of MoS₂ nanosheets on M@N-doped carbon particles (M = Co, Fe or CoFe Alloy) as an efficient electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132126.
- [174] R. Shakil *et al.*, "Development of a Novel Bio-based Redox Electrolyte using Pivalic Acid and Ascorbic Acid for the Activated Carbon-based Supercapacitor Fabrication," *Asian J Org Chem*, vol. 10, no. 8, pp. 2220–2230, Aug. 2021, doi: 10.1002/ajoc.202100314.

- [175] A. K. Mohamedkhair *et al.*, “Effect of an activating agent on the physicochemical properties and supercapacitor performance of naturally nitrogen-enriched carbon derived from *Albizia procera* leaves,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 7, pp. 6161–6173, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.05.017.
- [176] S. Huang, X. Zhu, S. Sarkar, and Y. Zhao, “Challenges and opportunities for supercapacitors,” *APL Mater*, vol. 7, no. 10, Oct. 2019, doi: 10.1063/1.5116146.
- [177] M. Yaseen *et al.*, “Preparation, functionalization, modification, and applications of nanostructured gold: A critical review,” *Energies*, vol. 14, no. 5. MDPI AG, Mar. 01, 2021. doi: 10.3390/en14051278.
- [178] F. Ju, Q. Zhang, W. Deng, and J. Li, “REVIEW OF STRUCTURES AND CONTROL OF BATTERY SUPERCAPACITOR HYBRID ENERGY STORAGE SYSTEM FOR ELECTRIC VEHICLES.”
- [179] Q. Wang, J. Yan, and Z. Fan, “Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: Design, progress, challenges and opportunities,” *Energy and Environmental Science*, vol. 9, no. 3. Royal Society of Chemistry, pp. 729–762, Mar. 01, 2016. doi: 10.1039/c5ee03109e.
- [180] A. Eftekhari and B. Fang, “Electrochemical hydrogen storage: Opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40. Elsevier Ltd, pp. 25143–25165, Oct. 05, 2017. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.103.
- [181] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, “Review on supercapacitors: Technologies and materials,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58. Elsevier Ltd, pp. 1189–1206, May 01, 2016. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [182] J. Liu *et al.*, “Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design,” *Advanced Science*, vol. 5, no. 1. Wiley-VCH Verlag, Jan. 01, 2018. doi: 10.1002/advs.201700322.
- [183] A. Burke, “Ultracapacitors: why, how, and where is the technology,” 2000. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/jpowsour
- [184] C. Abbey and G. Joos, “Supercapacitor energy storage for wind energy applications,” *IEEE Trans Ind Appl*, vol. 43, no. 3, pp. 769–776, May 2007, doi: 10.1109/TIA.2007.895768.
- [185] A. Zeng, Q. Xu, M. Ding, K. Yukita, and K. Ichiyanagi, “A classification control strategy for energy storage system in microgrid,” *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 10, no. 4, pp. 396–403, Jul. 2015, doi: 10.1002/tee.22099.
- [186] M. E. Amiryar and K. R. Pullen, “A review of flywheel energy storage system technologies and their applications,” *Applied Sciences*, vol. 7, no. 3. Balkan Society of Geometers, 2017. doi: 10.3390/app7030286.
- [187] M. E. Şahin and F. Blaabjerg, “A hybrid PV-battery/supercapacitor system and a basic active power control proposal in MATLAB/simulink,” *Electronics (Switzerland)*, vol. 9, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/electronics9010129.
- [188] D. v Ragone, “Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles,” 2018.
- [189] A. Riaz, M. R. Sarker, M. H. M. Saad, and R. Mohamed, “Review on comparison of different energy storage technologies used in micro-energy harvesting, wsns, low-cost microelectronic devices:

- Challenges and recommendations,” *Sensors*, vol. 21, no. 15. MDPI AG, Aug. 01, 2021. doi: 10.3390/s21155041.
- [190] European Power Electronics and Drives Association, Politechnika Poznańska, International Power Electronics and Motion Control Conference 13 2008.09.01-03 Poznań, and EPE-PEMC 13 2008.09.01-03 Poznań, *13th International Power Electronics and Motion Control Conference, 2008 EPE-PEMC 2008 ; 1-3 Sept. 2008, [Poznań, Poland ; proceedings]*.
- [191] M. E. Glavin and W. G. Hurley, “Optimisation of a photovoltaic battery ultracapacitor hybrid energy storage system,” *Solar Energy*, vol. 86, no. 10, pp. 3009–3020, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.solener.2012.07.005.
- [192] “B----164----10.1023@A@1020220425954”.
- [193] D. Torregrossa, K. E. Toghill, V. Amstutz, H. H. Girault, and M. Paolone, “Macroscopic indicators of fault diagnosis and ageing in electrochemical double layer capacitors,” *Journal of Energy Storage*, vol. 2. Elsevier Ltd, pp. 8–24, 2015. doi: 10.1016/j.est.2015.05.001.
- [194] A. S. Lemine, M. M. Zagho, T. M. Altahtamouni, and N. Bensalah, “Graphene a promising electrode material for supercapacitors—A review,” *International Journal of Energy Research*, vol. 42, no. 14. John Wiley and Sons Ltd, pp. 4284–4300, Nov. 01, 2018. doi: 10.1002/er.4170.
- [195] P. Leung, X. Li, C. Ponce De León, L. Berlouis, C. T. J. Low, and F. C. Walsh, “Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage,” *RSC Adv*, vol. 2, no. 27, pp. 10125–10156, Nov. 2012, doi: 10.1039/c2ra21342g.
- [196] N. H. N. Azman, M. S. Mamat @ Mat Nazir, L. H. Ngee, and Y. Sulaiman, “Graphene-based ternary composites for supercapacitors,” *International Journal of Energy Research*, vol. 42, no. 6. John Wiley and Sons Ltd, pp. 2104–2116, May 01, 2018. doi: 10.1002/er.4001.
- [197] Y. Zeng, J. Hu, W. Ye, W. Zhao, G. Zhou, and Y. Guo, “Investigation of lead dendrite growth in the formation of valve-regulated lead-acid batteries for electric bicycle applications,” *J Power Sources*, vol. 286, pp. 182–192, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.139.
- [198] J. Sun, M. Xu, Y. Ying, and F. C. Lee, “High Power Density, High Efficiency System Two-stage Power Architecture for Laptop Computers.”
- [199] M. Ergin Şahin, F. Blaabjerg, and A. Sangwongwanich, “A review on supercapacitor materials and developments,” *Turk. J. Mater*, vol. 5, no. 2, pp. 10–24, 2020, [Online]. Available: <http://www.sloi.org/sloi-name-of-this-article>
- [200] E. Frackowiak and F. Beguin, “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors,” 2001.
- [201] A. M. Namişnyk and J. G. Zhu, “A SURVEY OF ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITOR TECHNOLOGY.”
- [202] V. S. Marin Halper James C Ellenbogen, “Supercapacitors: A Brief Overview MITRE MITRE MITRE MITRE,” 2006. [Online]. Available: <http://www.mitre.org/tech/nanotech>
- [203] U. Fischer, R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, and J. Fricke, “Carbon Aerogels as Electrode Material in Supercapacitors,” Kluwer Academic Publishers, 1997.

- [204] V. Presser, M. Heon, and Y. Gogotsi, "Carbide-derived carbons - from porous networks to nanotubes and graphene," *Adv Funct Mater*, vol. 21, no. 5, pp. 810–833, Mar. 2011, doi: 10.1002/adfm.201002094.
- [205] Y. Korenblit *et al.*, "High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1337–1344, Mar. 2010, doi: 10.1021/nn901825y.
- [206] J. J. Yoo *et al.*, "Ultrathin planar graphene supercapacitors," *Nano Lett*, vol. 11, no. 4, pp. 1423–1427, Apr. 2011, doi: 10.1021/nl200225j.
- [207] T. Palaniselvam and J. B. Baek, "Graphene based 2D-materials for supercapacitors," *2D Materials*, vol. 2, no. 3. IOP Publishing Ltd, Jul. 15, 2015. doi: 10.1088/2053-1583/2/3/032002.
- [208] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner, "Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors," *Science (1979)*, vol. 335, no. 6074, pp. 1326–1330, Mar. 2012, doi: 10.1126/science.1216744.
- [209] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams, "Atomic structure of graphene on SiO₂," *Nano Lett*, vol. 7, no. 6, pp. 1643–1648, Jun. 2007, doi: 10.1021/nl070613a.
- [210] H. A. Zakaryan, A. G. Kvashnin, and A. R. Oganov, "Stable reconstruction of the (110) surface and its role in pseudocapacitance of rutile-like RuO₂," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-10331-z.
- [211] D. Sheberla, J. C. Bachman, J. S. Elias, C. J. Sun, Y. Shao-Horn, and M. Dincă, "Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance," *Nat Mater*, vol. 16, no. 2, pp. 220–224, Feb. 2017, doi: 10.1038/nmat4766.
- [212] T. Zhai *et al.*, "Phosphate Ion Functionalized Co₃O₄ Ultrathin Nanosheets with Greatly Improved Surface Reactivity for High Performance Pseudocapacitors," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 7, Feb. 2017, doi: 10.1002/adma.201604167.
- [213] A. Burke, "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors," *Electrochim Acta*, vol. 53, no. 3 SPEC. ISS., pp. 1083–1091, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.011.
- [214] "The Electrochemical Society Interface FEATURED ARTICLES."
- [215] Krunal AS., "Supercapacitors: Fundamentals and Applications," *Electronicsforu.com*, 2018.
- [216] E. G. Yanes, S. R. Gratz, and A. M. Stalcup, "Tetraethylammonium tetrafluoroborate: A novel electrolyte with a unique role in the capillary electrophoretic separation of polyphenols found in grape seed extracts," *Analyst*, vol. 125, no. 11, pp. 1919–1923, 2000, doi: 10.1039/b004530f.
- [217] M. Salanne, "Ionic Liquids for Supercapacitor Applications," *Topics in Current Chemistry*, vol. 375, no. 3. Springer Verlag, Jun. 01, 2017. doi: 10.1007/s41061-017-0150-7.
- [218] H. C. Wu *et al.*, "High-performance carbon-based supercapacitors using Al current-collector with conformal carbon coating," *Mater Chem Phys*, vol. 117, no. 1, pp. 294–300, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.06.001.

- [219] U. Manandhar *et al.*, “Energy management and control for grid connected hybrid energy storage system under different operating modes,” *IEEE Trans Smart Grid*, vol. 10, no. 2, pp. 1626–1636, Mar. 2019, doi: 10.1109/TSG.2017.2773643.
- [220] H. Zhang and C. Sun, “Cost-effective iron-based aqueous redox flow batteries for large-scale energy storage application: A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 493. Elsevier B.V., May 01, 2021. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229445.
- [221] M. Khalid, “A review on the selected applications of battery-supercapacitor hybrid energy storage systems for microgrids,” *Energies*, vol. 12, no. 23. MDPI AG, 2019. doi: 10.3390/en12234559.
- [222] W. Jing, C. H. Lai, S. H. W. Wong, and M. L. D. Wong, “Title of Paper: Battery-Supercapacitor Hybrid Energy Storage System in Standalone DC Microgrids: A Review Response to Associate Editor’s Comments IET Review Copy Only IET Renewable Power Generation,” 2016.
- [223] N. Kularatna, “Unique new design options when capacitance jump from micro-farads to farads with a low equivalent series resistance,” *IEEE Power Electronics Magazine*, vol. 3, no. 1, pp. 45–59, Mar. 2016, doi: 10.1109/MPEL.2015.2510442.
- [224] “48V Ultra-Capacitor Module ,” *Maxwell Technologies*.
<https://eu.mouser.com/new/maxwell/Maxwell-48Vultracapacitor/> (accessed Feb. 22, 2023).
- [225] Maxwell. Datasheet, “2.7V 650–3000F ultracapacitor cells.”
- [226] O. Bohlen, J. Kowal, and D. U. Sauer, “Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors. Part I. Experimental study and ageing model,” *J Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 468–475, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.021.
- [227] H. Gualous *et al.*, “Supercapacitor ageing at constant temperature and constant voltage and thermal shock,” in *Microelectronics Reliability*, Sep. 2010, pp. 1783–1788. doi: 10.1016/j.microrel.2010.07.144.
- [228] H. Gualous, R. Gallay, M. al Sakka, A. Oukaour, B. Tala-Ighil, and B. Boudart, “Calendar and cycling ageing of activated carbon supercapacitor for automotive application,” *Microelectronics Reliability*, vol. 52, no. 9–10, pp. 2477–2481, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.microrel.2012.06.099.
- [229] A. B. Temsamani, S. Kauffmann, S. Helsen, T. Gaens, and V. Driesen, “Physics-of-Failure (PoF) methodology for qualification and lifetime assessment of supercapacitors for industrial applications,” *Microelectronics Reliability*, vol. 88–90, pp. 54–60, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.06.084.
- [230] Natrella M., *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*. 2010. Accessed: Feb. 23, 2023. [Online]. Available: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>
- [231] S. Liu, L. Wei, and H. Wang, “SUPERCAPACITOR LIFETIME MODELING AND RELIABILITY-ORIENTED SYSTEM DESIGN IN ENERGY STORAGE APPLICATION,” 2019.
- [232] G. Alcicek, H. Gualous, P. Venet, R. Gallay, and A. Miraoui, “Experimental study of temperature effect on ultracapacitor ageing.”
- [233] D. B. Murray and J. G. Hayes, “Cycle testing of supercapacitors for long-life robust applications,” *IEEE Trans Power Electron*, vol. 30, no. 5, pp. 2505–2516, May 2015, doi: 10.1109/TPEL.2014.2373368.

- [234] N. Williard, D. Baek, J. W. Park, B. O. Choi, M. Osterman, and M. Pecht, "A life model for supercapacitors," *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 15, no. 4, pp. 519–528, Dec. 2015, doi: 10.1109/TDMR.2015.2479466.
- [235] M. Uno and K. Tanaka, "Accelerated charge-discharge cycling test and cycle life prediction model for supercapacitors in alternative battery applications," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 59, no. 12, pp. 4704–4712, 2012, doi: 10.1109/TIE.2011.2182018.
- [236] D. Linzen, S. Buller, E. Karden, and R. W. de Doncker, "Analysis and evaluation of charge-balancing circuits on performance, reliability, and lifetime of supercapacitor systems," *IEEE Trans Ind Appl*, vol. 41, no. 5, pp. 1135–1141, Sep. 2005, doi: 10.1109/TIA.2005.853375.
- [237] T. Kovaltchouk, B. Multon, H. ben Ahmed, J. Aubry, and P. Venet, "Enhanced Aging Model for Supercapacitors Taking into Account Power Cycling: Application to the Sizing of an Energy Storage System in a Direct Wave Energy Converter," *IEEE Trans Ind Appl*, vol. 51, no. 3, pp. 2405–2414, May 2015, doi: 10.1109/TIA.2014.2369817.
- [238] A. el Mejdoubi, A. Oukaour, H. Chaoui, H. Gualous, J. Sabor, and Y. Slamani, "Prediction Aging Model for Supercapacitor's Calendar Life in Vehicular Applications," *IEEE Trans Veh Technol*, vol. 65, no. 6, pp. 4253–4263, Jun. 2016, doi: 10.1109/TVT.2016.2539681.
- [239] P. Kreczanik *et al.*, "Study of Supercapacitor Ageing and Lifetime Estimation According to Voltage, Temperature and RMS Current", doi: 10.1109/TIE.2013.2293695i.
- [240] Institute of Electrical and Electronics Engineers., *International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices : summary proceedings, volumes I, II, III, and IV.*
- [241] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, and N. Wu, "Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review," *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 72–88, Jan. 2013, doi: 10.1039/c2nr32040a.
- [242] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101. Elsevier Ltd, pp. 123–145, Mar. 01, 2019. doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- [243] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101. Elsevier Ltd, pp. 123–145, Mar. 01, 2019. doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- [244] Y. Shao *et al.*, "Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors," *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 18. American Chemical Society, pp. 9233–9280, Sep. 26, 2018. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00252.
- [245] X. Li and B. Wei, "Supercapacitors based on nanostructured carbon," *Nano Energy*, vol. 2, no. 2. pp. 159–173, Mar. 2013. doi: 10.1016/j.nanoen.2012.09.008.
- [246] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, and J. Liu, "Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects," *Advanced Science*, vol. 4, no. 7. Wiley-VCH Verlag, Jul. 01, 2017. doi: 10.1002/advs.201600539.

- [247] F. Wang *et al.*, “Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs,” *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 22. Royal Society of Chemistry, pp. 6816–6854, Nov. 21, 2017. doi: 10.1039/c7cs00205j.
- [248] Poonam, K. Sharma, A. Arora, and S. K. Tripathi, “Review of supercapacitors: Materials and devices,” *Journal of Energy Storage*, vol. 21. Elsevier Ltd, pp. 801–825, Feb. 01, 2019. doi: 10.1016/j.est.2019.01.010.
- [249] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner, and M. F. Mousavi, “Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond,” *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1272–1341, Mar. 07, 2019. doi: 10.1039/c8cs00581h.
- [250] M. Z. Iqbal, M. M. Faisal, and S. R. Ali, “Integration of supercapacitors and batteries towards high-performance hybrid energy storage devices,” *International Journal of Energy Research*, vol. 45, no. 2. John Wiley and Sons Ltd, pp. 1449–1479, Feb. 01, 2021. doi: 10.1002/er.5954.
- [251] K. K and X. Chu, “Electrochemical capacitors,” in *The Electrochemical Society Proceedings Series*, 1995, p. 171.
- [252] H. Marsh, *Introduction to carbon science*. United States, 1989.
- [253] S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, and S. M. Oh, “Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon,” 2000.
- [254] Y. Tan, Y. Liu, L. Kong, L. Kang, and F. Ran, “Supercapacitor electrode of nano-Co₃O₄ decorated with gold nanoparticles via in-situ reduction method,” *J Power Sources*, vol. 363, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.054.
- [255] A. Jänes, H. Kurig, and E. Lust, “Characterisation of activated nanoporous carbon for supercapacitor electrode materials,” *Carbon N Y*, vol. 45, no. 6, pp. 1226–1233, May 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.01.024.
- [256] M. Vangari, T. Pryor, and L. Jiang, “Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods,” *Journal of Energy Engineering*, vol. 139, no. 2, pp. 72–79, Jun. 2013, doi: 10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000102.
- [257] “D----60----chen2017”.
- [258] M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, “Simple Capacitors to Supercapacitors-An Overview,” 2008. [Online]. Available: www.electrochemsci.org
- [259] P. E. Lokhande, U. S. Chavan, and A. Pandey, “Materials and Fabrication Methods for Electrochemical Supercapacitors: Overview,” *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 3, no. 1. Springer Science and Business Media B.V., pp. 155–186, Mar. 01, 2020. doi: 10.1007/s41918-019-00057-z.
- [260] M. J. Sparnaay, *The electrical double layer*, 1st ed. New York: Pergamon Press, 1972.
- [261] “H----40----simon2008”.

- [262] X. Chen, R. Paul, and L. Dai, "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage," *National Science Review*, vol. 4, no. 3. Oxford University Press, pp. 453–489, May 01, 2017. doi: 10.1093/nsr/nwx009.
- [263] N. R. Chodankar *et al.*, "True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors," *Small*, vol. 16, no. 37. Wiley-VCH Verlag, Sep. 01, 2020. doi: 10.1002/smll.202002806.
- [264] R. L. Spyker, I. R. M Nelms, and S. Member, "Classical Equivalent Circuit Parameters for a Double-Layer Capacitor."
- [265] P. Sharma and T. S. Bhatti, "A review on electrochemical double-layer capacitors," *Energy Convers Manag*, vol. 51, no. 12, pp. 2901–2912, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031.
- [266] D. W. Gao, "Basic Concepts and Control Architecture of Microgrids," in *Energy Storage for Sustainable Microgrid*, Elsevier, 2015, pp. 1–34. doi: 10.1016/b978-0-12-803374-6.00001-9.
- [267] B. E. Conway, "Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage," 1991.
- [268] X. Chen, R. Paul, and L. Dai, "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage," *National Science Review*, vol. 4, no. 3. Oxford University Press, pp. 453–489, May 01, 2017. doi: 10.1093/nsr/nwx009.
- [269] B. E. Conway, V. Birss', and J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," 1997.
- [270] B. E. Conway, "Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage," 1991.
- [271] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy and Environmental Science*, vol. 7, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1597–1614, 2014. doi: 10.1039/c3ee44164d.
- [272] Z. Wu, Y. Zhu, and X. Ji, "NiCo₂O₄-based materials for electrochemical supercapacitors," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 36, pp. 14759–14772, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4ta02390k.
- [273] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, and J. M. D'Arcy, "Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 17. American Chemical Society, pp. 5989–5998, Sep. 13, 2016. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01762.
- [274] Y. M. Volfkovich, A. A. Mikhailin, D. A. Bograchev, V. E. Sosenkin, and V. S. Bagotsky, "7 Studies of Supercapacitor Carbon Electrodes with High Pseudocapacitance." [Online]. Available: www.intechopen.com
- [275] R. S. Kate, S. A. Khalate, and R. J. Deokate, "Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 734. Elsevier Ltd, pp. 89–111, Feb. 15, 2018. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.262.
- [276] Y. Zhang *et al.*, "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 11. pp. 4889–4899, Jun. 2009. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.005.

- [277] M. Z. Iqbal and U. Aziz, "Supercapattery: Merging of battery-supercapacitor electrodes for hybrid energy storage devices," *Journal of Energy Storage*, vol. 46. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2022. doi: 10.1016/j.est.2021.103823.
- [278] M. D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-Based ultracapacitors," *Nano Lett*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, Oct. 2008, doi: 10.1021/nl802558y.
- [279] K. Machida, S. Suematsu, S. Ishimoto, and K. Tamamitsu, "High-Voltage Asymmetric Electrochemical Capacitor Based on Polyfluorene Nanocomposite and Activated Carbon," *J Electrochem Soc*, vol. 155, no. 12, p. A970, 2008, doi: 10.1149/1.2994627.
- [280] P. Gómez-Romero, O. Ayyad, J. Suárez-Guevara, and D. Muñoz-Rojas, "Hybrid organic-inorganic materials: From child's play to energy applications," in *Journal of Solid State Electrochemistry*, Nov. 2010, pp. 1939–1945. doi: 10.1007/s10008-010-1076-y.
- [281] G. Zhu *et al.*, "High-performance Li-ion capacitor based on black-TiO₂-x/graphene aerogel anode and biomass-derived microporous carbon cathode," *Nano Res*, vol. 12, no. 7, pp. 1713–1719, Jul. 2019, doi: 10.1007/s12274-019-2427-3.
- [282] D. Cericola and R. Kötz, "Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits," *Electrochimica Acta*, vol. 72. pp. 1–17, Jun. 30, 2012. doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.151.
- [283] S. Goriparti, E. Miele, F. de Angelis, E. di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, "Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 257. Elsevier B.V., pp. 421–443, Jul. 01, 2014. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
- [284] H. Wang, C. Zhu, D. Chao, Q. Yan, and H. J. Fan, "Nonaqueous Hybrid Lithium-Ion and Sodium-Ion Capacitors," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 46. Wiley-VCH Verlag, Dec. 13, 2017. doi: 10.1002/adma.201702093.
- [285] J. M. Gonçalves, M. I. da Silva, H. E. Toma, L. Angnes, P. R. Martins, and K. Araki, "Trimetallic oxides/hydroxides as hybrid supercapacitor electrode materials: a review," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 21. Royal Society of Chemistry, pp. 10534–10570, Jun. 07, 2020. doi: 10.1039/d0ta02939d.
- [286] W. Sun, Y. Zhang, Z. Yang, and F. Yang, "High-performance activated carbons for electrochemical double layer capacitors: Effects of morphology and porous structures," *Int J Energy Res*, vol. 44, no. 3, pp. 1930–1950, Mar. 2020, doi: 10.1002/er.5047.
- [287] T. Eguchi, D. Tashima, M. Fukuma, and S. Kumagai, "Activated carbon derived from Japanese distilled liquor waste: Application as the electrode active material of electric double-layer capacitors," *J Clean Prod*, vol. 259, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120822.
- [288] Y. Ding *et al.*, "A novel approach for preparing in-situ nitrogen doped carbon via pyrolysis of bean pulp for supercapacitors," *Energy*, vol. 216, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119227.
- [289] J. Cheng, S. C. Hu, G. T. Sun, K. Kang, M. Q. Zhu, and Z. C. Geng, "Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application," *Energy*, vol. 215, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119144.

- [290] Y. Chen *et al.*, “In-situ fabricating MnO₂ and its derived FeOOH nanostructures on mesoporous carbon towards high-performance asymmetric supercapacitor,” *Appl Surf Sci*, vol. 503, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144123.
- [291] G. P. Ojha *et al.*, “Three-dimensionally assembled manganese oxide ultrathin nanowires: Prospective electrode material for asymmetric supercapacitors,” *Energy*, vol. 188, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.116066.
- [292] G. Dhakal, D. Mohapatra, T. L. Tamang, M. Lee, Y. R. Lee, and J. J. Shim, “Redox-additive electrolyte-driven enhancement of the electrochemical energy storage performance of asymmetric Co₃O₄//carbon nano-onions supercapacitors,” *Energy*, vol. 218, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119436.
- [293] Y. Jiao, H. Zhang, H. Zhang, A. Liu, Y. Liu, and S. Zhang, “Highly bonded T-Nb₂O₅/rGO nanohybrids for 4 V quasi-solid state asymmetric supercapacitors with improved electrochemical performance,” *Nano Res*, vol. 11, no. 9, pp. 4673–4685, Sep. 2018, doi: 10.1007/s12274-018-2049-1.
- [294] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte,” *J Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 643–651, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.101.
- [295] Y. S. Yun, S. Y. Cho, H. Kim, H. J. Jin, and K. Kang, “Ultra-Thin Hollow Carbon Nanospheres for Pseudocapacitive Sodium-Ion Storage,” *ChemElectroChem*, vol. 2, no. 3, pp. 359–365, Mar. 2015, doi: 10.1002/celec.201402359.
- [296] S. H. Lee and J. M. Kim, “Punched H₂Ti₂O₇ anode and activated carbon cathode for high energy/high power hybrid supercapacitors,” *Energy*, vol. 150, pp. 816–821, May 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.03.038.
- [297] M. Liu *et al.*, “Introducing oxygen vacancies for improving the electrochemical performance of Co₉S₈@NiCo-LDH nanotube arrays in flexible all-solid battery-capacitor hybrid supercapacitors,” *Energy*, vol. 238, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2021.121767.
- [298] W. Münchgesang, P. Meisner, and G. Yushin, “Supercapacitors specialities - Technology review,” in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., 2014, pp. 196–203. doi: 10.1063/1.4878488.
- [299] G. Ren, G. Ma, and N. Cong, “Review of electrical energy storage system for vehicular applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, Elsevier Ltd, pp. 225–236, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2014.08.003.
- [300] S. Parveen, Kavyashree, S. K. Sharma, and S. N. Pandey, “High performance solid state symmetric supercapacitor based on reindeer moss-like structured Al(OH)₃/MnO₂/FeOOH composite electrode for energy storage applications,” *Energy*, vol. 224, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120137.
- [301] A. B. John R. Miller, “Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications,” *Electrochem Soc Interface*, 2008.
- [302] M. Reina *et al.*, “Boosting Electric Double Layer Capacitance in Laser-Induced Graphene-Based Supercapacitors,” *Adv Sustain Syst*, vol. 6, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.1002/adsu.202100228.

- [303] Y. Feng, H. Zhang, W. Li, L. Fang, and Y. Wang, "Targeted synthesis of novel hierarchical sandwiched NiO/C arrays as high-efficiency lithium ion batteries anode," *J Power Sources*, vol. 301, pp. 78–86, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.101.
- [304] S. Faraji and F. N. Ani, "The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating - A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42. Elsevier Ltd, pp. 823–834, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2014.10.068.
- [305] M. Mirzaeiian *et al.*, "Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, pp. 25565–25587, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.241.
- [306] J. Zhang, X. Liu, J. Wang, J. Shi, and Z. Shi, "Different types of pre-lithiated hard carbon as negative electrode material for lithium-ion capacitors," *Electrochim Acta*, vol. 187, pp. 134–142, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.11.055.
- [307] M. Soltani and S. H. Beheshti, "A comprehensive review of lithium ion capacitor: development, modelling, thermal management and applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 34. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2021. doi: 10.1016/j.est.2020.102019.
- [308] H. Shang, Z. Zuo, L. Yu, F. Wang, F. He, and Y. Li, "Low-Temperature Growth of All-Carbon Graphdiyne on a Silicon Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 27, Jul. 2018, doi: 10.1002/adma.201801459.
- [309] S. M. Benoy, S. Singh, M. Pandey, and B. Manoj, "Characterization of nanocarbon based electrode material derived from anthracite coal," *Mater Res Express*, vol. 6, no. 12, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab619d.
- [310] P. Jezowski, O. Crosnier, E. Deunf, P. Poizot, F. Béguin, and T. Brousse, "Safe and recyclable lithium-ion capacitors using sacrificial organic lithium salt," *Nat Mater*, vol. 17, no. 2, pp. 167–173, Feb. 2018, doi: 10.1038/NMAT5029.
- [311] A. Jagadale, X. Zhou, R. Xiong, D. P. Dubal, J. Xu, and S. Yang, "Lithium ion capacitors (LICs): Development of the materials," *Energy Storage Materials*, vol. 19. Elsevier B.V., pp. 314–329, May 01, 2019. doi: 10.1016/j.ensm.2019.02.031.
- [312] P. Wang *et al.*, "Porous carbon for high-energy density symmetrical supercapacitor and lithium-ion hybrid electrochemical capacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.122020.
- [313] B. K. G. V. T. W.-S. Y. and Y.-S. L. Ranjith Thangavel, "Emerging Materials for Sodium-Ion Hybrid Capacitors: A Brief Review," *ACS Appl. Energy Mater.*, pp. 13376–13394, Nov. 2021.
- [314] J. Tang *et al.*, "MXene derived TiS₂ nanosheets for high-rate and long-life sodium-ion capacitors," *Energy Storage Mater*, vol. 26, pp. 550–559, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2019.11.028.
- [315] B. Wang *et al.*, "Advanced Carbon Materials for Sodium-Ion Capacitors," *Batteries and Supercaps*, vol. 4, no. 4. John Wiley and Sons Inc, pp. 538–553, Apr. 01, 2021. doi: 10.1002/batt.202000291.
- [316] Y. Wu *et al.*, "Recent advances in potassium-ion hybrid capacitors: Electrode materials, storage mechanisms and performance evaluation," *Energy Storage Materials*, vol. 41. Elsevier B.V., pp. 108–132, Oct. 01, 2021. doi: 10.1016/j.ensm.2021.05.045.

- [317] S. Zhao *et al.*, “K₂Ti₂O₅@C Microspheres with Enhanced K⁺ Intercalation Pseudocapacitance Ensuring Fast Potassium Storage and Long-Term Cycling Stability,” *Small*, vol. 16, no. 4, Jan. 2020, doi: 10.1002/smll.201906131.
- [318] Z. Chen, V. Augustyn, X. Jia, Q. Xiao, B. Dunn, and Y. Lu, “High-performance sodium-ion pseudocapacitors based on hierarchically porous nanowire composites,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 4319–4327, May 2012, doi: 10.1021/nn300920e.
- [319] M. B. K. B. H. J. W. C. Y. G. E. C. K. C. R. Dennison, “Power Sources,” vol. 24, pp. 489-496., 2014.
- [320] I. Gyuk, “Supercapacitors for Electric Storage—Scope and Projects,” in *Proc. Advanced Capacitor World Summit 2004*, Washington, 2004.
- [321] T. Furukawa, “Energy Storage System Multiple Applications and the Cell Reliability/Safety Issues,” in *Proc. Advanced Capacitor World Summit 2006*, San Diego, CA, 2006.
- [322] A. A. Akhil *et al.*, “DOE/EPRI Electricity Storage Handbook in Collaboration with NRECA,” 2015. [Online]. Available: www.sandia.gov/ess.
- [323] J. Eyer and G. Corey, “SANDIA REPORT Energy Storage for the Electricity Grid: Benefits and Market Potential Assessment Guide A Study for the DOE Energy Storage Systems Program.” [Online]. Available: <http://www.nts.gov/help/ordermethods.asp?loc=7-4-0#online>
- [324] S. Teleke, M. E. Baran, S. Bhattacharya, and A. Q. Huang, “Rule-based control of battery energy storage for dispatching intermittent renewable sources,” *IEEE Trans Sustain Energy*, vol. 1, no. 3, pp. 117–124, Oct. 2010, doi: 10.1109/TSTE.2010.2061880.
- [325] M. A. Abdullah, K. M. Muttaqi, D. Sutanto, and A. P. Agalgaonkar, “An Effective Power Dispatch Control Strategy to Improve Generation Schedulability and Supply Reliability of a Wind Farm Using a Battery Energy Storage System,” *IEEE Trans Sustain Energy*, vol. 6, no. 3, pp. 1093–1102, Jul. 2015, doi: 10.1109/TSTE.2014.2350980.
- [326] X. Li, D. Hui, and X. Lai, “Battery energy storage station (BESS)-based smoothing control of photovoltaic (PV) and wind power generation fluctuations,” *IEEE Trans Sustain Energy*, vol. 4, no. 2, pp. 464–473, 2013, doi: 10.1109/TSTE.2013.2247428.
- [327] E. (Ebad) Banissi, *Information Visualisation : visualisation, biomedical visualization, visualisation on built and rural environments & geometric modelling and imaging : 16-18 July 2014, Paris, France*.
- [328] J. C. Koj *et al.*, “Life cycle assessment of primary control provision by battery storage systems and fossil power plants,” in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 69–78. doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.563.
- [329] J. C. Koj *et al.*, “Life cycle assessment of primary control provision by battery storage systems and fossil power plants,” in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 69–78. doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.563.
- [330] S. Chen, T. Zhang, H. B. Gooi, R. D. Masiello, and W. Katzenstein, “Penetration rate and effectiveness studies of aggregated BESS for frequency regulation,” *IEEE Trans Smart Grid*, vol. 7, no. 1, pp. 167–177, Jan. 2016, doi: 10.1109/TSG.2015.2426017.

- [331] T. Yunusov, D. Frame, W. Holderbaum, and B. Potter, "The impact of location and type on the performance of low-voltage network connected battery energy storage systems," *Appl Energy*, vol. 165, pp. 202–213, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.12.045.
- [332] Y. Wen, C. Guo, H. Pandžić, and D. S. Kirschen, "Enhanced security-constrained unit commitment with emerging utility-scale energy storage," *IEEE Transactions on Power Systems*, vol. 31, no. 1, pp. 652–662, Jan. 2016, doi: 10.1109/TPWRS.2015.2407054.
- [333] A. S. Subburaj, B. N. Pushpakaran, and S. B. Bayne, "Overview of grid connected renewable energy based battery projects in USA," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45. Elsevier Ltd, pp. 219–234, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2015.01.052.
- [334] B. Lv and W. Yan, "Coordinated planning model of BESS and controllable switches in distribution," *Electron Lett*, vol. 50, no. 20, pp. 1479–1480, Sep. 2014, doi: 10.1049/el.2014.1361.
- [335] J. Arai, K. Iba, T. Funabashi, Y. Nakanishi, K. Koyanagi, and R. Yokoyama, "Power electronics and its applications to renewable energy in Japan," *IEEE Circuits and Systems Magazine*, vol. 8, no. 3, pp. 52–66, Sep. 2008, doi: 10.1109/MCAS.2008.928420.
- [336] Annual IEEE Computer Conference, International Conference on Environment and Electrical Engineering 15 2015.06.10-13 Rome, and IEEE EEEIC 15 2015.06.10-13 Rome, *2015 IEEE 15th International Conference on Environment and Electrical Engineering (EEEIC) 10-13 June 2015, Rome*.
- [337] Y. Wen, C. Guo, D. S. Kirschen, and S. Dong, "Enhanced security-constrained OPF with distributed battery energy storage," *IEEE Transactions on Power Systems*, vol. 30, no. 1, pp. 98–108, Jan. 2015, doi: 10.1109/TPWRS.2014.2321181.
- [338] B. Zakeri and S. Syri, "Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42. Elsevier Ltd, pp. 569–596, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2014.10.011.
- [339] Institute of Electrical and Electronics Engineers., Amal Jyothi College of Engineering., Defence Research & Development Organisation (India), T. and Environment. Kerala (India). State Council for Science, IEEE Region 10. Kerala Section., and C. and R. E. (2013 : K. International Conference on Microelectronics, *2013 Annual International Conference on Emerging Research Areas & 2013 International Conference on Microelectronics, Communications and Renewable Energy (AICERA 2013: ICMiCR)*. IEEE, 2013.
- [340] J. Tant, F. Geth, D. Six, P. Tant, and J. Driesen, "Multiobjective battery storage to improve PV integration in residential distribution grids," *IEEE Trans Sustain Energy*, vol. 4, no. 1, pp. 182–191, 2013, doi: 10.1109/TSTE.2012.2211387.
- [341] D. Q. Hung, N. Mithulananthan, and R. C. Bansal, "Integration of PV and BES units in commercial distribution systems considering energy loss and voltage stability," *Appl Energy*, vol. 113, pp. 1162–1170, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.08.069.
- [342] *2009 International Conference on Power Engineering, Energy and Electrical Drives*. I E E E, 2009.
- [343] E. Reihani, S. Sepasi, L. R. Roose, and M. Matsuura, "Energy management at the distribution grid using a Battery Energy Storage System (BESS)," *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, vol. 77, pp. 337–344, May 2016, doi: 10.1016/j.ijepes.2015.11.035.

- [344] A. Zhuk, Y. Zeigarnik, E. Buzoverov, and A. Sheindlin, "Managing peak loads in energy grids: Comparative economic analysis," *Energy Policy*, vol. 88, pp. 39–44, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.enpol.2015.10.006.
- [345] L. Mardira, T. Kumar Saha, and M. Eghbal, "Investigating Impacts of Battery Energy Storage Systems on Electricity Demand Profile."
- [346] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, D. H. Kim, and P. Gomez-Romero, "Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 2065–2129, Mar. 21, 2018. doi: 10.1039/c7cs00505a.
- [347] K. Jost *et al.*, "Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics," *Energy Environ Sci*, vol. 6, no. 9, pp. 2698–2705, Sep. 2013, doi: 10.1039/c3ee40515j.
- [348] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," 2000. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/electacta
- [349] Dan Kane, "World's Fastest Charging Electric Bus by Using Supercapacitor," Sep. 2020. www.supercaptech.com (accessed Feb. 24, 2023).
- [350] S.B. Barooah, "FAME India Scheme set to be extended by up to 6 months," 2017. <http://www.autocarpro.in/news-national/fame-india-scheme-set-extended-months-24089> (accessed Feb. 24, 2023).
- [351] "Supercapacitor", Accessed: Feb. 24, 2023. [Online]. Available: <https://www.marathon-power.com/supercapacitor-ups.html>.
- [352] S. Banerjee and K. K. Kar, "Synergistic effect of aluminium phosphate and tungstophosphoric acid on the physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone nanocomposite membrane," *J Appl Polym Sci*, vol. 133, no. 5, Feb. 2016, doi: 10.1002/app.42952.
- [353] "10A UPSU is a 12V or 24V Embedded-/Industrial-UPS. It is available with Ultracapacitors or with Batteries." <https://www.10a-upsu.com/> (accessed Feb. 24, 2023).
- [354] A. R. Dehghani-Sanij, E. Tharumalingam, M. B. Dusseault, and R. Fraser, "Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 104. Elsevier Ltd, pp. 192–208, Apr. 01, 2019. doi: 10.1016/j.rser.2019.01.023.
- [355] D. H. P. Kang, M. Chen, and O. A. Ogunseitan, "Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste," *Environ Sci Technol*, vol. 47, no. 10, pp. 5495–5503, May 2013, doi: 10.1021/es400614y.
- [356] P. Kokkotis, C. Psomopoulos, Gc. Ioannidis, and S. Kaminaris, *Environmental Aspects of Small Scale Energy Storage Systems*. [Online]. Available: www.iso.org
- [357] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, and Q. Liu, "Redox flow batteries: A review," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 41, no. 10. Kluwer Academic Publishers, pp. 1137–1164, 2011. doi: 10.1007/s10800-011-0348-2.
- [358] H. Gabbar, A. Othman, and M. Abdussami, "Review of Battery Management Systems (BMS) Development and Industrial Standards," *Technologies (Basel)*, vol. 9, no. 2, p. 28, Apr. 2021, doi: 10.3390/technologies9020028.

- [359] N. Kawakami *et al.*, “Development and Field Experiences of Stabilization System using 34MW NAS Batteries for a 51MW Wind Farm.”
- [360] “C----271----US20120068660A1”.
- [361] Institute of Electrical and Electronics Engineers, *2015 IEEE 28th Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering (CCECE)*.
- [362] Li Peng, “Energy Storage Capacity Selecting Method of Wind, Photovoltaic and Storage Micro-Grid System,” 2011.
- [363] Xing Wu, “Micro-Grid System Being Capable of Grid-Connected and off-Grid Operation, and Energy Control Method,” 2014.
- [364] S. Eckroad, “EPRI Project Manager EPRI-DOE Handbook of Energy Storage for Transmission & Distribution Applications,” 2003. [Online]. Available: www.epri.com
- [365] R. Carnegie, D. Gotham, D. Nderitu, and P. v Preckel, “Utility Scale Energy Storage Systems,” 2013.
- [366] Z. Liu, Y. Liu, B. J. He, W. Xu, G. Jin, and X. Zhang, “Application and suitability analysis of the key technologies in nearly zero energy buildings in China,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101. Elsevier Ltd, pp. 329–345, Mar. 01, 2019. doi: 10.1016/j.rser.2018.11.023.
- [367] P. Zou, Q. Chen, Y. Yu, Q. Xia, and C. Kang, “Electricity markets evolution with the changing generation mix: An empirical analysis based on China 2050 High Renewable Energy Penetration Roadmap,” *Appl Energy*, vol. 185, pp. 56–67, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.10.061.
- [368] X. Xu, M. Bishop, O. Donna G, and H. Chen, “Application and modeling of battery energy storage in power systems,” *CSEE Journal of Power and Energy Systems*, vol. 2, no. 3, pp. 82–90, Sep. 2016, doi: 10.17775/CSEEJPES.2016.00039.
- [369] I. Alsaïdan, A. Khodaei, and W. Gao, “A Comprehensive Battery Energy Storage Optimal Sizing Model for Microgrid Applications,” *IEEE Transactions on Power Systems*, vol. 33, no. 4, pp. 3968–3980, Jul. 2018, doi: 10.1109/TPWRS.2017.2769639.
- [370] L. Al-Ghussain, R. Samu, O. Taylan, and M. Fahrioglu, “Sizing renewable energy systems with energy storage systems in microgrids for maximum cost-efficient utilization of renewable energy resources,” *Sustain Cities Soc*, vol. 55, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.scs.2020.102059.
- [371] W. L. Jing, C. H. Lai, W. S. H. Wong, and M. L. D. Wong, “COST ANALYSIS OF BATTERY-SUPERCAPACITOR HYBRID ENERGY STORAGE SYSTEM FOR STANDALONE PV SYSTEMS,” 2016.
- [372] L. M. Halabi, S. Mekhilef, L. Olatomiwa, and J. Hazelton, “Performance analysis of hybrid PV/diesel/battery system using HOMER: A case study Sabah, Malaysia,” *Energy Convers Manag*, vol. 144, pp. 322–339, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.04.070.
- [373] T. Salameh, M. A. Abdelkareem, A. G. Olabi, E. T. Sayed, M. Al-Chaderchi, and H. Rezk, “Integrated standalone hybrid solar PV, fuel cell and diesel generator power system for battery or supercapacitor storage systems in Khorfakkan, United Arab Emirates,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 8, pp. 6014–6027, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.153.

- [374] J. W. Lee, E. Craparo, G. Oriti, and A. Krener, "Optimizing Fuel Efficiency on an Islanded Microgrid under Varying Loads," *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 21, Nov. 2022, doi: 10.3390/en15217943.
- [375] M. E. Mondejar *et al.*, "Digitalization to achieve sustainable development goals: Steps towards a Smart Green Planet," *Science of the Total Environment*, vol. 794. Elsevier B.V., Nov. 10, 2021. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148539.
- [376] W. Uchman, J. Kotowicz, and K. F. Li, "Evaluation of a micro-cogeneration unit with integrated electrical energy storage for residential application," *Appl Energy*, vol. 282, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.116196.
- [377] G. Gust *et al.*, "Strategies for microgrid operation under real-world conditions," *Eur J Oper Res*, vol. 292, no. 1, pp. 339–352, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ejor.2020.10.041.
- [378] R. Xiong *et al.*, "IEEE Access Special Section Editorial: Advanced Energy Storage Technologies and Their Applications," *IEEE Access*, vol. 8. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., pp. 218685–218693, 2020. doi: 10.1109/ACCESS.2020.3036556.
- [379] M. Marzband, E. Yousefnejad, A. Sumper, and J. L. Domínguez-García, "Real time experimental implementation of optimum energy management system in standalone Microgrid by using multi-layer ant colony optimization," *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, vol. 75, pp. 265–274, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.ijepes.2015.09.010.
- [380] A. Villalón, M. Rivera, Y. Salgueiro, J. Muñoz, T. Dragičević, and F. Blaabjerg, "Predictive control for microgrid applications: A review study," *Energies*, vol. 13, no. 10. MDPI AG, May 01, 2020. doi: 10.3390/en13102454.
- [381] Institute of Electrical and Electronics Engineers, Mass. ISIT 2012.07.01-06 Cambridge, and Mass. IEEE International Symposium on Information Theory 2012.07.01-06 Cambridge, *IEEE International Symposium on Information Theory proceedings (ISIT), 2012 1-6 July 2012, Cambridge, Massachusetts, USA*. IEEE, 2012.
- [382] T. Wu and J. Wang, "Artificial intelligence for operation and control: The case of microgrids," *Electricity Journal*, vol. 34, no. 1, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.tej.2020.106890.