

Karla Draženović, mag. ing.
karla.drazenovic@fer.hr

Nicole Pilat, mag. ing.
nicole.pilat@fer.hr

Prof. dr. sc. Željko Ban
zeljko.ban@fer.hr
FER

Prof. dr. sc. Viktor Šunde
viktor.sunde@fer.hr

Razvoj spremnika električne energije

SAŽETAK

Razvoj prijenosnih električnih uređaja, obnovljivih izvora energije te električnih vozila povećalo je potražnju za spremnicima električne energije te potaknulo njihov daljnji razvoj. Postoji više različitih vrsta spremnika električne energije koji se, ovisno o načinu pohrane energije, dijele na: elektrokemijske, električne, kemijske te mehaničke spremnike energije. U ovom radu opisan je razvoj spremnika električne energije od samih začetaka pojedine tehnologije pa do današnjih naprednih rješenja te je provedena usporedba različitih vrsta spremnika energije prema njihovim najvažnijim svojstvima. S obzirom na to da svaka pojedina vrsta spremnika sadrži velik broj različitih predstavnika, u ovom radu opisani su samo oni najznačajniji i to baterije, superkondenzatori, vodikove gorivne ćelije te zamašnjaci.

Ključne riječi: razvoj spremnika električne energije; baterije; superkondenzatori; zamašnjaci; gorivne ćelije

Development of electricity storage systems

ABSTRACT

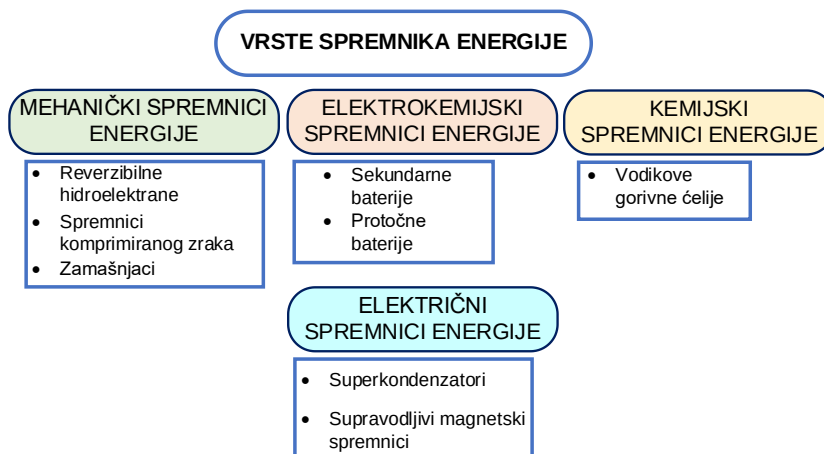
The development of portable electrical devices, renewable energy sources, and electric vehicles has increased the demand for electricity storage systems and encouraged their further development. There are several different types of electricity storage systems, which, depending on the method of energy storage, are divided into: electrochemical, electrical, chemical, and mechanical energy storage systems. This paper describes the development of electricity storage systems from the very beginnings of a particular technology to today's advanced solutions and compares different types of energy storage systems in accordance with their most important properties. Each type of electricity storage system contains a large number of different representatives, and therefore this paper describes only the most important ones, namely batteries, supercapacitors, hydrogen fuel cells, and flywheels.

Keywords: development of electricity storage systems; batteries; supercapacitors; flywheels; fuel cells

1. Uvod

Rast udjela obnovljivih izvora energije te sve veća ulaganja na tržištu električnih automobila potaknuli su daljnji razvoj spremnika električne energije. Općenito, spremnik energije je sustav koji prilikom pohrane pretvara električnu energiju u neki drugi oblik energije te se ponovna pretvorba u električnu energiju obavlja kada je to potrebno. Spremnici energije neophodni su za uspješnu integraciju obnovljivih izvora u postojeću elektroenergetsku mrežu. U sustavima s obnovljivim izvorima energije spremnici omogućavaju kontinuitet proizvodnje električne energije. Osim toga, korištenje spremnika energije omogućava upravljanje električnom mrežom te isporukom električne energije prema potrošačima. Za uspješan razvoj tehnologije električnih automobila osobito su važni spremnici energije. Spremnici energije jedan su od ključnih faktora o kojima ovisi hoće li električni automobili zamijeniti konvencionalne automobile s motorima s unutarnjim izgaranjem. Ostala električna vozila poput tramvaja također koriste rješenja sa spremnicima za pohranu energije regenerativnog kočenja što doprinosi značajnom povećanju učinkovitosti cjelokupnog sustava vozila.

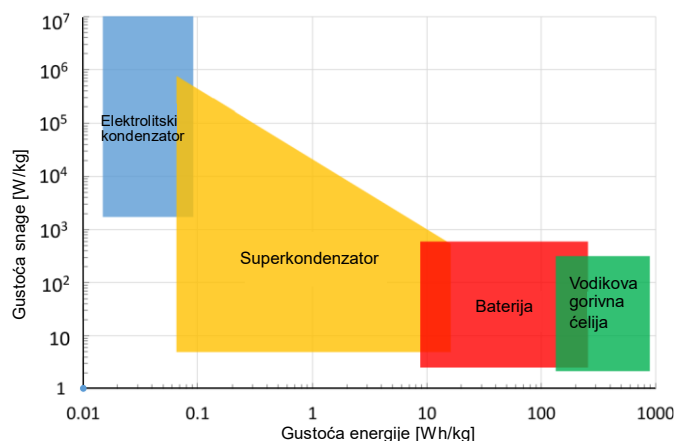
Spremnici se prema načinu pohrane energije dijele na: elektrokemijske, električne, kemijske te mehaničke spremnike energije, slika 1. Najznačajniji predstavnik elektrokemijskih spremnika energije su sve vrste baterija. Superkondenzator se najčešće svrstava u električne spremnike jer je primarni način pohrane u superkondenzatoru elektrostatski. U kemijske spremnike energije ubrajaju se vodikove gorivne ćelije, dok je zamašnjak mehanički spremnik energije.



Slika 1. Osnovna podjela spremnika energije [1]

Spremnike energije uspoređujemo prema njihovim osnovnim svojstvima. Osnovna svojstva spremnika su: učinkovitost, samopražnjenje, vijek trajanja (broj ciklusa), gustoća energije te gustoća snage. Učinkovitost spremnika energije može se definirati kao omjer uložene i pohranjene (iskoristive) energije uz zanemaren efekt samopražnjenja. Samopražnjenje je pojava koja opisuje gubitak pohranjene energije spremnika neopterećenog trošilom. Drugim riječima, samopražnjenje predstavlja gubitke koji se javljaju dok nema pretvorbe energije (npr. elektrokemijski gubici kod svih vrsta baterija, mehanički gubici kod zamašnjaka i sl.). Vijek trajanja spremnika može se definirati kao broj ciklusa punjenja i pražnjenja spremnika prije nego dođe do degradacije svojstava spremnika energije. Gustoća energije definirana je kao iznos najveće moguće pohranjene energije unutar spremnika po jedinici mase. Slično tome, gustoća snage definirana je kao najveća moguća snaga po jedinici mase te određuje koliko se brzo energija pohranjena u spremniku može predati trošilu [1]. Gustoća energije i gustoća snage najvažniji su parametri koji definiraju primjenu spremnika energije. Velika gustoća energije znači da se takav spremnik može koristiti za primjene gdje je potrebno dugotrajno snabdijevati trošilo energijom pohranjenom u spremniku. S druge strane, spremnici energije koje karakterizira velika gustoća snage mogu tijekom kratkog vremenskog intervala primiti ili isporučiti trošilu veliku količinu energije. Usporedba različitih spremnika prema gustoći snage i gustoći energije prikazana je Ragoneovim dijagramom, slika 2. Ragoneov dijagram prikazuje općeniti

odnos navedenih tehnologija spremnika te daje okvirni uvid u moguću primjenu pojedine tehnologije. Iz Ragoneovog dijagrama uočava se da ne postoji takva tehnologija spremnika energije koja može zadovoljiti uvjete svake primjene. Odabir tehnologije spremnika energije nužno je prilagoditi primjeni, a nerijetko je potrebno kombinirati različite vrste spremnika energije kako bi se ispunili svi zahtjevi.



Slika 2. Ragoneov dijagram [2]

U tablici 1. dana je detaljna usporedba najvažnijih svojstava navedenih spremnika energije.

Tablica 1. Svojstva spremnika energije [3]

Tip	Učinkovitost (%)	Gustoća energije (Wh/kg)	Gustoća snage (W/kg)	Vijek trajanja (n)	Vijek trajanja (godine)	Samopražnjenje
Olovne baterije	60-90	25-50	75-300	200-1800	5-15	nisko
Li-ion baterije	75-97	75-200	150-2000	1000-20000	5-15	srednje
Superkondenzatori	84-97	0,05-15	500-10000	50000-100000	10-30	vrlo visoko
Vodikove gorivne ćelije	20-66	800-10000	5-800	1000-20000	5-15	vrlo nisko
Zamašnjaci	90-95	1000-5000	400-1500	>21000	20	nisko

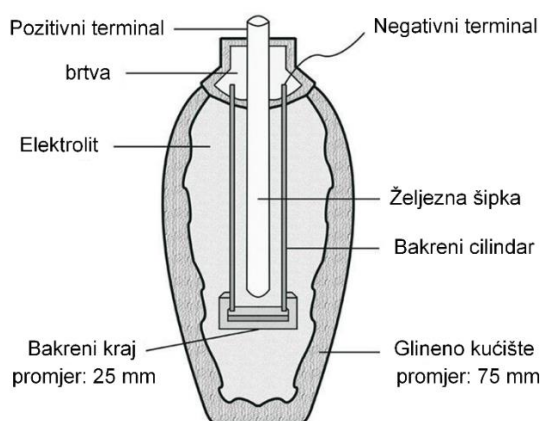
2. Pregled razvoja tehnologije baterija

Baterija je uređaj koji pohranjenu kemijsku energiju direktno pretvara u električnu energiju. Baterija se sastoji od jedne ili više baterijskih ćelija, tj. osnovnih elektrokemijskih jedinica, koje mogu biti spojene u seriju i/ili paralelu, ovisno o željenom izlaznom naponu i kapacitetu. Baterijska ćelija sastoji se od tri osnovne komponente: anode (ili negativne elektrode), katode (ili pozitivne elektrode) te elektrolita (ionskog vodiča koji je ujedno i elektronički izolirajući medij). Anoda je elektroda koja otpušta elektrone vanjskom krugu te oksidira tijekom elektrokemijske reakcije. Katoda je elektroda koja prima elektrone iz vanjskog kruga i reducira se tijekom elektrokemijske reakcije. Elektrolit je medij kojim se prenosi naboj u vidu iona između anode i katode. Elektrolit može biti čvrstog ili tekućeg stanja. Različiti anodni i katodni materijali kombinirani s različitim elektrolitima (i separatorima) rezultiraju brojnim tipovima baterijskih ćelija. Svaka promjena pojedinačne komponente mijenja samu karakteristiku ćelije. Takve kombinacije ne mogu uvijek biti praktične, zbog reaktivnosti s drugim komponentama ćelije, polarizacije, poteškoćama pri rukovanju,

visokih troškova, itd. [4-7]. Ovisno o smjeru pretvorbe, baterije se mogu podijeliti na primarne i sekundarne. Primarne baterije mogu se upotrijebiti samo jednom jer nemaju mogućnost ponovnog punjenja. Sekundarne baterije su uređaji za pohranjivanje električne energije, a poznate su još i pod nazivom skladišne baterije ili akumulatori. Sekundarne baterije mogu se koristiti na dva načina. Prvi način, kao uređaji za spremanje energije koji su stalno priključeni na izvor napajanja te se, prema potrebi, prazne i napajaju trošilo. Drugi način, pri kojem se koriste identično kao i primarne baterije, osim što se nakon korištenja mogu ponovno napuniti.

Danas su baterije pristupačne svima a njihov najjednostavniji oblik može se napraviti uz pomoć bakrenog novčića, pocinčanog čavla te krumpira ili limuna. Istraživanja koja su dovela do stvaranja današnjeg oblika baterije uključivala su jedan izum za drugim. Učinci statičkog elektriciteta bili su poznati već prije dugo vremena. Još su drevni Grci otkrili kako se privlačna sila stvara trljajući krzno o jantar, ali nikakvo jasno razumijevanje o električnoj energiji i njezinim učincima nije postojalo sve dok se nije krenulo eksperimentirati s toplotom, magnetizmom, plinovima, tekućinama i električnom energijom u 17. stoljeću.

Prva prava baterija izumljena je 1800. godine, međutim neki vjeruju da je baterija nastala još puno prije toga [8]. Godine 1936. arheolozi su pronašli glinenu posudu na teritoriju nekadašnje Mezopotamije, u jednom selu blizu Bagdada u Iraku. Posuda stara 2000 godina, bila je dugačka 12,7 cm, a unutar nje se nalazila željezna šipka omotana bakrom, slika 3. Ispitivanje je pokazalo da je pronađena posuda nekad bila napunjena kiselom tvari poput octa ili vina, što je navelo arheologa Wilhelma Koniga na razmišljanje kako bi njezina funkcija mogla biti identična funkciji galvanskog članka. Pronađena posuda prozvana je „*bagdadska baterija*” iako se još uvijek ne zna koja je bila njezina stvarna funkcija.

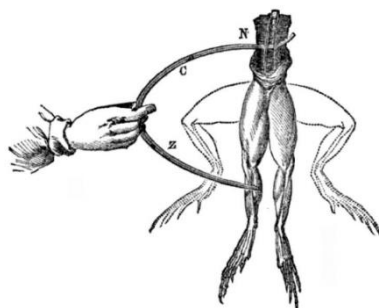


Slika 3. Presjek bagdadske baterije [9]

Godine 1749., dugo prije prvog pravog izuma baterije, Benjamin Franklin po prvi je put upotrijebio pojam *baterija* (engl. *battery*), kako bi opisao skup povezanih kondenzatora koje je koristio za svoje pokuse s električnom strujom. Kondenzatori su zapravo bili staklene ploče presvučene metalom na površini, koji su se punili statičkim generatorom i praznili dodirivanjem metala s pojedinim elektrodama kondenzatora. Povezivanjem kondenzatora u *bateriju* rezultiralo je jačim pražnjenjem. Izvorno, pojam *baterija* u vojnim organizacijama imao je generičko značenje koje se definiralo kao: skupina dva ili više sličnih objekata koji funkcioniraju zajedno. Danas se pojam baterija obično koristi kao naziv za običnu elektrokemijsku ćeliju [10].

Otkriće prve moderne baterije koja je mogla proizvoditi električnu energiju rezultat je spora između dvaju znanstvenika. Godine 1780., talijanski liječnik i fizičar Luigi Galvani, secirao je žabu pričvršćenu za brončanu kuku, slika 4. Kada je dotaknuo žablju nogu s metalnim skalpelom, noga se trznula. Galvani je mislio da je to kontrakcija noge te je tu pojavu nazvao životinjski elektricitet što je i objavio u svom djelu: *Komentar o električnim silama u pomicanju mišića* (lat. *De viribus electricitatis in motu musculari*

commentarius, 1791.) [11]. No ispravno objašnjenje te pojave dao je talijanski fizičar Alessandro Volta 1796. godine, dokazavši da je posrijedi strujanje elektriciteta koje nastaje između dva metala kada je među njima elektrolit (galvanski elektricitet).



Slika 4. Eksperiment Luigija Galvanija sa žabljim nogama [12]

A. Volta, slika 5., 1800. godine, napravio je prvu pravu bateriju, tzv. *Voltinu* ćeliju, slažući naizmjenične slojeve cinka i srebra koji su bili odvojeni kartonom ili tkaninom natopljeni slanom vodom. *Voltina* ćelija bila je prva električna baterija koja je mogla davati kontinuiranu električnu struju, međutim imala je nedostatke poput curenja elektrolita te kratkog životnog vijeka. Unatoč nedostacima, SI jedinica elektromotorne sile nazvana je *volt* u čast Voltinom postignuću [8,11,13].



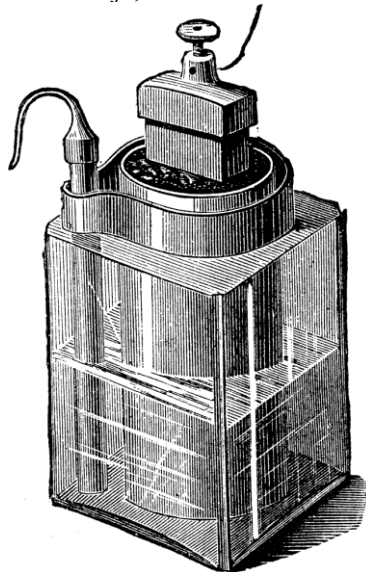
Slika 5. Izumitelj prve baterije Alessandro Volta [14]

Engleski kemičar i fizičar John Frederic Daniell pronašao je način rješavanja problema vodikovih mjehurića u Voltinoj ćeliji, koji su se nakupljali na dnu cinkovih elektroda i time ograničavali životni vijek ćelije. Godine 1836. razvio je Danielovu ćeliju koja se sastojala od dva elektrolita [15]. Njegovo rješenje eliminiralo je proizvodnju vodika iz prvog elektrolita koristeći drugi elektrolit za apsorpciju vodika. Danielova ćelija s bakrenim sulfatom i cinkovim sulfatom kao elektrolitima bila je sposobna davati stabilniju struju dulje vrijeme. Danielova ćelija imala je radni napon od 1,1 volta te je upravo ona korištena kao prvi radni standard za definiranje volta [V], tj. jedinice elektromotorne sile. Danielova ćelija bila je ujedno i prva baterija koja je sadržavala živu za smanjenje korozije.

Do ovog trenutka u povijesti, sve vrste postojećih baterija bile su primarne baterije, tj. nakon što su potrošene njihove kemijske reakcije trajno bi se praznile. 1859. godine, francuski fizičar Gaston Planté izumio je olovno-kiselinsku bateriju, prvu bateriju koja se mogla puniti propuštanjem reverzne struje kroz nju. Naime, Planté se sjetio uroniti dvije olovne elektrode (olovnu anodu i katodu olovnog dioksida) u elektrolit (razrijeđenu kiselinu) stvorivši tako *kiseli akumulator* koji se mogao puniti. Konstrukcija Plantéove baterije sastojala se od spiralnog namota dvije olovne ploče razdvojene gumenim trakama koje su bile uronjene u stakleni cilindar ispunjen razrijeđenom otopinom sumporne kiseline. Njegove su se

baterije prvi put koristile za napajanje žarulja u vagonima vlakova dok su se zaustavljali na stanici. U usporedbi s drugim baterijama, olovno kiselinske baterije bile su poprilično teške i glomazne zbog potrebne količine energije koju su mogle pohraniti, ali su bile jeftinije i mogle su davati izuzetno velike struje uz prenaponske udare. Znanstvenik Camille Alphonse Faure, 1881. godine, poboljšao je olovnu bateriju tako što joj je značajno povećao kapacitet, čime su stvoreni uvjeti za isplativu serijsku proizvodnju. Osnova Faureovog poboljšanja bila je u oblaganju olovnih ploča baterije mješavinom olovnih oksida, sumporne kiseline i vode [16]. Olovne baterije se i danas koriste u automobilskoj industriji i drugim primjenama gdje težina baterije nije ograničavajući faktor.

Baterije s tekućim elektrolitom bile su nepraktične za upotrebu zbog istjecanja elektrolita. Godine 1868. francuski inženjer elektrotehnike Georges Leclanché izumio je *suhu* ćeliju. Leclanchéova ćelija bila je sastavljena od cinkove anode s katodom od mangan dioksida umotanom u porozni materijal i otopinom amonijevog klorida kao elektrolit, slika 6. Katoda od mangan dioksida sadržavala je malo ugljika što je poboljšalo vodljivost i apsorpciju te produljilo vijek trajanja baterije. Leclanché je poboljšao ovu bateriju zamijenivši tekući elektrolit vlažnom elektrolitskom pastom, što je rezultiralo stvaranjem prve baterije sa suhim ćelijama. Ovakav oblik suhe ćelije koristio se za napajanje ranih telefona. Budući da Leclanchéova ćelija nije mogla davati trajnu struju u duljem vremenskom periodu bila je prikladna samo za kratke pozive jer se unutarnji otpor baterije povećavao tijekom dugog pražnjenja, što je uzrokovalo pad napona. Godine 1885. njemački znanstvenik Carl Gassner odlučio je nadograditi Leclanchéovu ćeliju. Elektrolitnu pastu zamijenio je pastom od amonijevog klorida s malom količinom cinkova klorida te je time popravio pad napona Leclanchéove ćelije i produžio životni vijek baterije. Gassnerova suha ćelija imala je bolji dizajn, bila je kompaktnija i nije zahtijevala održavanje, a imala je napon od 1,5 V pod punim opterećenjem. Njegove baterije, poznatije kao cink ugljične baterije, koriste se i u današnje vrijeme u sličnom obliku [11].



Slika 6. Ilustracija Leclancheovog članka [17]

Sljedeći veliki korak prema modernim baterijama napravljen je 1899. godine, kada je švedski inženjer Waldemar Jungner izumio nikal-kadmijevu bateriju (NiCd). Nikal-kadmijeva baterija bila je punjiva (sekundarna) baterija koja se sastojala od niklove katode i kadmijeve anode u otopini kalijevog hidroksida. Ovo je bio prvi tip baterije koja koristi alkalni elektrolit, što joj omogućava veću gustoću energije od olovne baterije. Međutim, zbog toksičnosti kadmija, u današnje vrijeme nikal-kadmijeve baterije manje su korištene. Dvije godine kasnije, Thomas Alva Edison osmislio je alternativni dizajn zamijenivši kadmij željezom. Zbog visokih troškova materijala u odnosu na suhe ćelije, praktična primjena nikal-kadmijevih i nikal-željeznih baterija bila je ograničena [11,16].

Cink-ugljične baterije bile su popularne primarne baterije sve do kasnih 1950-ih, ali njihov relativno kratak životni vijek kočio je veću primjenu. Kanadski inženjer Lewis Urry, 1955. godine, dobio je zadatak od tvrtke *Eveready Battery* da pronade rješenje za produljenje životnog vijeka cink-ugljičnih baterija.

Nastavljajući na ranijim Edisonovim istraživanjima, Urry je umjesto produljenja životnog vijeka cink-ugljičnih baterija ustanovio da alkalne baterije više obećavaju. Do tog trenutka dugotrajnije alkalne baterije bile su vrlo skupe. Urryjeva alkalna baterija sastojala se od katode od mangan dioksida i cinkaste anode u prahu s alkalnim elektrolitom. Urryjeve alkalne baterije puštene su u promet 1959. godine, a mogle su davati jaču i dugotrajniju struju od cink-ugljičnih baterija te su bile mnogo jeftinije od prethodnih inačica alkalnih baterija.

Devedesetih godina dvadesetog stoljeća sve je veća upotreba malih električnih uređaja kao što su mobilni telefoni, prijenosna računala, videokamere i digitalni fotoaparati. Jedan od razloga bila je pojava prvih masovno proizvedenih nikal-metal-hidridnih baterija (NiMH) od tvrtke Matsushita Battery Industries (Panasonic Energy) i Sanyo Electric Co., LTD (SANYO). Tehnologija nikal-metal-hidridnih baterija razvijena je tijekom 1970-ih i 1980-ih godina. Slično kao i nikal-kadmijeve baterije, nikal-metal-hidridne baterije koriste pozitivnu elektrodu na bazi nikla (niklov oksihidroksid), ali za negativnu elektrodu, umjesto otrovnog kadmija, koriste leguru koja apsorbira vodik. Nikal-metal-hidridne baterije imaju dulji životni vijek od nikal-kadmijevih baterija i ekološki su prihvatljivije jer ne koriste toksičan kadmij. Gustoća energije nikal-metal-hidridnih baterija usporediva je s litij-ionskim baterijama ali budući da imaju vrlo visoku stopu samopražnjenja danas se često zamjenjuju s litij-ionskim baterijama [11].

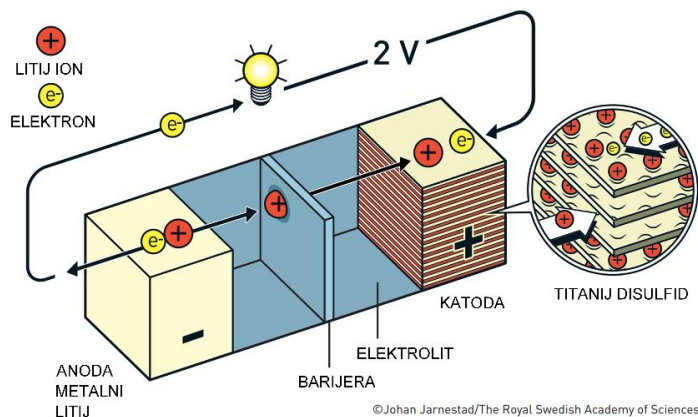
U usporedbi s prethodnim baterijama, litij-ionske baterije su male, lagane ali veoma snažne punjive baterije s velikom gustoćom energije te dugim životnim vijekom. Trenutačno, litij-ionske baterije predstavljaju najbolji način pohrane električne energije, stoga je njihova primjena veoma široka, od mobilnih telefona, računala pa sve do hibridnih i električnih vozila, slika 7. Međutim, litij-ionske baterije osjetljive su na više brzih i uzastopnih punjenja i pražnjenja jer postaju temperaturno nestabilne i sklone eksplozivnoj reakciji. Zbog takvih karakteristika, za pouzdan rad zahtijevaju zaštitni elektronički sklop, koji ne dozvoljava nepravilnosti pri punjenju i radu koje bi mogle izazvati eksploziju. Litij-ionske baterije podložne su starenju čak i onda kada nisu u upotrebi i malo su skuplje u usporedbi s ostalim baterijama [5-6].



Slika 7. Punjenje baterije električnog automobila [18]

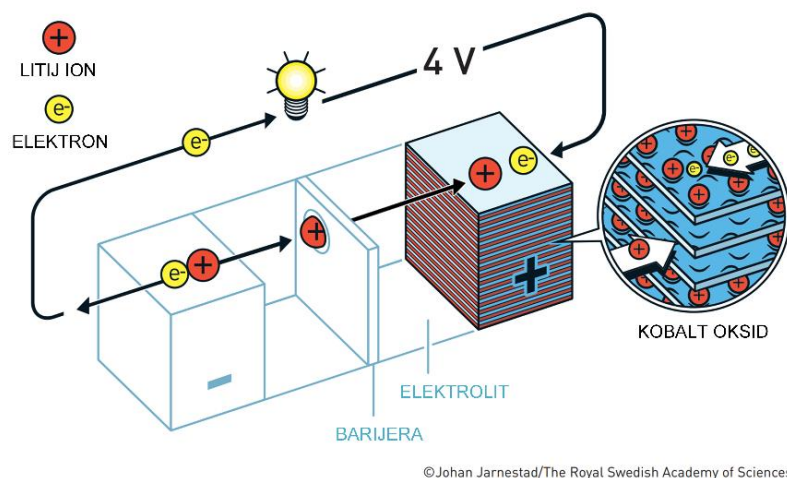
Tijekom naftne krize 1970-ih, engleski kemičar Michael Stanley Whittingham, koji je u to vrijeme radio za *Exxon mobile*, počeo je istraživati ideje za novu bateriju koja bi se punila u kratkom vremenu. Whittingham je radio na razvoju novih energetske tehnologije bez fosilnih goriva. U svom prvom pokušaju, kao materijal za katodu upotrijebio je titanij disulfid, a kao materijal za anodu litij, slika 8. Njegov pokušaj rezultirao je baterijom s velikim potencijalom od nešto više od dva volta. Međutim, budući da je metalni litij reaktivan takva baterija stvarala je ozbiljne sigurnosne probleme. Budući da je bila previše

eksplozivna *Exxon mobile* odlučio je zaustaviti daljnje eksperimente. Unatoč tome, Whittingham se danas, kao jedna od ključnih osoba u povijesti razvoja litij-ionskih baterija, smatra utemeljiteljem litij-ionskih baterija (engl. *Founding father of lithium ion batteries*).



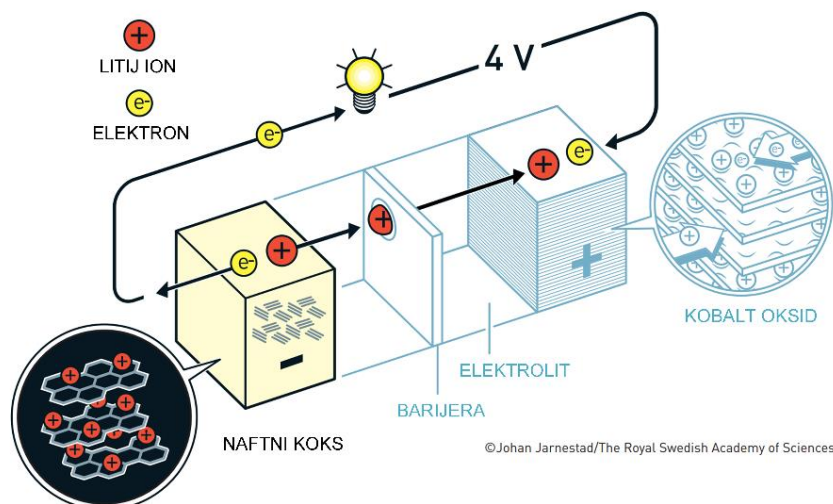
Slika 8. Ilustracija Whittinghamove baterije [19]

Profesor inženjerstva sa Sveučilišta Texas u Austinu, John B. Goodenough, imao je drugačiju ideju. Goodenough je predvidio da će katoda imati još veći potencijal ako se napravi uz pomoć metalnog oksida umjesto metalnog sulfida, slika 9. U 1980. godini eksperimentirao je s baterijama koristeći litij-kobalt oksid kao materijal za katodu umjesto titanij disulfida. Svojim eksperimentima uspio je postići dvostruki energetske potencijal baterije, što je bilo važno postignuće koje je kasnije dovelo do puno snažnijih baterija



Slika 9. Ilustracija Goodenoughove baterije [19]

Pet godina kasnije, japanski kemičar Akira Yoshino, suradnik korporacije *Asahi Kasei* i profesor na sveučilištu Meijo u Nagoji, napravio je još jednu zamjenu. Umjesto reaktivnog metala litija kao materijal za anodu, upotrijebio je ugljični materijal, naftni koks, što je dovelo do revolucionarnog otkrića i prve komercijalno održive baterije, slika 10. Rezultat zamjene bila je lagana, izdržljiva i sigurnija baterija koja se mogla napuniti stotine puta prije pogoršanja njezinih performansi. Ova tri otkrića dovela su do današnje litij-ionske baterije. Godine 2019., John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham i Akira Yoshino dobili su Nobelovu nagradu za kemiju za svoj doprinos u razvoju litij-ionskih baterija [19-21].

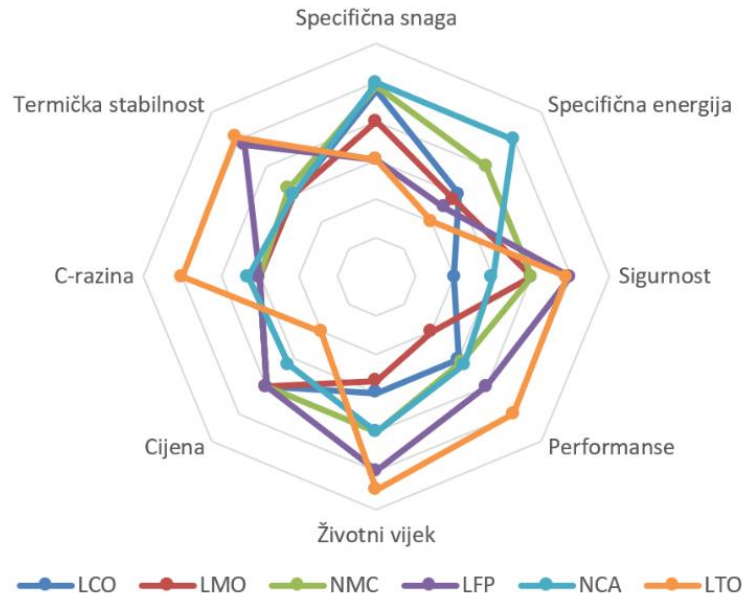


Slika 10. Ilustracija Yoshinove baterije [19]

Prednost litij-ionskih baterija je u tome što se ne temelje na kemijskim reakcijama koje razgrađuju elektrode, već na litijevim ionima koji teku između anode i katode kroz elektrolit. Danas postoji više različitih tipova litij-ionskih baterija koje se uglavnom razlikuju na osnovu sastava katodnog materijala (tipovi od 1 do 5) ili anodnog materijala (tip 6):

1. litij-kobalt-oksidi (LCO)
2. litij-mangan-oksidi (LMO)
3. litij-nikal-mangan-kobalt-oksidi (NMC)
4. litij-željezo-fosfat-oksidi (LFP)
5. litij-nikal-kobalt-aluminij-oksidi (NCA)
6. litij-titan-oksidi (LTO)

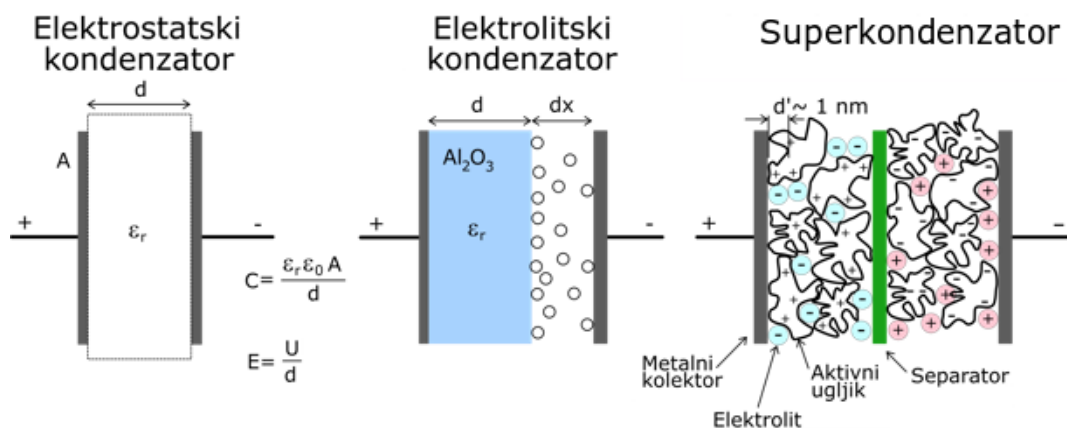
Izbor odgovarajućeg tipa litij-ionske baterije ovisi o različitim čimbenicima; naponu, kapacitetu, energiji, životnom vijeku i radnoj temperaturi. Navedene vrste litij-ionskih baterija razlikuju se i prema proširenom skupu karakteristika koji nije povezan s tehnologijom, slika 11. Tržište litij-ionskih baterija i dalje raste dvoznamenkastim stopama. Mnogi znanstvenici okreću se različitim analitičkim tehnikama kako bi proučavali dijelove baterija u različitim fazama njihovog životnog ciklusa. Sveučilišta i tvrtke širom svijeta nastavljaju istraživati načine za stvaranje baterija koje su sigurnije, snažnije, dugotrajnije i sposobne raditi pod teškim vremenskim uvjetima. Litij-ionske baterije revolucionirale su suvremeni život i kao što je Whittingham rekao: „utjecale na živote gotovo svih u svijetu“.



Slika 11. Usporedba različitih svojstava litij-ionskih baterija [7]

3. Pregled razvoja tehnologije superkondenzatora

Superkondenzator je elektrokemijski kondenzator koji u odnosu na elektrostatske i elektrolitske kondenzatore ima nekoliko redova veličine veći kapacitet što ga čini pogodnim za primjenu kao spremnika energije. Povećanje kapaciteta superkondenzatora u usporedbi s konvencionalnim kondenzatorima ostvareno je zahvaljujući manjem razmaku između elektroda te većoj površini elektroda, slika 12. Na svakoj od elektroda superkondenzatora formira se električni dvosloj koji ima kapacitivno svojstvo što u načelu znači da se superkondenzator sastoji od dva serijski spojena kondenzatora. Debljina električnog dvosloja je reda veličine nanometra što rezultira značajnim povećanjem vrijednosti kapaciteta superkondenzatora. Osim toga, korištenjem poroznih materijala efektivno se povećava površina elektroda što također doprinosi povećanju vrijednosti kapaciteta superkondenzatora.



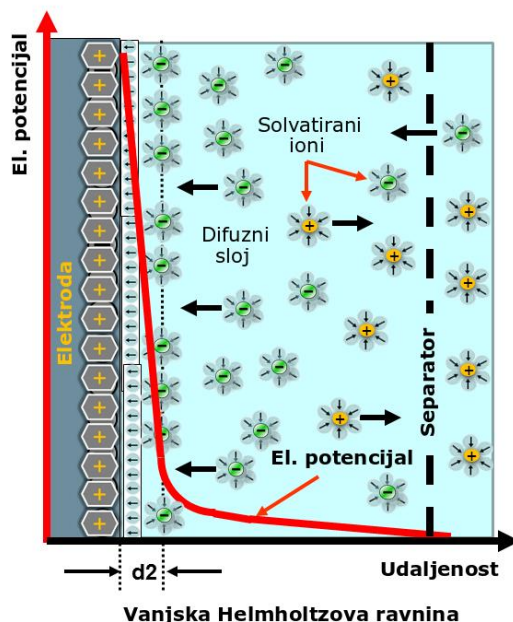
Slika 12. Usporedba elektrokemijskog dvoslojnog kondenzatora i konvencionalnih kondenzatora

Kapacitivno svojstvo dvosloja na međufazi elektroda/elektrolit fenomen je koji je još 1853. godine otkrio njemački liječnik i fizičar Hermann von Helmholtz, slika 13. Hermann von Helmholtz jedan je od najznačajnijih znanstvenika 19. stoljeća. Njegova istraživanja dovela su do fundamentalnih otkrića na području osjeta zvuka i svjetlosti, brzine širenja živčanih impulsa i reagiranja mišića [22].



Slika 13. Hermann von Helmholtz [23]

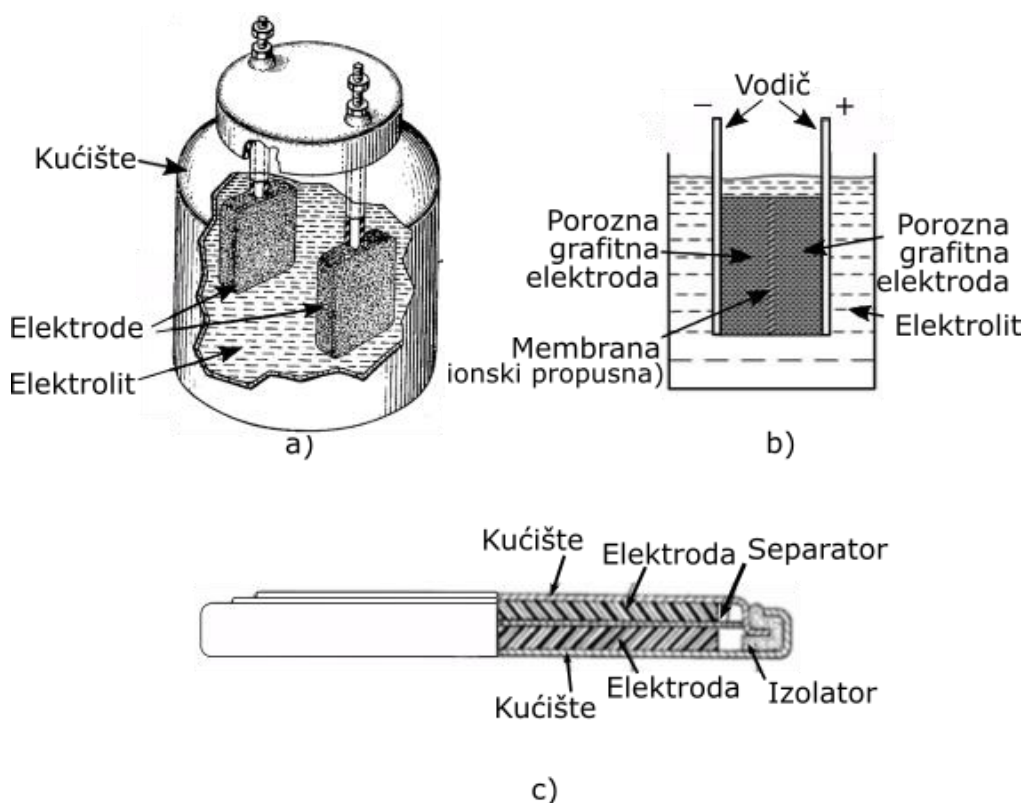
Helmholtz je prvi primijetio da nabijene elektrode uronjene u elektrolitnu otopinu odbijaju ione istoimene naboju na elektrodama, a privlače ione raznoimene naboju na elektrodama. Tako nastaju dva sloja naboja između kojih postoji pad električnog potencijala, slika 14. Ovaj rezultat potpuno je analogan konvencionalnom kondenzatoru koji se sastoji od dvije elektrode odvojene dielektrikom razmaknute za određenu udaljenost. Helmholtz je pokazao da je električni dvosloj u načelu molekularni dielektrik i da elektrostatski pohranjuje naboj.



Slika 14. Pojednostavljeni prikaz prijelaza faza elektroda/otopina i pojave električnog dvosloja [24]

Prva praktična primjena ovog svojstva zabilježena je 1957. godine. Tada je Howard Becker, zaposlenik tvrtke *General Electric Corporation*, patentirao elektrolitski kondenzator temeljen na kapacitivnom svojstvu dvosloja koji se sastojao od poroznih ugljikovih elektroda, a kao elektrolit koristio je sumpornu kiselinu, slika 15.a). Becker je primijetio da se korištenjem poroznih materijala za izradu elektroda dobiva

značajno veći kapacitet kondenzatora, ali kako nije poznao koncept električnog dvosloja smatrao je da se energija pohranjuje u obliku naboja u porama ugljikovih elektroda kao što je slučaj s porama urezanih folija elektrolitskih kondenzatora. Međutim, tvrtka *General Electric Corporation* nije dalje ulagala u ovu tehnologiju te je umjesto nje priliku prihvatila tvrtka *Standard Oil of Ohio* (SOHIO). Godine 1966. tijekom rada na eksperimentalnom dizajnu gorivnih ćelija inženjeri tvrtke SOHIO razvili su kondenzator pod nazivom *uređaj za skladištenje električne energije* (engl. *electrical energy storage apparatus*), slika 15.b). Tvrtka SOHIO nastavila je s razvojem ove tehnologije te je 1970. godine patentirala pločasti disk kondenzator s poroznim elektrodama izrađenim od aktivnog ugljika uronjenim u organski tetra elektrolit na bazi alkil amonijeve soli, slika 15.c) [25]. Iako ga je tvrtka SOHIO u patentu navela kao elektrolitski kondenzator ovaj izum smatra se prvim elektrokemijskim dvoslojnim kondenzatorom (engl. *Electric Double Layer Capacitor*, EDLC). Ipak, 1971. godine zbog nedostatka financijskih sredstava tvrtka SOHIO prestaje s razvojem ove tehnologije.



Slika 15. Razvoj superkondenzatora: a) superkondenzator tvrtke *General Electric Corporation* iz 1957. godine, b) superkondenzator tvrtke SOHIO iz 1966. godine i c) presjek pločastog elektrokemijskog dvoslojnog kondenzatora tvrtke SOHIO [26]

Prva tvrtka koja je komercijalizirala dvoslojni elektrokemijski kondenzator je japanska multinacionalna tvrtka NEC. NEC je 1978. godine licencirao patent od SOHIO-a te je na tržište stavio elektrokemijski dvoslojni kondenzator pod nazivom superkondenzator. Primjena superkondenzatora tvrtke NEC bila je za pomoćno napajanje memorije računala. Iste godine tvrtka *Panasonic* plasirala je na tržište svoju marku *Goldcaps* koja se koristila u uređajima potrošačke elektronike. Iako se tehnologija superkondenzatora konačno komercijalizirala postojali su značajni nedostaci poput niskog napona, visokog otpora, niske gustoće energije i male učinkovitosti zbog kojih je njihova primjena bila vrlo ograničena. Stoga je sve do kraja osamdesetih godina 20. stoljeća na tržištu je postojao relativno mali broj proizvođača superkondenzatora.

Interes za ovu tehnologiju ponovo se aktualizirao krajem prošlog stoljeća kada je uočena mogućnost primjene superkondenzatora u hibridnim i električnim vozilima. Istovremeno, početkom 90-ih godina prošlog stoljeća došlo je do napredaka u tehnologiji te u materijalima od kojih se izrađuju superkondenzatori potrebnih kako bi se riješili navedeni nedostaci. Razvojem elektrolita s boljom

vodljivošću postignuto je smanjenje ekvivalentnog serijskog otpora što je dovelo do šire komercijalne primjene superkondenzatora. Prvi superkondenzator s malim unutarnjim otporom razvijen je 1982. godine za vojne svrhe u institutu *Pinnacle Research Institute* (PRI) pod nazivom *PRI Ultracapacitor*. Razvoj ove tehnologije 1992. godine je preuzeo *Maxwell* koji je ih je na tržište plasirao pod nazivom *Boost Caps* kako bi se naglasila primjena u energetske aplikacijama. Među istraživanjima s kraja prošlog stoljeća valja istaknuti skupinu znanstvenika predvođenu Brian Evans Conwayom. Conway je opisao razliku između baterije i superkondenzatora u smislu elektrokemijske pohrane energije. Također, Conway je tehnički definirao pojam superkondenzator kako bi se osvrnuo na povećanje kapaciteta u usporedbi s konvencionalnim kondenzatorom. Superkondenzator kojeg je razvio Conway imao je elektrode načinjene od rutenijevog oksida (RuO_2) koji je pseudokapacitivni materijal. Pseudokapacitivne materijale karakteriziraju brze i reverzibilne redoks-reakcije za široki pojas potencijala te je njihov elektrokemijski odziv sličan odzivu koji se dobiva kod nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja [27]. Superkondenzator koji je razvio Conway djelomično je pohranjivao naboj u Helmholtzovom dvosloju, a djelomično kao rezultat faradejskih reakcija s pseudokapacitivnim prijenosom naboja elektrona i protona između elektrode i elektrolita. Istraživanja koja je provodio Conway uvelike su doprinijela boljem razumijevanju i razvoju elektrokemijskih kondenzatora (superkondenzatora).

Superkondenzatori se, prema načinu skladištenja naboja i materijalu od kojeg su izrađene elektrode, dijele na: (i) elektrokemijske dvoslojne kondenzatore (često se pod pojmom superkondenzatori općenito misli na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore), (ii) pseudokapacitivne kondenzatore i (iii) hibridne kondenzatore. Kao što samo ime kaže, elektrokemijski dvoslojni kondenzatori energiju pohranjuju tako da se na prijelazu faza elektroda/elektrolit formira električni dvosloj te dolazi do elektrostatske pohrane naboja. Elektrostatska pohrana znači da se energija pohranjuje u električnom polju između električnog dvosloja na svakoj elektrodi. Ovakva vrsta pohrane energije omogućava velike brzine punjenja i pražnjenja do nekoliko stotina tisuća puta [27]. Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori za elektrode najčešće koriste elektrode na bazi ugljika (aktivni ugljik, ugljikovog aerogel, ugljikove nanocijevi, ugljikova nanovlakna), te u novije vrijeme grafen i njegove derivate [27]. Elektrokemijski odziv pseudokapacitivnih materijala jednak je elektrokemijskom odzivu ugljika, ali je princip skladištenja energije pseudokondenzatora potpuno drugačiji u odnosu na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore. Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori skladište energiju na principu elektrokemijskog dvosloja, dok se kod pseudokapacitivnih superkondenzatora skladištenje energije temelji na faradejskim reakcijama¹. Pseudokapacitivne kondenzatore karakterizira 10-100 puta veći specifični kapacitet u odnosu na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore, ali uz smanjenu specifičnu snagu i stabilnost koja određuje ukupan broj ciklusa punjenja i pražnjenja [28]. Posljednjih godina pojavljuju se i tzv. hibridni superkondenzatori koji su kombinacija EDLC-a i pseudokondenzatora. Elektrode hibridnih superkondenzatora napravljene su od dva različita materijala. Jedna elektroda napravljena je od materijala koji se upotrebljavaju u elektrokemijskim dvoslojnim kondenzatorima, a druga elektroda napravljena je od materijala kod kojeg se odvija pseudokapacitivna reakcija.

Osim materijala od kojih su izrađene elektrode, superkondenzatori se razlikuju i prema vrsti elektrolita. Odabir elektrolita određuje važna svojstva superkondenzatora poput termodinamičke stabilnosti koja definira najveći napon prije nego dođe do njegovog raspada [27]. Elektroliti koji se upotrebljavaju u superkondenzatoru mogu biti vodeni, organski, polimerni ili ionske tekućine. Vodene elektrolite u usporedbi s organskim elektrolitima karakterizira manji probojni napon, ali i veća vodljivost. Od vodenih elektrolita najčešće se koriste sumporna kiselina (H_2SO_4) i kalijev hidroksid (KOH), a od organskih elektrolita smjesa propilen karbonata ili acetonitrila i odgovarajućih soli. Elektroliti od ionske tekućine u posljednje vrijeme sve više se koriste jer nisu korozivni, mogu se upotrebljavati na vrlo visokim i vrlo niskim temperaturama te imaju visoki probojni napon (čak do 6 V) [27]. Ionske tekućine koje se koriste kao elektrolit su nisko-temperaturne taline² soli koje se sastoje od velikog organskog kationa i organskog ili anorganskog aniona [27]. Između elektroda nalazi se separator koji električki odvaja elektrode, a odabir separatora ovisi o elektrolitu.

¹ Faradejska reakcija je heterogena reakcija prijenosa naboja koja se odvija na elektrodnoj površini.[28]

² Talina je tekuće agregatno stanje metala i slitina.

U usporedbi s baterijama, superkondenzatori ostvaruju višestruko veći broj ciklusa punjenja/pražnjenja ($> 100\,000$) u odnosu na baterije (≈ 1000). Razlog tome je što baterije energiju pohranjuju na temelju kemijskih reakcija koje se odvijaju na elektrodama. Nakon određenog broja kemijskih reakcija dolazi do nepovratnih promjena materijala od kojeg su načinjene elektrode te baterija postaje neupotrebljiva. Osim toga, materijali od kojih su izrađene elektrode baterija sadrže teške metale poput olova i nikla koji su vrlo štetni za okoliš [27].

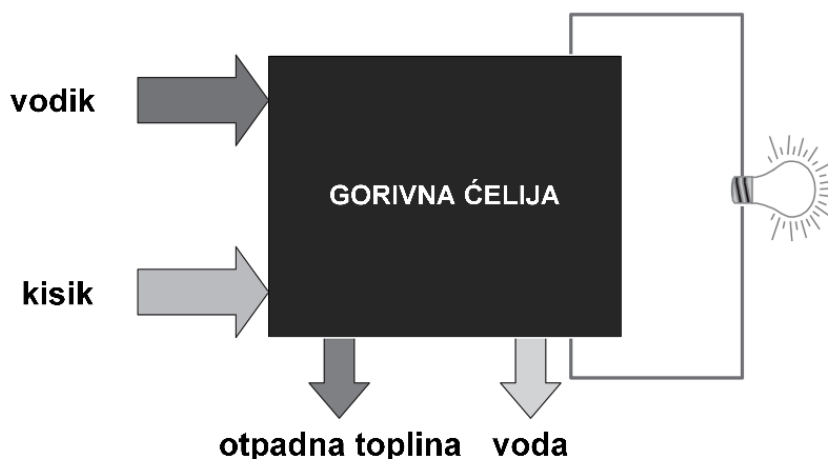
Danas su u komercijalnoj upotrebi najčešće koristi elektrokemijski dvoslojni kondenzator s elektrodama na bazi aktivnog ugljika, a primjena uključuje pohranu energije regenerativnog kočenja električnih automobila i tračničkih vozila te u sustavima s obnovljivim izvorima energije gdje se integriraju s drugim vrstama spremnika energije.

4. Pregled razvoja tehnologije vodikovih gorivnih ćelija

Postupak proizvodnje električne energije iz goriva uključuje nekoliko koraka pretvorbe energije:

- izgaranjem goriva kemijska energija goriva pretvara se u toplinu
- dobivena toplina se zatim koristi za zakuhanje vode i stvaranje pare
- stvorena para koristi se za pokretanje turbine u procesu koji pretvara toplinsku energiju u mehaničku
- mehanička energija koristi se za pogon generatora koji generira električnu energiju

Međutim, gorivna ćelija (engl. *fuel cell*) je uređaj koji pretvara kemijsku energiju goriva, tipično vodika, direktno u električnu energiju. Gorivna ćelija zaobilazi sve prethodno navedene procese i stvara energiju u jednom koraku bez uključivanja ikakvih pokretnih dijelova, slika 16. Takav uređaj je jednostavniji, jeftiniji i daleko učinkovitiji u proizvodnji električne energije od prethodno navedenog postupka u četiri koraka. Iako radi svoje jednostavnosti privlače pažnju, gorivne ćelije se i dalje još uvijek razvijaju.



Slika 16. Prikaz generiranja istosmjerne električne energije iz goriva pomoću gorivne ćelije[29]

Gorivna ćelija po nekim je elementima vrlo slična bateriji. U osnovi se sastoji od elektrolita (membrane) smještenog između dvije elektrode, anode i katode, a istosmjernu električnu energiju generira putem elektrokemijskih reakcija. Ovisno o vrsti elektrolita koju koriste, gorivne ćelije mogu se podijeliti u nekoliko grupa:

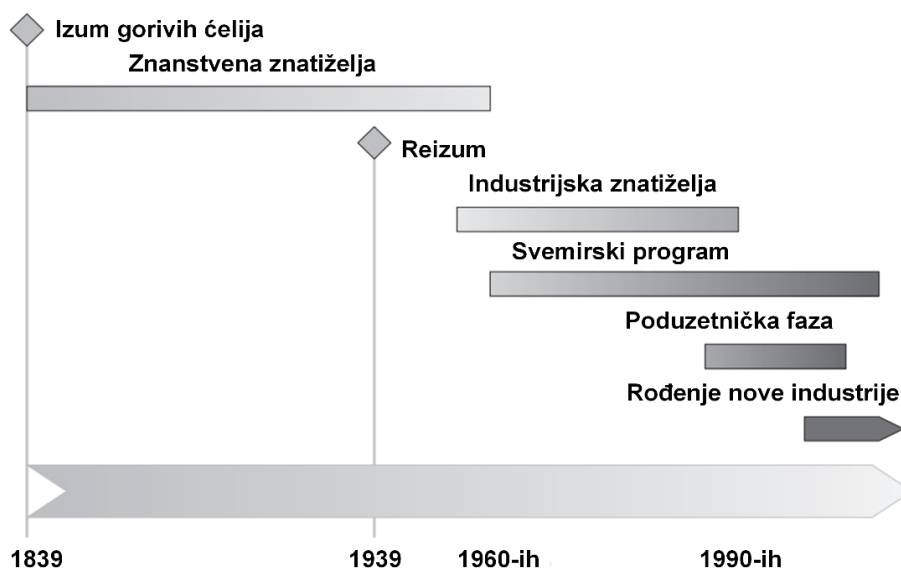
- Alkalne gorivne ćelije (engl. *Alkaline Fuel Cells - AFC*) koriste koncentrirani kalijev hidroksid (KOH) kao elektrolit za više radne temperature ($250\,^{\circ}\text{C}$), te manje koncentrirani KOH za niže

radne temperature ($< 120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Korištene su u svemirskom programu Apollo i Space Shuttle od šezdesetih godina prošlog stoljeća.

- Gorivne ćelije s polimernom elektrolitskom membranom (engl. *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells* ili *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* – PEMFC) koriste tanku polimersku membranu kao elektrolit, koja ima svojstvo vođenja protona. Njihova radna temperatura kreće se od 60 do 120 $^{\circ}\text{C}$.
- Gorivne ćelije s čvrstim oksidom (engl. *Solid Oxide Fuel Cells* - SOFC) koriste čvrsti, nepropusni metalni oksid kao elektrolit. Rade na temperaturama od 800 do 1000 $^{\circ}\text{C}$.
- Gorivne ćelije s rastaljenim karbonatom (engl. *Molten Carbonate Fuel Cells* - MCFC) koriste kombinaciju alkalnih karbonata kao elektrolit. Radne temperature se im kreću između 600 i 700 $^{\circ}\text{C}$.
- Gorivne ćelije s fosfornom kiselinom (engl. *Phosphoric Acid Fuel Cells* – PAFC) koriste koncentriranu fosfornu kiselinu kao elektrolit. Radna temperatura im je tipično između 150 i 220 $^{\circ}\text{C}$.

Za razliku od baterije, gorivna ćelija zahtijeva stalnu opskrbu gorivom i oksidansom. Baterije generiraju električnu energiju elektrokemijskim reakcijama uz pomoć materijala koji su već u baterijama. Zbog toga, nakon što se potroše svi materijali potrebni za reakcije, baterija je ispražnjena. Gorivna ćelija ne može se isprazniti sve dok su prisutni reaktanti, gorivo i oksidans. Tipični reaktanti za gorivne ćelije su vodik i kisik. Međutim, ne moraju biti u svom čistom obliku. Baterije i gorivne ćelije razlikuju se i po tome što gorivna ćelija svojim radom stvara toplinu i vodu te je zbog toga potreban sustav za upravljanje [29].

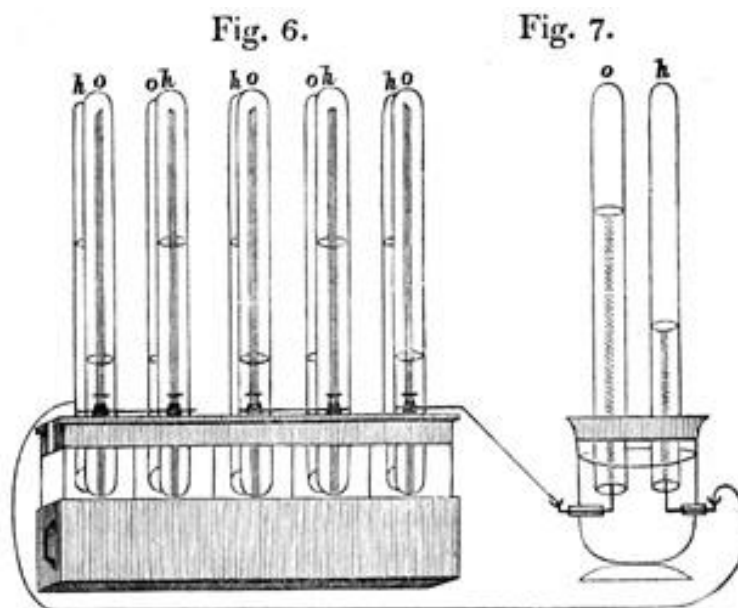
Gorivne ćelije poznate su u znanosti već više od 150 godina. Početni modeli gorivnih ćelija istraženi su 1800. godine, a za prvi izum gorivne ćelije 1839. godine zaslužan je William Grove. Tijekom devetnaestog stoljeća razmatrane su različite teorije rada gorivnih ćelija, a ti su koncepti tijekom dvadesetog stoljeća proučavani zbog njihove praktične upotrebe. Temeljito istraživanje gorivnih ćelija 1960-ih godina započela je NASA (engl. *National Aeronautics and Space Administration*), a od tada je mnogo toga napravljeno. Tijekom posljednjeg desetljeća, gorivne ćelije bile su opsežno istražene i sve se više komercijaliziraju. Na slici 17. prikazan je grafički sažetak povijesti razvoja gorivnih ćelija[30].



Slika 17. Vremenska crta povijesti razvoja gorivnih ćelija [29]

Godine 1839., William Robert Grove, proslavio se razvojem poboljšane baterije s mokrim ćelijama. Tzv. *Groveova ćelija*, slika 12., koristila je platinastu elektrodu uronjenu u dušičnu kiselinu i cinkovu

elektrodu uronjenu u cinkov sulfat kako bi generirala oko 12 A struje na oko 1,8 V. Grove je otkrio da će postavljanjem dviju platinastih elektroda s jednim krajem svake uronjenim u otopinu sumporne kiseline, a drugim krajem svake zasebno zapečaćenim u spremnicima s kisikom i vodikom, između elektroda teći konstantna struja. Zapečaćeni spremnici sadržavali su vodu i plinove, a primijećeno je da je protokom struje razina vode u obje cijevi porasla. 1800. godine, britanski znanstvenici, William Nicholson i Anthony Carlisle, opisali su postupak razdvajanja vode na vodik i kisik, korištenjem električne energije. Vidjevši njihove bilješke Grove je pomislio kako bi mogao *prekomponirati* vodu kombiniranjem elektroda u serijski krug. Svoju zamisao ubrzo je ostvario uređajem kojeg je nazvao *plinska baterija* – prva gorivna ćelija. Budući da je ugljen tada bio glavni izvor goriva, a ugljeni plin se ponekad nazivao i gorivim plinom, Groveovu plinsku bateriju nazvali su *gorivom baterijom* a zatim i *gorivom ćelijom*.



Slika 18. Crtež eksperimentalne *plinske baterije* Williama Grovea [29]

Usprkos povremenim pokušajima izrade praktičnog uređaja, gorivna ćelija ostala je samo znanstvena znatiželja gotovo cijelo stoljeće. U tom je razdoblju velik dio teorijskog razumijevanja o načinu rada gorivnih ćelija pružio Friedrich Wilhelm Ostwald, jedan od utemeljitelja fizikalne kemije. Godine 1893., Ostwald je eksperimentalno utvrdio međusobno povezane uloge različitih komponenata gorivne ćelije kao što su; elektroda, elektrolit, oksidirajuća i reduksijska sredstva, anioni i kationi. Shvatio je da su gorivne ćelije, koje izravno generiraju električnu energiju, vrlo učinkovite, tihe i ne onečišćuju atmosferu za razliku od npr. motora s unutarnjim izgaranjem. Njegovo istraživanje temeljne kemije gorivnih ćelija postavilo je temelje za kasnija istraživanja [31]. Predvidio je tehničku revoluciju, iako je bio svjestan da će za praktičnu realizaciju takvog revolucionarnog prijelaza biti potrebno dugo vremena.

Doista, za izradu praktičnih uređaja trebalo je više od 100 godina od Groveovog izuma gorivne ćelije. Godine 1932., engleski inženjer, Francis Thomas Bacon, započeo je s radom na praktičnim gorivnim ćelijama, a 1952. godine dovršio je izgradnju i provjeru rada niza spojenih gorivnih ćelija čija je ukupna snaga bila 5 kW. Međutim, gorivne ćelije imale su prvu praktičnu primjenu u američkom svemirskom programu. Početkom 1960-ih, u svemirskom programu Gemini korištene su prve gorivne ćelije s polimernom membranom koje je razvila tvrtka *General Electric* (GE) na temelju djela Thomasa Grubba i Leonarda Neidricha. Nakon toga uslijedio je svemirski program Apollo koji je alkalne gorivne ćelije koristio za generiranje električne energije za sustav održavanja na životu, usmjeravanje i komunikaciju. Takve gorivne ćelije izgradila je tvrtka *Pratt & Whitney* na temelju Baconovih patenata, slika 19. Sredinom šezdesetih godina dvadesetog stoljeća, tvrtka *General Motors* (GM) eksperimentirala je s automobilom (kombi) s pogonom na gorivne ćelije koje je razvila tvrtka *Union Carbide*. Iako se gorivne ćelije i dan danas uspješno koriste u američkom svemirskom programu, za svakidašnju (zemaljsku) primjenu bile su

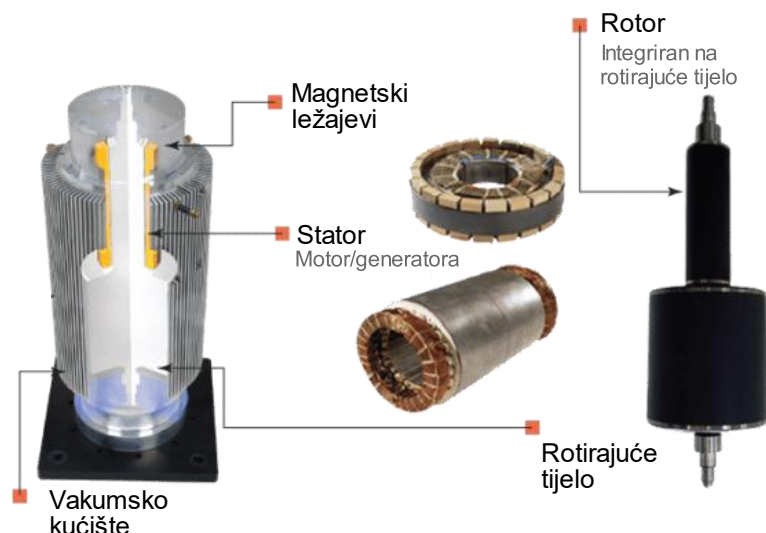
ponovno zaboravljene sve do ranih devedesetih. 1989. godine, *Perry Energy Systems*, odjel tvrtke *Perry Technologies*, surađujući s tada novonastalom kanadskom tvrtkom *Ballard*, uspješno je demonstrirao podmornicu na PEM gorivne ćelije. Godine 1993. tvrtka *Ballard Power Systems* demonstrirala je autobuse na gorivne ćelije, a tvrtka *Energy Partners*, nasljednica *Perry Energy Systemsa*, prvi putnički automobil koji radi na PEM gorivnim ćelijama. Do kraja stoljeća gotovo su svi američki proizvođači automobila, uz podršku američkog ministarstva energetike, izgradili i demonstrirali vozila na gorivne ćelije.



Slika 19. Tehničari tvrtke *Pratt & Whitney* sastavljaju alkalne gorivne ćelije za Apollo servisne module [31]

5. Pregled razvoja tehnologije zamašnjaka

Zamašnjak je mehanički sustav za pohranu energije koji se sastoji od rotirajućeg tijela, ležajeva, električnog motora/generatora i elektroničkog učinkovitog pretvarača, slika 20. Električna energija se pohranjuje ubrzavanjem zamašnjaka u obliku kinetičke energije. Razgradnja energije pohranjene u zamašnjaku odvija se preko električnog motora koji u ovom slučaju radi kao generator čiji je pogonski stroj rotirajuće tijelo te dolazi do smanjenja brzine vrtnje zamašnjaka kao posljedica zakona o očuvanju energije. Rotirajuće tijelo (cilindar) zamašnjaka postavljen je unutar vakuumskog kućišta kako bi se spriječili gubitci zbog otpora zraka.



Slika 20. Zamašnjak i njegovi osnovni dijelovi [32]

Tehnologija zamašnjaka veže se uz najranije civilizacije u Kini i Mezopotamiji nekoliko tisuća godina prije nove ere gdje se preteča zamašnjaka koristila kao vreteno u proizvodnji tkanine te za lončarstvo [33]. Prema nekim izvorima zamašnjak je stariji i od izuma kotača što ga čini jednim od najstarijih mehaničkih uređaja u povijesti čovječanstva [33]. Zamašnjaci su čestu upotrebu imali u srednjem vijeku jer su mlinovi i vjetrenjače koristili inerciju zamašnjaka kako bi nadoknadili nestalnu pogonsku silu i trajne promjene stanja opterećenja (prvo upravljanje opterećenjem). Međutim, pojam zamašnjak koji se veže uz današnju primjenu (engl. *flywheel*) u upotrebu je ušao s prvom industrijskom revolucijom i pojavom parnih strojeva. Tada se zamašnjak koristio kako bi se ublažio nemirni rad stroja. Prvi zamašnjak sa svrhom pohrane energije razvio je John A. Howell 1883. godine za vojne primjene [33]. Howell je koristio zamašnjak za pohranu energije i pogon propelera torpeda. Korištenjem zamašnjaka postignuto je pravocrtno gibanje torpeda zahvaljujući tzv. efektu žiroskopa. Zamašnjak je bio načinjen od čelika, težio je 60 kg i imao promjer 45 cm, a mogao je prevesti torpeda kroz vodu na udaljenosti 1,5 km brzinom 55 km/h. Rani primjer primjene zamašnjaka u vozilima je električni autobus *Gyrobust* proizveden u Švicarskoj pedesetih godina prošlog stoljeća [33,34], slika 21. *Gyrobust* je proizvela tvrtka Oerlikon te je zamišljen kao ekološki prihvatljiva alternativa za trolejbus. *Gyrobust* nije koristio električne vodove već je za pogon na dionici od 6 km između dvije stanice koristio isključivo zamašnjak koji se na svakoj stanici "punio". *Gyrobust* je za pogon koristio zamašnjak od 1500 kg, a upotrebi je bio u nekoliko gradova u Europi i u Africi.



Slika 21. Gyrobus koji je za pogon između dvije stanice koristio energiju pohranjenu u zamašnjaku [34]

Značajniji razvoj zamašnjak je doživio sedamdesetih godina prošlog stoljeća kada je u SAD-u vladala naftna kriza koja je potaknula interes za zamašnjak te je predložena njegova primjena u električnim vozilima te u sustavima stacionarnog pričuvnog napajanja. Razvoj zamašnjaka pratio je razvoj tehnologije te je krajem osamdesetih godina prošlog stoljeća, s pojavom magnetskih ležajeva relativno niske brzine te pojavom motor-generatora, tehnologija zamašnjaka doživjela novi napredak. Razvoj zamašnjaka nastavio se i u devedesetim godinama prošlog stoljeća, potaknut sve većim ulaganjima u istraživanje električnih i hibridnih vozila. Laboratorij Lawrence Livermore 1996. godine predstavio je zamašnjak pod nazivom *elektromehanička baterija* s ciljem rješavanja problema skladištenja električne energije u različitim primjenama, od kućanstva do industrije i električnih vozila [35]. Međutim, iako je tijekom dvadesetog stoljeća na području tehnologije zamašnjaka došlo do značajnih napredaka, zamašnjak nije doživio širu komercijalnu primjenu.

Posljednjih godina zamašnjaci se ponovno sve više istražuju zahvaljujući značajnim naprecima na području znanosti o materijalima, učinku elektronike, magnetskih ležajeva te električnih strojeva velikih brzina.

Osnovni tipovi zamašnjaka su:

- a) nisko-brzinski zamašnjaci (engl. *low speed*) – rade na brzinama manjim od 6000 okr/min te se koriste za primjene srednjih do većih snaga [35]
- b) visoko-brzinski zamašnjaci (engl. *high speed*) – izrađeni od posebnih kompozitnih materijala (karbonska vlakna) zbog kojih postižu brzine od $\sim 10^5$ okr/min [35]. Koriste beskontaktnu magnetske ležajeve čime se sprječava trošenje ležajeva i povećava učinkovitost.

Životni vijek zamašnjak iznosi oko 20 godina što je značajno dulje u usporedbi s ostalim vrstama spremnika energije. Zamašnjak pripada skupini ekološki prihvatljivih vrsta spremnika energije jer materijali koji se koriste za izradu zamašnjaka nisu štetni za okoliš. Zamašnjake karakterizira visoka učinkovitost ($\sim 95\%$ na

nazivnoj snazi), zanemarivo samopražnjenje te lagano održavanje [36]. Zamašnjaci se danas najčešće koriste unutar sustava za neprekinuto napajanje (engl. *Uninterruptible Power Supply* - UPS) koji imaju dvojaku ulogu: poboljšanje kvalitete električne energije te kao izvor napajanja u slučaju prekida i smetnji u napajanju napojnom mrežom [36]. Druga primjena zamašnjaka u sustavu napajanja električnom energijom je regulacija frekvencije mreže u slučaju naglih promjena između proizvodnje i potrošnje [35].

Zaključak

U ovom radu dan je pregled razvoja električnih spremnika energije, posebice pregled razvoja baterija, superkondenzatora, zamašnjaka i gorivnih ćelija. Tijekom povijesti, razvoj spremnika električne energije pratio je razvoj industrije. U početku su se spremnici energije koristili isključivo u sklopu znanstvenih istraživanja, a s vremenom su postali komercijalno dostupni što je dovelo do njihove sve šire primjene. Današnji svakodnevni život je praktički nezamisliv bez spremnika energije od jednostavnih primjena u pametnim telefonima i malim električnim uređajima, sve do velikih sustava za proizvodnju i prijenos električne energije. Izbor odgovarajućeg spremnika električne energije za određenu primjenu ovisi o različitim svojstvima spremnika kao što su: gustoća električne energije, gustoća snage, trajanje životnog ciklusa, napon, kapacitet, radna temperatura, pouzdanost, učinkovitost, sigurnost, cijena (troškovi) te ekološka prihvatljivost. Iako postoje različiti komercijalno dostupni spremnici električne energije, niti jedan sustav za pohranu ne udovoljava svim zahtjevima za idealan spremnik električne energije. Odabir spremnika za određenu primjenu najčešće je kompromis zadovoljavanja nekoliko kriterija, od kojih su neki i komplementarni.

Promjene u elektroenergetskom sustavu budućnosti su neizbježne, fosilna goriva zamijenit će obnovljivi izvori energije, a konvencionalne automobile zamijenit će električni. Kako bi se u budućnosti postigla uspješna integracija obnovljivih izvora u elektroenergetski sustav nužan je dodatan razvoj spremnika i poboljšanje njihovih svojstava. S druge strane, ključan faktor za širu primjenu i razvoj električnih vozila u budućnosti bit će upravo spremnici energije. Neminovno je da će postojeće tehnologije spremnika energije u budućnosti morati doživjeti važne napretke kako bi omogućile širu primjenu obnovljivih izvora te razvoj električnih automobila.

Literatura

- [1] K. Draženović, V. Šunde, A. Radovan, Ž. Ban, „Optimiranje hibridnog sustava za pohranu energije,“ 14. Savjetovanje HRO CIGRE, Šibenik, Hrvatska, Studeni 2019.
- [2] Reid, D.. “Advanced fibre based energy storage.” (2017).
- [3] 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.
- [4] D. Linden and T. B. Reddy, *Linden’s Handbook of Batteries*. McGraw-Hill Professional, 2002.
- [5] ABB, *The Main Characteristics of UPS Battery Systems - ABB UPS Battery Handbook*. ABB, 2017.
- [6] M. Canova and M. D’Arpino, “Electrochemical energy storage systems for stationary and dynamic applications,” *University Lecture*, 2019.
- [7] R. Zhang, B. Xia, B. Li, L. Cao, Y. Lai, W. Zheng, H. Wang, and W. Wang, “State of the art of lithium-ion battery soc estimation for electrical vehicles,” *Energies*, 2018.
- [8] Marshall Brain, Charles W. Bryant & Clint Pumphrey "How Batteries Work" 1 April 2000.
- [9] A. Code. (2013). *The Baghdad Battery*, <<http://www.ancient-code.com/the-baghdad-battery/>>, Pristupljeno: Listopad 2020
- [10] Franklin, Benjamin (April 29, 1749). "Letter to Peter Collinson". *Franklin Papers*.
- [11] M. Krepelkova, *Evolution of batteries; From experiments to everyday usage*, Prague may 23, poster 2017.

- [12] D. A. Wells, *The Science of Common Things: A Familiar Explanation of the First Principles of Physical Science. For Schools, Families, and Young Students. Illustrated with Numerous Engravings.* Ivison, Blakeman, Taylor & Company, 1859, p. 290.
- [13] Universal Home Experts, *The story of Volta and the First Battery*, February 18, 2015, universalhomeexperts.com
- [14] Alessandro Volta's 270th Birthday, Google, <<https://www.google.com/doodles/alessandro-voltas-270th-birthday>>, Pristupljeno: Studeni 2020.
- [15] M. S. Whittingham, "History, Evolution, and Future Status of Energy Storage," in *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no. Special Centennial Issue, pp. 1518-1534, 13 May 2012
- [16] R. Dell, D.A.J. Rand : *Understanding Batteries*, Royal Society of Chemistry, 2001 ISBN 0-85404-605-4.
- [17] Benson John Lossing, ed. *The New Popular Educator* (London, England: Cassell & Company Limited, 1891), <https://etc.usf.edu/clipart/61100/61123/61123_leclanche.htm>, Pristupljeno: Studeni 2020.
- [18] „EVTronic recharges electric vehicles faster“, ENGiE, (May 3, 2018), <<https://innovation.engie.com/en/news/news/other-innovations/evtronic-recharges-electric-vehicles-faster/9513>>, Pristupljeno: Studeni 2020.
- [19] Olof Ramström, „Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019: Lithium-Ion Batteries“, The Royal Swedish Academy of Sciences, 9 October 2019
- [20] M. S. Whittingham, „Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry“, in *Science*, vol. 192, Issue 4244, pp.1126-1127, 11 June 1976
- [21] "The Nobel Prize in Chemistry 2019". NobelPrize.org. Pristupljeno: Listopad 2020.
- [22] Helmholtz, Hermann Ludwig Ferdinand von. *Hrvatska enciklopedija*, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. Pristupljeno Studeni 2020. ><http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=24882>>
- [23] L. Pearce Williams, "Hermann von Helmholtz | German scientist and philosopher", *Encyclopedia Britannica*, 2020. Pristupljeno: Listopad 2020. <<https://www.britannica.com/biography/Hermann-von-Helmholtz>>
- [24] Double Layer (Surface Science), *Wikipedia*, Pristupljeno: Studeni 2020., <[https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_\(surface_science\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(surface_science))>
- [25] A. K. Samantara and S. Ratha, *Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor*, SpringerBriefs in Materials, 2018
- [26] N. Kularatna, J. Fernando, „Electrical double-layer capacitors: fundamentals, characteristics, and equivalent circuits“ u *Energy Storage Devices for Electronic Systems*, 2014, pp 149 - 186.
- [27] Ljubek, Gabrijela i Marijana Kraljić Roković. "Aktivni materijali koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima." *Kemija u industriji*, vol. 68, br. 9-10 (special issue), 2019, str. 507-520. <<https://doi.org/10.15255/KUI.2019.045>>.
- [28] Generalić, Eni. "Faradejska reakcija." *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*. 20 Oct. 2018. KTF-Split. Pristupljeno: Listopad 2020. <<https://glossary.periodni.com>>.
- [29] F. Barbir, „PEM Fuel Cells: Theory and Practice“, Elsevier Academic Press, 2005
- [30] Dr. Colleen Spiegel , „Designing and Building Fuel Cells“, McGraw-Hill, 2007
- [31] Collecting the History of Fuel Cells, <<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/index.htm>>, Smithsonian Institution, Pristupljeno 28.10.2020
- [32] "VDC Products | VYCON", *Vyconenergy.com*, 2020., Pristupljeno: Listopad 2020. <<https://vyconenergy.com/products/ups/vdc-products/>>
- [33] Babuska, V.; Beatty, S.; DeBlonk, B.; Fausz, J. A review of technology developments in flywheel attitude control and energy transmission systems. In *Proceedings of the 2004 IEEE Aerospace Conference*, Big Sky, MT, USA, 6–13 March 2004; Volume 4, pp. 2784–2800.
- [34] „Gyrobus“, <<https://en.wikipedia.org/wiki/Gyrobus>>, Pristupljeno: Listopad 2020.
- [35] 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.
- [36] WhitePaper, “Electrical Energy Storage. White paper. The International Electrotechnical Commission,” (IEC), Geneva, Switz., 2011