

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

«ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ»

ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΗ: ΔΑΦΝΟΜΗΛΗΣ ΣΤΑΥΡΟΣ

Α.Μ.: 3987

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: κ. ΚΟΥΔΟΥΜΑΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012

Πίνακας περιεχομένων

1. __Εισαγωγή	4
2. Μπαταρίες (Γενικά)	7
2.1 Γιατί χρειαζόμαστε τις μπαταρίες;	7
2.2 Χρήσεις των μπαταριών	8
2.3 Ιστορική αναδρομή	9
2.4 Βασικά στοιχεία των μπαταριών και χημικές αντιδράσεις	12
2.5 Σχεδίαση μπαταριών	17
2.5.1 Σχήματα και μεγέθη μπαταριών	17
2.5.2 Εξαρτήματα μπαταρίας	18
2.5.3 Σχεδιασμός ηλεκτροδίου	20
2.5.4 Σχεδίαση σφραγίσματος της μπαταρίας	23
2.6 Σύνδεση στοιχείων	23
2.7 Άλλα κύρια χαρακτηριστικά μπαταριών	24
2.7.1 Τάση ακροδεκτών μπαταρίας	24
2.7.2 Εσωτερική Αντίσταση	25
2.7.3 Φορτίο (charge) ή χωρητικότητα σε Ah (Amphour capacity)	25
2.7.4 Αποθηκευμένη ενέργεια (stored energy)	26
2.7.5 Ενεργειακή πυκνότητα	26
2.7.6 Ειδική Ισχύς	27
2.7.7 Πυκνότητα ισχύος	27
2.7.8 Διαγράμματα Ragone	27
2.7.9 Κουλομπική απόδοση (Ah efficiency)	29
2.7.10 Ενεργειακή απόδοση (Energy efficiency)	30
2.7.11 Ρυθμός αυτοεκφόρτισης (self discharge rate)	30
2.7.12 Θερμοκρασία λειτουργίας: Ανάγκες θέρμανσης και Ψύξης	30
3. Μπαταρίες Λιθίου	32
3.1 Γενικά	32
3.2 Κατηγορίες μπαταριών λιθίου	33
4. Κατηγοροποίηση των πρωτοβάθμιων μπαταριών λιθίου με βάση τον ηλεκτρολύτη	34
4.1 Θειονυλοχλωρίδιου - Λιθίου (Li/SOCl ₂), Σουλφουχλωριούχο – Λίθιο (Li/SO ₂ Cl ₂) και Λιθίου-Διοξειδίου του Θείου (Li/SO ₂)	35

4.2	Στοιχείο Λιθίου - διοξειδίου του μαγγανίου	38
4.3	Στοιχείο Μονοφθορικό ανθρακικό λίθιο.....	40
4.4	Στοιχείο Λιθίου - δισουλφιδίου Σιδήρου (Li/FeS ₂)	42
4.5	Στοιχεία λιθίου - ιωδίου	45
4.5.1	Στοιχεία λιθίου - ιωδίου	45
4.6	Στοιχεία Λιθίου - Οξειδίου του αργύρου/βαναδίου (Li/Ag ₂ V ₄ O ₁₁).....	47
4.7	Στοιχείο Λιθίου - οξειδίου του χαλκού (Li / CuO)	50
5.	Επαναφορτιζόμενες ή δευτεροβάθμιες μπαταρίες.....	51
5.1	Μπαταρίες με υδατικούς ηλεκτρολύτες.....	52
5.2	Μπαταρίες με μη υδατικούς ηλεκτρολύτες.....	56
5.3	Μπαταρίες ιόντων Λιθίου	56
5.3.1	Γενικά.....	56
5.3.2	Ανάπτυξη μπαταρίας Ιόντων Λιθίου.....	62
5.3.3	Αρνητικά ηλεκτρόδια μπαταρίας ιόντων λιθίου	68
5.3.4	Θετικά ηλεκτρόδια	69
5.4	Κράματα λιθίου	74
5.5	Μπαταρίες Λιθίου - Αέρα (Lithium-Air Batteries).....	75
5.6	Ο ρόλος της νάνο-τεχνολογίας στην ανάπτυξη ηλεκτρικών στοιχείων με ανώτερα χαρακτηριστικά επίδοσης	78
5.7	Θέματα ασφαλείας στις μπαταρίες ιόντων λιθίου.....	81
6.	Φόρτιση επαναφορτιζόμενων μπαταριών.....	83
6.1	Ασφαλής φόρτιση	83
6.2	Η διαδικασία φόρτισης.....	85
6.3	Εκτιμήσεις φόρτισης	86
6.4	Ρυθμός φόρτισης	88
6.5	Μέθοδοι φόρτισης.....	88
6.6	Σταθερό δυναμικό ή σταθερή τάση φόρτισης.....	89
6.7	Σταθερό ρεύμα φόρτισης	90
6.8	Αρχή λειτουργίας φορτιστών	90
7.	Χρήσεις του λιθίου	92
7.1	Μπαταρίες λιθίου για ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα	92
7.2	Συνέργειες με άλλες τεχνολογίες καθαρής ενέργειας.....	96
7.3	Αποθήκευση ενέργειας για την αύξηση της διείσδυσης της ηλιακής και αιολικής ενέργειας	97

7.4 Κυψέλες καυσίμου, προηγμένη ηλεκτρονική και βιοτεχνολογία	98
7.5 Διαστημικές εφαρμογές	99
8. Περιβαλλοντικά ζητήματα σχετικά με τις μπαταρίες λιθίου	102
9. Ποια μπαταρία θα πρέπει να επιλέξω	107
10. Το μέλλον της τεχνολογίας των μπαταριών	108
10.1 Το μέλλον της τεχνολογίας των μπαταριών.....	108
10.2 Μετά το λίθιο, τι έπεται;	111
10.3 Συμπεράσματα	112
Βιβλιογραφία	113
Πηγές.....	114

1. _Εισαγωγή

Η προσφορά και κατανάλωση ενέργειας αποτελούσε πάντα έναν από τους πιο κρίσιμους παράγοντες για την ανάπτυξη οποιασδήποτε κοινωνίας, δημιουργούσε όμως και τις μεγαλύτερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα. Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων αιώνων, στον κόσμο της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα, έγινε ευρέως αποδεκτό ότι αυτό αποτελεί και μία κύρια αιτία της αύξησης των επιπέδων του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, η σταθερή αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, καθώς και η σημαντική βελτίωση της ποιότητας ζωής στο δυτικό κόσμο, οδηγούν σε μια αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας, που σύντομα θα υπερβαίνει την παραγωγική δυνατότητα.

Η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, οι κλιματικές αλλαγές και η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη που σχετίζονται με το τρέχον σύστημα ενέργειας έχουν γίνει μεγάλα πολιτικά ζητήματα και θέματα διεθνούς συζήτησης και ανησυχίας.

Ως εκ τούτου, οικονομικοί και περιβαλλοντικοί λόγοι μας οδηγούν σε μια μετάβαση από την πραγματική ενεργειακή οικονομία σε μια καθαρότερη και βιώσιμη ενέργεια μελλοντικά.

Είναι αναγκαίο να αναπτυχθούν πηγές ενέργειας με μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, με εστίαση της προσοχής μας στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και παράλληλα στην μαζική παραγωγή ηλεκτρικών αυτοκινήτων, που είναι κρίσιμα για τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Οι αναγκαίες αυτές επιλογές θέτουν την ηλεκτροχημική ενεργειακή διαχείριση ως μία από τις σημαντικές τεχνολογικές εξελίξεις για τον 21ο αιώνα.

Πολλές αλλαγές έχουν συμβεί τα τελευταία χρόνια με σκοπό να βελτιωθεί αυτό το συγκεκριμένο σύστημα αποθήκευσης ενέργειας, προκειμένου να μπορέσουν να αναπτυχθούν άλλες τεχνολογίες όπως αυτή της ηλεκτρικής αυτοκινητοβιομηχανίας.

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη των μπαταριών λιθίου και ιόντων λιθίου οι οποίες, εξαιτίας των ανώτερων χαρακτηριστικών επίδοσης, αναμένεται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο σε πληθώρα εφαρμογών όπως για παράδειγμα της ηλεκτροκίνησης.

Οι μπαταρίες λιθίου χαρακτηρίζονται από υψηλή ειδική ενέργεια, υψηλή απόδοση και μεγάλη διάρκεια ζωής. Αυτές οι μοναδικές ιδιότητες έχουν κάνει τις μπαταρίες

λιθίου, ιδανικές πηγές ενέργειας, στην αγορά ηλεκτρονικών ειδών ευρείας κατανάλωσης, με μια παραγωγή, της τάξης των δισεκατομμυρίων μονάδων ετησίως. Αυτές οι μπαταρίες αναμένεται επίσης να διαδραματίσουν ένα εξέχοντα ρόλο ως ιδανικά συστήματα αποθήκευσης ηλεκτροχημικής σε εγκαταστάσεις ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, καθώς και συστημάτων παραγωγής ενέργειας για οχήματα, όπως τα υβριδικά και ηλεκτρικά οχήματα. Ωστόσο, η κλιμάκωση της τεχνολογίας της μπαταρίας λιθίου, για τις εφαρμογές αυτές εξακολουθεί να είναι προβληματική επειδή τα θέματα, όπως η ασφάλεια, το κόστος, μεγάλη θερμοκρασία λειτουργίας και τα υλικά διαθεσιμότητα, δεν έχουν ακόμη επιλυθεί.

Αυτή η ανάλυση επικεντρώνεται κυρίως στην παρούσα κατάσταση της τεχνολογίας μπαταριών λιθίου, στη συνέχεια στο άμεσο μέλλον ανάπτυξης της και, τέλος, εξετάζει σημαντικές νέες κατευθύνσεις με στόχο την επίτευξη κβαντικών αλμάτων στην ενέργεια και ισχύ.

Στο πλαίσιο αυτό, η τεχνολογία μπαταριών Λιθίου – ιόντων Λιθίου είναι η πλέον υποσχόμενη να είναι πρωτοπόρα στα μελλοντικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα.

Οι τεχνολογίες που βασίζονται στο Λίθιο αυτή την στιγμή χρησιμοποιούνται σε πολλά συστήματα μπαταρίας, τόσο για τα πρωτοβάθμια (μη επαναφορτιζόμενα) αλλά και για τα δευτεροβάθμια (επαναφορτιζόμενα).

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν επιλύσει προβλήματα σε πολλές εφαρμογές που απαιτούν συσσωρευτές, συμπεριλαμβανομένων κινητών τηλεφώνων, υπολογιστών και άλλων ηλεκτρονικών συσκευών, αυξάνοντας δραστικά την αυτονομία λειτουργίας αλλά έχοντας και ένα πλήθος άλλων επιθυμητών χαρακτηριστικών.

Η αποθήκευση ενέργειας σε χημική μορφή αποτελεί συχνά ένα χρήσιμο ενδιάμεσο μηχανισμό που επιτρέπει τη μετέπειτα χρήση της υπό άλλες μορφές όπως ηλεκτρική, θερμική, φωτεινή ή μηχανική.

Οι μπαταρίες αποτελούν ηλεκτροχημικά συστήματα που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των μεθόδων ηλεκτροχημικής μετατροπής αποτελεί η ικανότητα τους να υποστούν ισόθερμες μεταβολές, παρακάμπτοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τον περιορισμό που θέτει ο κύκλος Carnot. Αυτό δίνει τη δυνατότητα να επιτευχθούν πολύ μεγαλύτεροι βαθμοί απόδοσης από ότι στην περίπτωση των θερμικών διεργασιών.

2. Μπαταρίες (Γενικά)

2.1 Γιατί χρειαζόμαστε τις μπαταρίες:

Χρησιμοποιούμε ηλεκτρική ενέργεια για παροχή ισχύος στις περισσότερες από τις συσκευές, εξοπλισμό, εργαλεία που χρησιμοποιούμε κάθε μέρα. Αυτό σημαίνει ότι έχουμε δύο βασικές ανάγκες όσον αφορά την ηλεκτρική ενέργεια: παραγωγή και αποθήκευση.

Ο μέσος όρος ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιεί ένα συνηθισμένο σπίτι , είναι πάνω από 30 κιλοβατώρες, κάθε ημέρα. Σχεδόν όλη αυτή η ηλεκτρική ενέργεια δημιουργείται σε μεγάλους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με διάφορα μέσα. Από εκεί, η ηλεκτρική ενέργεια μεταφέρεται μέσα από γραμμές μεταφοράς υψηλής τάσης, μέσω υποσταθμών μετασχηματιστών υποβιβάζεται και κατόπιν μπαίνει στα σπίτια ή τις επιχειρήσεις σε όλο τον κόσμο. Η ενέργεια αυτή στη συνέχεια είναι άμεσα διαθέσιμη στη ζήτηση μας, συνδέοντας τα ηλεκτρικά καλώδια των συσκευών στις πρίζες τροφοδοσίας αυτής της τάσης.

Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται στους σταθμούς παραγωγής από μετατροπή θερμότητας και κινητικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια. Το μεγαλύτερο ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται, οφείλεται σε αποθηκευμένη χημική ενέργεια, συνήθως ορυκτών καυσίμων ή σε άλλες χώρες εκτός Ελλάδος, σε πυρηνική ενέργεια. Άλλες πηγές, όπως η υδροηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιεί την κινητική ενέργεια ποταμών και καταρρακτών, καλύπτουν μόλις το 6% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται.

Η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας που διανέμεται, απαιτεί πρίζες και φισ συσκευών. Αυτό περιορίζει τη χρήση των συσκευών και του εξοπλισμού σε θέσεις που εξυπηρετούνται από κάποια πρίζα. Περιορίζει επίσης την φορητότητά τους σε απόσταση ίση με το μήκος των καλωδίων τροφοδοσίας που μεταβιβάζουν την ηλεκτρική ενέργεια από την πρίζα προς την συσκευή ή τον εξοπλισμό. Σε περιπτώσεις όπου η σύνδεση στην πρίζα είναι δυσάρεστη, όπως με συσκευές που προορίζονται να είναι κινητές και δεν πρέπει να είναι δεσμευμένες από ένα ηλεκτρικό καλώδιο ή αυτό δεν είναι εφικτό επειδή η θέση του εξοπλισμού είναι μακριά από την

πρίζα, είναι απαραίτητοι άλλοι τρόποι παροχής ηλεκτρικής ενέργειας. Κάπου εδώ λοιπόν αναλαμβάνουν δράση οι μπαταρίες.

Υπάρχουν δύο βασικοί λόγοι αποθήκευσης ενέργειας: (1) η ενέργεια πρέπει να είναι διαθέσιμη για χρήση σε μεταγενέστερο χρόνο, ή (2) όταν κάποιος θέλει να μεταφέρει ηλεκτρική ενέργεια μαζί του.

Παραδείγματα ανάγκης αποθήκευσης ενέργειας που παράγεται από τον άνεμο ή τον ήλιο, έχουμε όταν δεν φυσάει ο άνεμος ή όταν ο ήλιος δεν λάμπει.

Παραδείγματα για φορητές εφαρμογές, θα μπορούσαμε να αναφέρουμε: κινητά τηλέφωνα, βηματοδότες και ηλεκτρικά οχήματα.

2.2 Χρήσεις των μπαταριών

Κάθε μέρα χρησιμοποιούμε συσκευές που είναι αποσυνδεδεμένες από το δίκτυο διανομής ηλεκτρικής ενέργειας. Κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές, μέσα αναπαραγωγής MP3, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές και αριθμομηχανές είναι αποσυνδεδεμένες από το δίκτυο και λειτουργούν με μπαταρίες. Βελτιώσεις στην απόδοση της μπαταρίας, επέτρεψαν την επέκταση των λειτουργιών τους, σε συσκευές που απορροφούν μεγάλη ισχύ, καθώς και τη μείωση του μεγέθους τους.

Δεν μπορούμε να αναφέρουμε κάθε εφαρμογή που χρησιμοποιεί μπαταρίες, οι αριθμοί των εφαρμογών και των τύπων ηλεκτρικών μπαταριών είναι υπερβολικά μεγάλοι. Αυτό που ακολουθεί είναι μια σύντομη αναφορά για ορισμένες εφαρμογές, ιδίως εκείνων που απαιτούν ορισμένες εξειδικευμένες μπαταρίες:

- Φορητές καταναλωτικές συσκευές: κινητά τηλέφωνα
- Ιατρικά προϊόντα: διατήρησης ζωής και ενίσχυση της ζωής ιατρικές συσκευές, συμπεριλαμβανομένων, βηματοδοτών, απινιδωτών, βοηθημάτων ακοής, συσκευών διαχείρισης και ελέγχου πόνου, και ιατρικών αντλιών.
- Ηλεκτρικά οχήματα, συμπεριλαμβανομένων των υβριδικών
- Δορυφόροι και γενικά εφαρμογές διαστημικής ναυπηγικής.

Οι δορυφόροι απαιτούν ενέργεια μπαταρίας όταν αυτοί εισέρχονται στην σκιά της γης και οι ηλιακοί συλλέκτες δεν λειτουργούν. Η πρώτη επαναφορτιζόμενη μπαταρία που χρησιμοποιήθηκε στους δορυφόρους ήταν η μπαταρία NiCd (Νικελίου – Καδμίου).

Ξεκινώντας από τη δεκαετία του 1980, οι μπαταρίες νικελίου-υδρογόνου (Ni/H₂) λειτουργούσαν ,ιδίως για γεωστατικούς δορυφόρους. Πιο πρόσφατα, οι μπαταρίες

ιόντων Li(Λιθίου) έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται λόγω του μικρότερου βάρους τους.

Κοστίζει ακριβά να αντικαταστήσει ή να διορθώσει κάποιος δορυφόρους σε γήινη τροχιά, άρα οι ηλεκτρικές στήλες πρέπει να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής. Όπως οι μπαταρίες για την διαστημική ναυπηγική, οι στρατιωτικές μπαταρίες πρέπει να σχεδιάζονται με μεγάλη διάρκεια ζωής και υψηλή αξιοπιστία. Επίσης θα πρέπει να μπορούν να αντιμετωπίζουν ένα ευρύ φάσμα των περιβαλλοντικών συνθηκών.

2.3 Ιστορική αναδρομή

Το πρώτο ηλεκτροχημικό στοιχείο αναπτύχθηκε από τον Ιταλό φυσικό Alessandro Volta το 1792, και το 1800 ο ίδιος εφηύρε την πρώτη μπαταρία, δηλαδή, ένα σύστημα με πολλά στοιχεία σειράς.



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση της μπαταρίας αργύρου-ψευδαργύρου που επινοήθηκε από τον Ιταλό επιστήμονα Alessandro Volta. "A" σημαίνει άργυρος και "Z" ψευδάργυρος.

Η χρήση της μπαταρίας περιγράφεται όμως νωρίτερα, τα χρόνια του Βενιαμίν Φραγκλίνου, ο οποίος το 1748 περιγράφει για την συσσώρευση φορτίων, μέσω όμως πυκνωτών. Αυτό σημαίνει βέβαια ότι ο Φραγκλίνος προηγήθηκε του Βόλτα έστω και με κάποια άλλης μορφής «μπαταρία».

Εικασίες υπάρχουν και για την λεγόμενη μπαταρία της Βαγδάτης , αρκετούς αιώνες προγενέστερα, ότι θα μπορούσε να αναφερθεί σαν γαλβανικό στοιχείο.



Σχήμα 2.2: Η μπαταρία της Βαγδάτης. Μια πρωτόγονη μπαταρία περίπου του 200 πΧ.

Το 1938 ο Γερμανός αρχαιολόγος Wilhelm Konig έφερε στην επιφάνεια ένα από τα πιο περίεργα ευρήματα. Επρόκειτο για ένα μικρό κεραμικό βάζο, ύψους περίπου 15cm, το οποίο περιείχε ένα χάλκινο κύλινδρο στερεωμένο στο χείλος της οπής και μια μικρή σιδερένια ράβδο πακτωμένη στο καπάκι. Αναλύσεις έδειξαν ότι το περιεχόμενό του ήταν κάποιο οξειδωτικό διάλυμα, πιθανότατα κρασί ή ξύδι. Η χρονολόγηση έδειξε ότι το εύρημα του Konig είναι περίπου του 200 πΧ. Το 1940 ο Γερμανός αρχαιολόγος δημοσίευσε μια εργασία με την οποία ισχυριζόταν και τεκμηριώνει ότι το αντικείμενο δεν ήταν τίποτε λιγότερο από μια πρωτόγονη μπαταρία.

Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια δημιουργεί τις προϋποθέσεις για την ανταλλαγή ηλεκτρονίων ενώ το ηλεκτρολυτικό υγρό εξασφαλίζει την «οδό» μετακίνησης αυτών των ηλεκτρονίων.

Το μικρό βάζο στη Βαγδάτη αποδεικνύει, ότι ο Volta δεν ήταν αυτός που ανακάλυψε την μπαταρία. Απλά την ξανα-ανακάλυψε!

Το έργο του Βόλτα ήταν η συνέχεια μιας δουλειάς που είχε ξεκινήσει ο Ιταλός ανατόμος Λουίτζι Γκαλβάνι, ο οποίος από το 1780, είχε παρατηρήσει τις συσπάσεις των μυών νεκρού βατράχου, όταν τα πόδια του έρχονταν σε επαφή με δύο διαφορετικά μέταλλα.

Μέσα σε ένα χρόνο ο Βόλτα αντιλήφθηκε ότι θα μπορούσαν να αντικατασταθούν τα υγρά στο σώμα του βατράχου από ένα χαρτόνι βουτηγμένο σε αλατόνερο και τα βατραχοπόδαρα από δύο άλλα αγώγιμα υλικά. Είχε ήδη διερευνήσει το ηλεκτροστατικό φαινόμενο της χωρητικότητας, το οποίο απαιτούσε μετρήσεις του ηλεκτρικού φορτίου και του ηλεκτρικού δυναμικού. Με βάση αυτή την εμπειρία, ο Βόλτα ήταν σε θέση να εντοπίσει το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του συστήματος, αυτού που ονομάζεται, επίσης, γαλβανικό στοιχείο. Η τάση των ακροδεκτών αυτών που δεν εκφορτίζεται ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ), και έχει σαν μονάδα μέτρησης προς τιμή του, το Βολτ (volt). Το 1800, ο Βόλτα, εφηύρε την μπαταρία, τοποθετώντας πολλά στοιχεία σε σειρά, κυριολεκτικά πασσαλώνοντας το ένα επάνω στο άλλο. Αυτή η στοίβα των στοιχείων έδωσε μια σημαντικά ενισχυμένη ΗΕΔ για την μπαταρία, με μια τάση περίπου 50 Βολτς για ένα συνδυασμό 32 στοιχείων.



Σχήμα2.3: Ηλεκτρική στήλη του Βόλτα

Ο Βόλτα δεν εκτίμησε ότι η τάση οφείλεται σε χημικές αντιδράσεις. Πίστευε ότι τα στοιχεία του ήταν ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, και ότι η συσχετισμένη χημική καταπόνηση στα ηλεκτρόδια (π.χ. διάβρωση) ήταν απλή ενόχληση αρχικά, αντί για το

αναπόφευκτο επακόλουθο της λειτουργίας τους, όπως ο Michael Faraday κατέδειξε το 1834.

Σύμφωνα με τον Faraday, τα θετικά φορτισμένα ιόντα προσελκύονται από την κάθοδο, και τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα προσελκύονται από την άνοδο.

Αργότερα με τα στοιχεία του Daniell το 1836, καθώς οι μπαταρίες παρείχαν πιο αξιόπιστο και μεγαλύτερο ρεύμα, υιοθετήθηκαν από τις βιομηχανίες για σταθερές συσκευές, ιδιαίτερα σε τηλεγραφικά δίκτυα όπου ήταν η μόνη πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, δεδομένου ότι δεν υπήρχαν τότε δίκτυα διανομής ηλεκτρικού ρεύματος.

Κοντά στο τέλος του 19ου αιώνα, η εφεύρεση της ξηράς μπαταρίας, η οποία αντικατέστησε τον υγρό ηλεκτρολύτη με στερεό, «πάστα», έκανε πρακτικές τις φορητές ηλεκτρικές συσκευές.

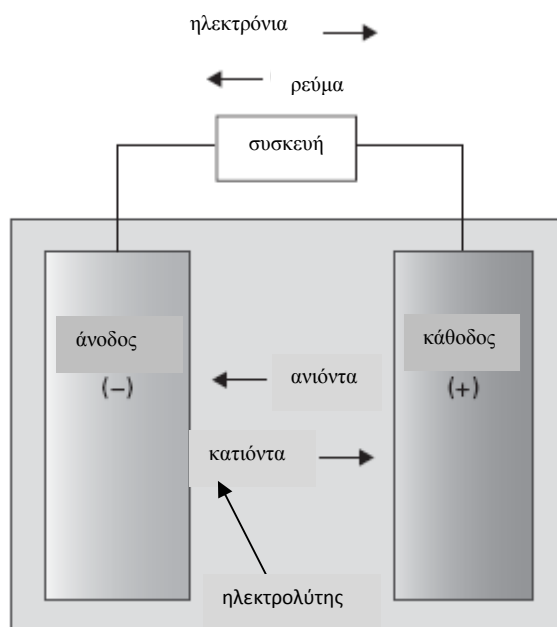
2.4 Βασικά στοιχεία των μπαταριών και χημικές αντιδράσεις

Όποιος σταματά σε ράφια καταστημάτων που πωλούν ηλεκτρονικές συσκευές, θα συνειδητοποιήσει ότι οι μπαταρίες είναι διαθέσιμες σε μια ευρεία ποικιλία σχημάτων και μεγεθών, για να μην αναφέρω άλλα χαρακτηριστικά όπως η τάση και η χωρητικότητα. Βέβαια, όλες τις μπαταρίες έχουν τις ίδιες βασικές εξωτερικές δυνατότητες, που ο χρήστης μπαταρίας παρατηρεί: ένα θετικό και ένα αρνητικό ακροδέκτη. Οι ακροδέκτες αυτοί, είναι η ηλεκτρική σύνδεση από τη μπαταρία προς τις συσκευές. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία κατασκευής ακροδεκτών. Για παράδειγμα, εάν η μπαταρία προορίζεται να αντικατασταθεί από το χρήστη, οι ακροδέκτες είναι μεταλλικοί (συνήθως μολύβδου).

Οι ακροδέκτες συνδέονται με αγωγούς με τρόπο έτσι ώστε να δημιουργούν μια σύνδεση χαμηλής αντίστασης. Όταν οι ακροδέκτες είναι συνδεδεμένοι σε ένα φακό, ένα φορητό ραδιόφωνο ή ακόμη και μια απλή αντίσταση, ηλεκτρόνια ρέουν από τον αρνητικό ακροδέκτη προς τον θετικό ακροδέκτη μέσω του αγωγού (εφόσον βέβαια η μπαταρία είναι επαρκώς φορτισμένη).

Όλα τα στοιχεία και οι μπαταρίες κάνουν το ίδιο πράγμα: μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια. Κάθε ένα αποτελείται από τα ίδια τρία ενεργά συστατικά: άνοδος, κάθοδος και ηλεκτρολύτης. Αυτά είναι τα μόνα στοιχεία που είναι απαραίτητα για να κάνουμε μια λειτουργική μπαταρία που θα μετατρέπει την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια.

Στο σχήμα 2.4 φαίνονται τα ενεργά στοιχεία. Η άνοδος απελευθερώνει ηλεκτρόνια προς την εξωτερική συσκευή. Η κάθοδος δέχεται ηλεκτρόνια από την εξωτερική συσκευή (επιστροφή ηλεκτρονίων).



Σχήμα 2.4: Τα μέρη και η λειτουργία ενός στοιχείου που εκφορτίζεται . Ηλεκτρόνια ρέουν μέσω ενός εξωτερικού αγωγού. Η κυκλοφορία των ιόντων στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη ολοκληρώνει το κύκλωμα.

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα μέσο που περιέχει ιόντα, με θετικά και αρνητικά φορτία (κατιόντα και ανιόντα, αντίστοιχα).

Ένα κύκλωμα πλήρες ή κλειστό, απαιτεί να παράγεται ροή ρεύματος για την παροχή ενέργειας. Τα ιόντα στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη εξυπηρετούν την ολοκλήρωση του ηλεκτρικού κυκλώματος μέσα στο στοιχείο.

Θέλουμε τη μπαταρία να λειτουργεί μετά τη σύνδεσή της με το εξωτερικό κύκλωμα, έτσι η επιλογή των υλικών για ηλεκτρόδια περιορίζεται σε αυτά που αποτελεσματικά επιτρέπουν τα ηλεκτρόνια να βγαίνουν από την άνοδο και σε αυτά που επιτρέπουν την επιστροφή των ηλεκτρονίων για την κάθοδο.

Οι ηλεκτρολύτες συνήθως αποτελούνται από διαλύτη που περιέχει ένα ή περισσότερα άλατα, οξέα, ή βάσεις που διαλύονται (και διαχωρίζονται). Το νερό είναι κοινός διαλύτης για πολλά συστήματα μπαταριών. Επίσης οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται σε συστήματα μπαταρίας, όπως λιθίου και ιόντων λιθίου.

Στο σχήμα 2.4 ηλεκτρόνια μετακινούνται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα από την άνοδο προς την κάθοδο. Στον ηλεκτρολύτη ανιόντα (αρνητικά φορτισμένα ιόντα) μετακινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο και κατιόντα (θετικά φορτισμένα ιόντα) από την πλευρά της ανόδου προς την κάθοδο .

Ηλεκτροχημεία και λειτουργία μπαταρίας

Μια αντίδραση που περιλαμβάνει την κατάργηση ηλεκτρονίων από ένα άτομο ή ένα μόριο ονομάζεται αντίδραση οξειδωσης.

Η κατάσταση του ατόμου που δέχτηκε την οξειδωση, δείχνεται με το (+1) για κάθε ηλεκτρόνιο που χάνεται. Το άτομο ή μόριο τότε λέγεται ότι έχει οξειδωθεί. Από την άλλη πλευρά, η διαδικασία που ηλεκτρόνια προστίθενται σε ένα άτομο ή ένα μόριο ονομάζεται αντίδραση αναγωγής και το άτομο ή το μόριο δείχνεται με το (-1) για κάθε ηλεκτρόνιο που προστίθεται.

Μια μπαταρία για να κάνει τη δουλειά της, πρέπει οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής να γίνονται αυθόρμητα. Όταν συμβαίνει αυτό, η μπαταρία λέγεται ότι εκφορτίζεται.

Αυτό πραγματικά σημαίνει ότι η ενέργεια απελευθερώνεται όταν τα δύο υλικά συνδέονται μεταξύ τους με έναν αγωγό. Το γεγονός αυτό περιορίζει άμεσα τα είδη των χημικών ενώσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργά υλικά στην μπαταρία, σε εκείνα που μπορούν να αλλάξουν εύκολα την οξειδωση τους, ή την κατάσταση του ηλεκτρονικού τους σθένους.

Παράδειγμα ενός ζεύγους με ηλεκτροχημικές αντιδράσεις βρίσκεται στο στοιχείο



Αυτή η αντίδραση μας λέει ότι το στοιχείο ψευδαργύρου σε μηδενική οξειδωτική κατάσταση (όπως είναι όλα τα χημικά στοιχεία) αντιδρά με ιόντα χαλκού $2+$, και αποδίδει ιόντα ψευδαργύρου σε κατάσταση Zn^{2+} (οξειδωσης) και ένα στοιχείο χαλκού (Cu). Για να γίνει αυτό, ο ψευδάργυρος (Zn) πρέπει να χάσει δύο ηλεκτρόνια ενώ το ιόν χαλκού να πάρει δύο ηλεκτρόνια.

Οι αντιδράσεις που απαρτίζουν το στοιχείο Daniell με Zn και Cu^{2+} , προκαλούν αυθόρμητα παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Υπάρχουν δύο τρόποι για να επιτρέπεται αυτές οι αντιδράσεις να συνεχιστούν. Ένας τρόπος είναι να θέσουμε απλά το αναγόμενο στοιχείο (μέταλλο ψευδαργύρου) σε διάλυμα που περιέχει το οξειδωτικό στοιχείο (ιόντα χαλκού).

Η αυθόρμητη αντίδραση στην προηγούμενη εξίσωση, δίνει ηλεκτρόνια που διέρχονται απευθείας από τον ψευδάργυρο στα ιόντα του χαλκού μέσα στο διάλυμα. Τα ιόντα του χαλκού μειώνονται και επικάθονται στην επιφάνεια του ψευδαργύρου. Δυστυχώς, αυτή η αντίδραση δεν είναι δυνατό να ελεγχθεί πολύ καλά και το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας που δημιουργείται δεν είναι δυνατό να αξιοποιηθεί.

Ένας άλλος τρόπος για να πάρουμε ενέργεια από αυτή την ηλεκτροχημική αντίδραση είναι να διαχωριστούν τα ενεργά συστατικά, τα ιόντα χαλκού και του ψευδαργύρου, έτσι ώστε να μην έρχονται σε άμεση επαφή. Ωστόσο, θα πρέπει να υπάρχει ένα πλήρες ηλεκτρικό κύκλωμα για να επιτρέπει την ροή ηλεκτρονίων. Αν αυτό γίνει σωστά, η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να αξιοποιηθεί.

Υπάρχουν μερικά βήματα που πρέπει να ληφθούν για να επιτευχθεί αυτό. Το πρώτο είναι να έχουμε δύο ηλεκτρόδια. Αυτές θα είναι οι περιοχές όπου οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις θα συμβούν. Δεύτερον, τα ηλεκτρόδια πρέπει να βυθιστούν σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη που περιέχει αλάτι, οξύ, ή βάση κάποιου είδους, η οποία όταν διαλύεται σε διαλύτη, όπως το νερό, διασπάται σε ανιόντα και κατιόντα.

Για την πλευρά του χαλκού, θα χρησιμοποιήσουμε το θεικό άλας χαλκού, με τον χημικό τύπο **CuSO₄**, ως ηλεκτρολύτη. Η αντίδραση περιλαμβάνει ιόντα χαλκού, οπότε χρειαζόμαστε ιόντα χαλκού στο διάλυμα ηλεκτρολύτη ούτως ή άλλως. Ο θεικός χαλκός διασπάται σε κατιόντα χαλκού Cu^{2+} και ανιόντα θειικά SO_4^{2-} , καθώς διαλύεται στο νερό.

Ωστόσο, δεν μπορούμε να βάλουμε τα ιόντα χαλκού να είναι σε επαφή με το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου. Αν το κάνουμε, θα καταλήξουμε με την ίδια κατάσταση που είχαμε πριν, οπότε δεν θα έχουμε αξιοποίηση της ενέργειας.

Έτσι, για το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου θα χρησιμοποιήσουμε το θεικό άλας ψευδάργυρου ZnSO_4 ως ηλεκτρολύτη, αφού επίσης διασπάται σε νερό, αλλά παράγει κατιόντα ψευδαργύρου Zn^{2+} και θειικά ανιόντα.

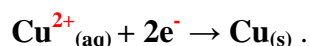
Τώρα, πρέπει να διατηρηθεί ο διαχωρισμός μεταξύ του ψευδαργύρου και των ιόντων χαλκού ενώ παράλληλα να παρέχεται μια διαδρομή για τα ιόντα να κινηθούν ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Το κάνουμε αυτό, ενσωματώνοντας ένα μέσο για να επιτρέψουμε μερικά από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη να περάσουν διαμέσου, αλλά εμποδίζουμε τα ιόντα του χαλκού να κινηθούν στο ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου.

Κατά τη λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου Daniell παρατηρούμε ότι, όσο περνάει ο χρόνος λειτουργίας, το φύλλο του μεταλλικού Zn διαλύεται ενώ αποτίθεται Cu στο φύλλο του μεταλλικού Cu. Αυτό συμβαίνει γιατί στο ηλεκτρόδιο του Zn, που

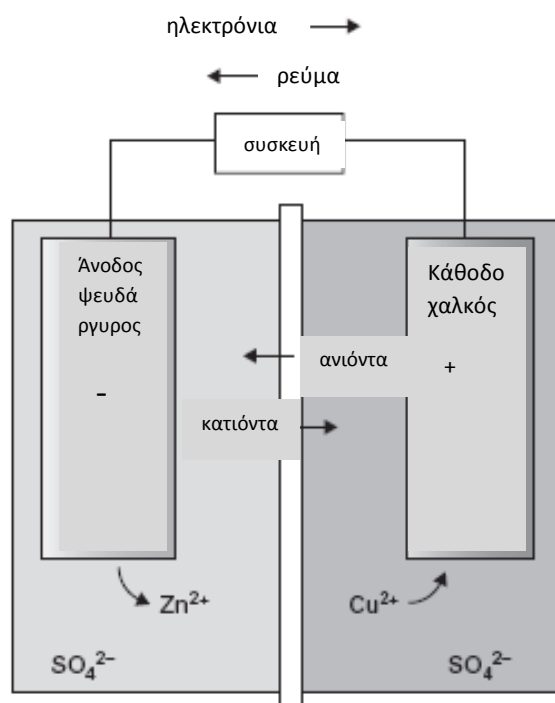
αποτελεί την άνοδο, πραγματοποιείται αντίδραση οξείδωσης του μεταλλικού Zn σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Ενώ στο ηλεκτρόδιο του Cu, που αποτελεί την κάθοδο του στοιχείου πραγματοποιείται αντίδραση αναγωγής του μεταλλικού Cu σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Η ιδέα είναι να επιβραδυνθεί η διαδικασία, έτσι ώστε να μπορούμε να πάρουμε περισσότερη ενέργεια από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και για όσο περισσότερο μπορούμε.



Σχήμα 2.5: Ένα στοιχείο Daniell, είναι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο Ψευδαργύρου - Χαλκού, εντός του οποίου τα ενεργά συστατικά, ψευδάργυρος (μέταλλο) και ιόντα χαλκού, διαχωρίζονται.

Μετά τα παραπάνω βήματα, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μπορούν να ελεγχθούν και η ενέργεια που παράγεται από αυτές μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Όταν το εξωτερικό κύκλωμα είναι συνδεδεμένο και κλειστό, ο ψευδάργυρος οξειδώνεται σε ηλεκτρόνια και ιόντα ψευδαργύρου. Ιόντα ψευδαργύρου διαλύονται στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται με το ηλεκτρικό αγωγό που συνδέει τα ηλεκτρόδια. Από την άλλη πλευρά, τα ιόντα χαλκού μετατρέπονται (αναγωγή) σε

μεταλλικό χαλκό, επειδή τα ηλεκτρόνια κινούνται προς την κάθοδο χαλκού μέσω του ηλεκτρικού αγωγού από τον πλευρά του ψευδάργυρου. Ο μεταλλικός χαλκός που παράγεται, επικάθεται στο ηλεκτρόδιο του χαλκού. Ανιόντα, θεικών ιόντων σε αυτή την περίπτωση, κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου, ενώ κατιόντα κινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση (Σχήμα 2.5).

Η ίδια βασική σειρά των γεγονότων εμφανίζεται σε όλες τις μπαταρίες. Τα στοιχεία μπορεί να είναι διαφορετικά, αλλά οι διαδικασίες είναι βασικά οι ίδιες. Οξειδωση στην άνοδο, αναγωγή στην κάθοδο, κινήσεις ανιόντων και κατιόντων στον ηλεκτρολύτη, και ως εκ τούτου ρεύμα, μεταξύ ανόδου και καθόδου διαμέσου ενός εξωτερικού ηλεκτρικού αγωγού.

2.5 Σχεδίαση μπαταριών

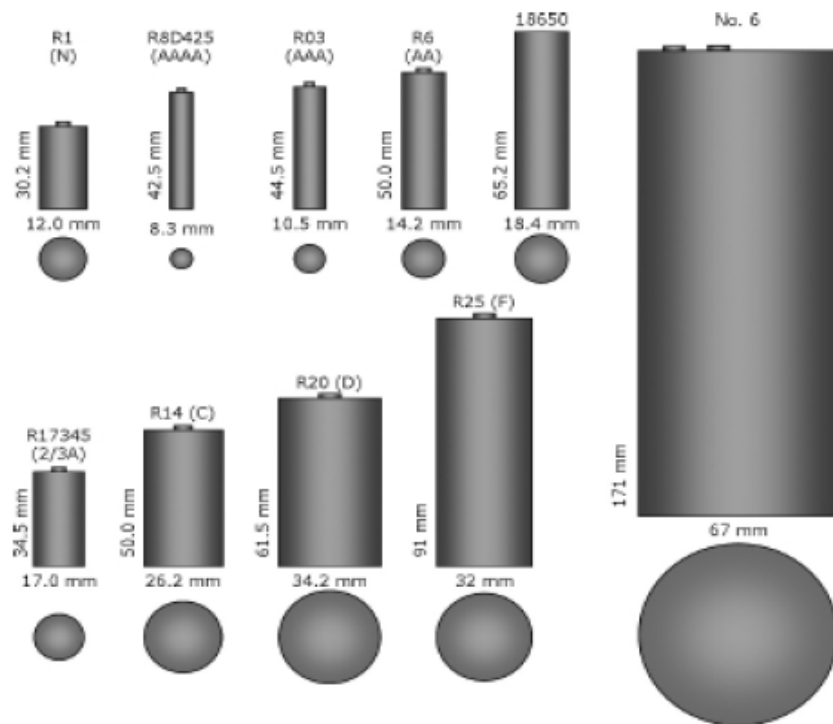
Η χημεία των στοιχείων ανόδου - καθόδου και ηλεκτρολύτη, κάνει μια μπαταρία να εργάζεται. Ωστόσο, ο σχεδιασμός και η κατασκευή μιας μπαταρίας είναι οι ιδιότητες που την καθιστούν πιο αποτελεσματική, ασφαλέστερη, αξιόπιστη ή βολική σε μια χρήση.

Ο σχεδιασμός και η κατασκευή της μπαταρίας απαιτεί τη συμμετοχή διαφόρων επιστημών και της εφαρμοσμένης μηχανικής. Χημικοί, επιστήμονες υλικών, μηχανολόγοι, ηλεκτρολόγοι και χημικοί μηχανικοί συμβάλλουν στο σχεδιασμό, ανάπτυξη, κατασκευή και εφαρμογή των μπαταριών.

2.5.1 Σχήματα και μεγέθη μπαταριών

Οι μπαταρίες έρχονται σε μια εκπληκτική ποικιλία σχημάτων και μεγεθών. Μπορούμε να τις κατατάξουμε σε γενικές κατηγορίες με βάση σαν παράδειγμα το σχήμα τους, οπότε οι μπαταρίες μπορούν να ταξινομηθούν ως κυλινδρικές ή πρισματικές.

Οι κυλινδρικές ή στρογγυλές είναι ίσως το πιο γνωστό είδος σε εμάς, επειδή οι περισσότερες από τις μπαταρίες που χρησιμοποιούμε κάθε μέρα σε εφαρμογές όπως η τηλεόραση, τα τηλεχειριστήρια, τα ραδιόφωνα, οι φακοί, οι αριθμομηχανές, τα ρολόγια, είναι αυτού του είδους.



Σχήμα 2.6: Κοινές κυλινδρικές μπαταρίες. Ο κύκλος παριστάνει την διάμετρο της μπαταρίας

Πρισματικές μπαταρίες. Χρησιμοποιούμε πρισματικές μπαταρίες συνήθως σε τηλέφωνα. Η μικρότερη είναι στερεάς κατάστασης λεπτή μπαταρία φιλμ, πάχους από 5 mm έως 10 mm σχεδιασμένη έτσι ώστε να τοποθετηθεί επί κυκλωμάτων για την παροχή ενέργειας για τη μνήμη, σε ολοκληρωμένα (τσιπάκια) σε ρολόγια, και σε ασύρματους αισθητήρες.

2.5.2 Εξαρτήματα μπαταρίας

Η άνοδος και η κάθοδος είναι όροι που σχετίζονται την εκφόρτιση της μπαταρίας. Ωστόσο, για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, τα ηλεκτρόδια αντιστρέφουν τους ρόλους τους κατά τη διάρκεια της φόρτισης, οπότε θα χρησιμοποιήσουμε τους όρους αρνητικό ηλεκτρόδιο (η άνοδος κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης) και θετικό ηλεκτρόδιο (η κάθοδος κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης) για να περιγράψουμε τα ηλεκτρόδια με έναν γενικότερο τρόπο.

Τα υλικά για το **αρνητικό ηλεκτρόδιο** είναι συνήθως τα μέταλλα, που οξειδώνονται εύκολα. Έτσι, θα παραδώσουν εύκολα τα ηλεκτρόνια τους σε μορφή ιόντων. Τα μέταλλα αυτά περιλαμβάνουν τον **ψευδάργυρο** στο στοιχείο ψευδαργύρου-άνθρακος (Leclanché), τον **αλκαλικό ψευδάργυρο** στο στοιχείο ψευδαργύρου-διοξειδίου του

μαγγανίου (Zn/MnO_2), **το μόλυβδο** σε μπαταρίες μολύβδου-οξέος, **το κάδμιο** σε στοιχείο νικελίου-καδμίου ($NiCd$), το **μεταλλικό υδρίδιο** στα στοιχεία Νικελίου-μεταλλικού υδριδίου και **το λίθιο** στη μπαταρία λιθίου-άνθρακα.

Τα υλικά για θετικό **ηλεκτρόδιο** είναι το **διοξείδιο του μαγγανίου** (MnO_2), το **Οξύ-υδροξείδιο του Νικελίου** ($NiO-OH$), το **οξείδιο του αργύρου** (Ag_2O), και το **οξείδιο του κοβαλτίου-λιθίου** ($LiCoO_2$).

Μια ποικιλία από άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι μονοφθορικός άνθρακας (CF_x), χλωριούχο θειονύλιο ($SOCl_2$), δισουλφίδιο του σιδήρου (FeS_2), φωσφορικός σίδηρος-λίθιο ($LiFePO_4$), διοξείδιο του θείου (SO_2), ιώδιο (I_2) και το οξυγόνο (O_2).

Τα υλικά για το θετικό ηλεκτρόδιο είναι στερεά και είναι συνήθως σε μορφή σκόνης. Το θετικό ηλεκτρόδιο δεν είναι πολύ ηλεκτρικά αγωγίμο, κατά συνέπεια, πρέπει να αναμιχθεί με ένα αγωγίμο υλικό, όπως σκόνη άνθρακα, αιθάλης ή γραφίτη, ή και τα δύο, για να γίνει πιο αγωγίμο. Για να κρατηθεί αυτή η σκόνη, χρησιμοποιείται μαζί με ένα συνδετικό υλικό. Γενικά, συνδετικά υλικά είναι τα πολυμερικά υλικά, όπως το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE ή Teflon) ή φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF).

Το τρίτο σημαντικό στοιχείο που επιτρέπει σε μια μπαταρία να λειτουργήσει είναι ο ηλεκτρολύτης.

Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες γίνονται με διάλυση στο νερό μιας ουσίας που διασπάται σε ιόντα. Παραδείγματα είναι οι βάσεις, συνήθως υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε αλκαλικού τύπου μπαταρίες, ή τα οξέα, όπως το θειικό οξύ (H_2SO_4) σε μπαταρίες μολύβδου οξέος, ή άλατα, όπως το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) και χλωριούχου ψευδαργύρου ($ZnCl_2$) σε στοιχεία ψευδαργύρου-άνθρακα.

Οι μη υδατικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούν οτιδήποτε άλλο εκτός από το νερό, όπως διαλύτη για τα άλατα ηλεκτρολυτών, συνήθως ένα ή περισσότερα οργανικά υγρά. Οι οργανικές λύσεις είναι απαραίτητες στους ηλεκτρολύτες για χρήση σε μπαταρίες λιθίου και ιόντων λιθίου, επειδή το Li (λίθιο) αντιδρά βίαια με νερό.

Ένας τρίτος τύπος είναι ο στερεός ηλεκτρολύτης. Ακριβώς όπως τους ηλεκτρολύτες με υδατικούς διαλύτες, οι στερεοί ηλεκτρολύτες πρέπει να μπορούν να επιτρέπουν την μετακίνηση των ιόντων μεταξύ των θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων. Επειδή είναι στερεά όμως, τα ιόντα δεν μπορούν να κινηθούν τόσο γρήγορα όπως κάνουν σε υγρά, γεγονός το οποίο περιορίζει την ισχύ του στοιχείου. Έτσι, οι μπαταρίες με στερεάς κατάστασης ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται μόνο για χαμηλής ισχύος εφαρμογές.

Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν ιοντικές ενώσεις όπως το LIPON (lithium phosphorus oxynitride) (οξυνιτριδίου του φωσφόρου-λίθιου) και ιωδιούχου λιθίου (LiI). Οι μπαταρίες του τελευταίου είδους, χρησιμοποιούνται στους περισσότερους από τους βηματοδότες σήμερα.

Επίσης, είναι σημαντικό σε μια μπαταρία να συσκευάζονται τα ηλεκτρόδια κοντά μεταξύ τους για τη μεγιστοποίηση της ενεργειακής πυκνότητας. Ωστόσο, θετικά και αρνητικά ηλεκτρόδια δεν μπορεί να είναι τόσο κοντά έτσι ώστε να ακουμπούν μεταξύ τους.

Οι σχεδιαστές των μπαταριών χρησιμοποιούν ένα συστατικό που ονομάζεται διαχωριστής ή διαχωριστήρας, το οποίο αποτρέπει το να κάνουν άμεση επαφή τα δύο ηλεκτρόδια. Ένας διαχωριστής μπαταρίας, έχει δύο λειτουργίες: πρέπει να είναι ένας ηλεκτρικός μονωτής, αλλά και να επιτρέπει τα ιόντα να περάσουν. Ως μονωτής, αποτρέπει τα θετικά και αρνητικά ηλεκτρόδια από το να έρχονται σε επαφή.

Ο διαχωριστής πρέπει επίσης να επιτρέπει σε ιόντα του ηλεκτρολύτη να περάσουν διαμέσου του. Έτσι, ένας διαχωριστής πρέπει επίσης να είναι πορώδες υλικό, έτσι ώστε ο ηλεκτρολύτης να έχει ένα κανάλι, έτσι ώστε τα ιόντα να κινούνται μεταξύ των ηλεκτροδίων.

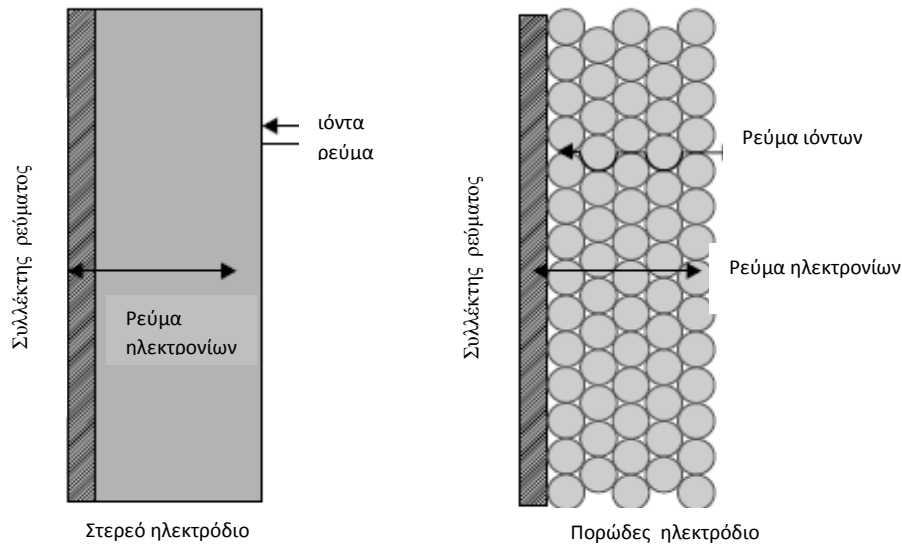
Το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται από και προς το αρνητικό και το θετικό ηλεκτρόδιο μέσω συλλεκτών. Αυτά είναι συνήθως μεταλλικά πλέγματα ή φύλλα ή κορδέλες που επιτρέπουν το ρεύμα να κινηθεί μέσα σε μια μπαταρία από τα ηλεκτρόδια στους πόλους της μπαταρίας.

2.5.3 Σχεδιασμός ηλεκτροδίου

Ο σχεδιασμός του ηλεκτροδίου, μαζί με τα υλικά που αποτελείται, συμβάλλει στην παραγωγή της μπαταρίας. Περισσότερη επιφάνεια σημαίνει περισσότερη ισχύ.

Όμως το πάχος από ένα πορώδες ηλεκτρόδιο(δηλαδή υλικό που περιέχει κενά και τριχοειδείς πόρους στη μάζα του), περιορίζει την ισχύ που μπορεί να παράγει.

Λεπτά ηλεκτρόδια έχουν χαμηλή αντίσταση και έτσι μπορούν να παράγουν υψηλότερη ισχύ.



Σχήμα 2.7: Κατασκευή πορώδους ηλεκτροδίου

Από την άλλη πλευρά, παχύτερα ηλεκτρόδια σημαίνει, συνήθως, πιο ενεργό ηλεκτρόδιο για ένα δεδομένο όγκο, δεδομένου ότι τα λεπτότερα ηλεκτρόδια απαιτούν περισσότερα αδρανή υλικά, όπως συλλέκτες και διαχωριστικά.

Τα ηλεκτρόδια σε κυλινδρικά στοιχεία βασίζονται σε δύο διαφορετικά σχέδια: μορφή κουβαρίστρας και σπειροειδή μορφή.

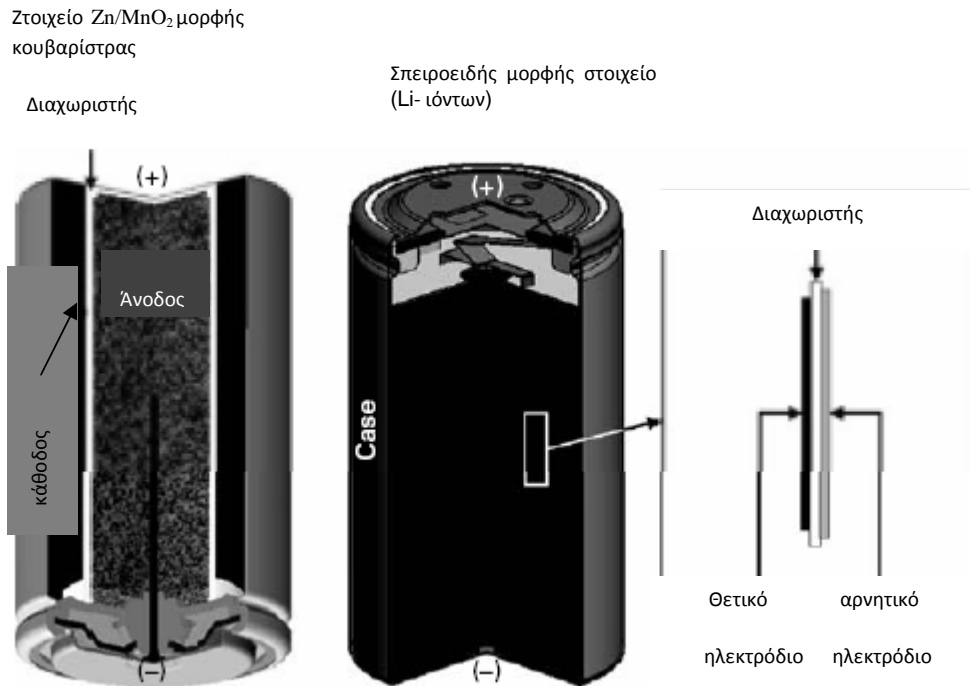
Ένα στοιχείο μορφής κουβαρίστρας, έχει σχεδιαστεί για τη βελτιστοποίηση της ενεργειακής πυκνότητας, αλλά οδηγεί σε μέτρια έως χαμηλά φορτία ενέργειας ή διακοπόμενη χρήση, επειδή τα ηλεκτρόδια είναι παχύτερα.

Στην κοινή μπαταρία το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι από ψευδάργυρο και αποτελεί συγχρόνως το δοχείο (περίβλημα) του στοιχείου. Στο μέσο του δοχείου βρίσκεται το θετικό ηλεκτρόδιο από ράβδο άνθρακα. Ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου με πριονίδια ξύλου ή αλεύρι. Σαν αντιπολωτικό χρησιμοποιείται μίγμα γραφίτη και πυρολουσίτη μέσα σε πορώδες σάκο που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο του άνθρακα.

Σε ένα αλκαλικό στοιχείο Zn/MnO_2 αυτή η σειρά αντιστρέφεται. Το θετικό ηλεκτρόδιο σχηματίζεται από κράμα MnO_2 μέσα σε ένα κύλινδρο και πιέζεται μέσα στο εσωτερικό της μπαταρίας.

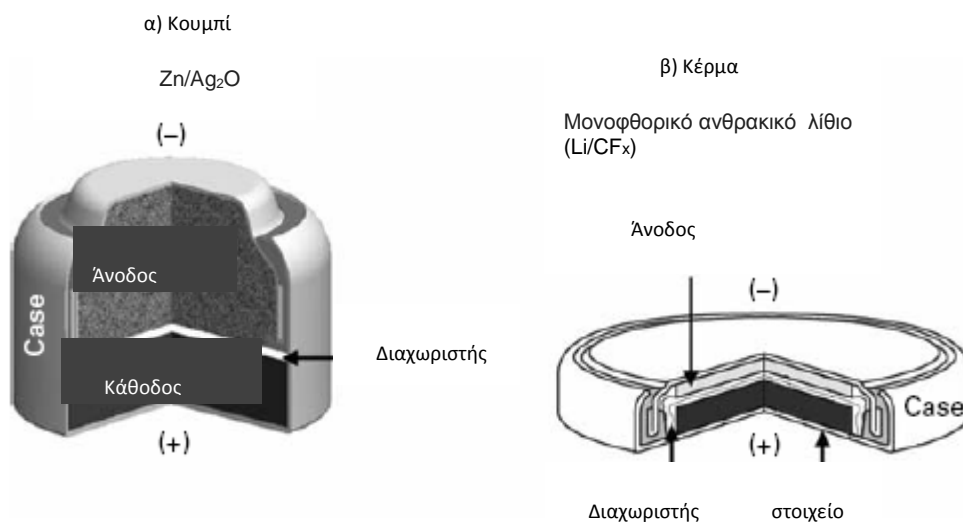
Το εσωτερικό του κυλίνδρου του θετικού ηλεκτροδίου είναι υπενδεδυμένο με ένα διαχωριστή, ενώ το αρνητικό ηλεκτρόδιο, προστίθεται στο κέντρο του κυλίνδρου.

Ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε μορφή σκόνης σε ένα αλκαλικό ηλεκτρολύτη υπό μορφή πάστας (ζελέ).



Σχήμα 2.8: Μορφής κουβαρίστρας και σπειροειδούς μορφής στοιχεία.

Ένα σπειροειδούς μορφής στοιχείο αποτελείται από σπείρα λεπτού θετικού και αρνητικού ηλεκτροδίου με διαχωριστικό μεταξύ τους. Το σφιχτό σαν ρολό ηλεκτρόδιο εισάγεται σε ένα κουτί μπαταρίας.



Σχήμα 2.9: Μπαταρίες τύπου α) κουμπί και β) κέρμα

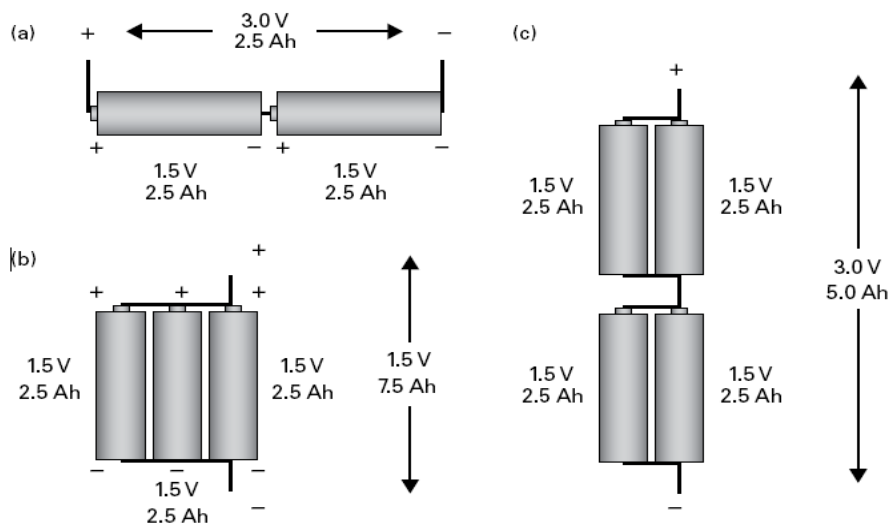
2.5.4 Σχεδίαση σφραγίσματος της μπαταρίας

Η πρώτη μέριμνα στην σχεδίαση των μπαταριών είναι να μην υπάρξει διαρροή. Αυτό σημαίνει ότι ένας μηχανισμός κλεισίματος πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να διατηρείται ο ηλεκτρολύτης και τα ηλεκτρόδια που περιέχονται.

Υπάρχουν διαφορετικοί τρόποι για να ασφαλίσουμε μια μπαταρία. Κυλινδρικά στοιχεία και στοιχεία τύπου κερμάτων μπορούν να σφραγίζονται με λιθοκόλληση (πρεσάρισμα) και ο μονωτής θα πρέπει να χρησιμοποιείται για να διατηρηθούν τα αρνητικά και τα θετικά τερματικά σε απόσταση μεταξύ τους. Ο μονωτής μπορεί να είναι μια ροδέλα (σε στοιχεία μορφής κουμπί και κέρμα) ή πλαστικό δίσκο (σε κυλινδρικά στοιχεία). Άλλα στοιχεία μπορούν να συγκολληθούν με λέιζερ εάν απαιτείται ένα ισχυρότερο σφράγισμα.

2.6 Σύνδεση στοιχείων

Μια μπαταρία διαμορφώνεται συνδέοντας μαζί δύο ή περισσότερα στοιχεία. Μπαταρίες από στοιχεία που είναι συνδεδεμένα σε σειρά (σχήμα 2.10(a)), έχουν την ίδια χωρητικότητα, αλλά η τάση πολλαπλασιάζεται επί τον αριθμό των στοιχείων της σειράς. Μπαταρίες από στοιχεία που είναι συνδεδεμένα παράλληλα έχουν την ίδια τάση με τα μεμονωμένα στοιχεία, αλλά η χωρητικότητα πολλαπλασιάζεται επί τον αριθμό των στοιχείων (σχήμα 2.10(b)). Ο συνδυασμός σύνδεσης μπαταριών σειράς και παράλληλα αυξάνουν και την τάση που εξαρτάται από τον αριθμό των στοιχείων που συνδέονται σε σειρά και την χωρητικότητα που εξαρτάται από τον αριθμό των στοιχείων που συνδέονται παράλληλα (σχήμα 2.10(c)).



Σχήμα 2.10: Μπαταρίες που συνδέονται: a) σε σειρά, b)παράλληλα και c)σε σειρά και παράλληλα

2.7 Άλλα κύρια χαρακτηριστικά μπαταριών

2.7.1 Τάση ακροδεκτών μπαταρίας

Όλες οι μπαταρίες έχουν μια ονομαστική τάση, που δίνει προσεγγιστικά την τιμή της τάσης όταν το στοιχείο παραδίδει ηλεκτρική ισχύ. Η τάση αυτή πρακτικά μεταβάλλεται ανάλογα με το ρεύμα που ρέει. Όταν μεταφέρεται ισχύς στο φορτίο, η τάση της μπαταρίας μειώνεται, ενώ όταν η μπαταρία φορτίζεται η τάση της αυξάνεται.

Αυτή η συμπεριφορά εξηγείται κάνοντας χρήση της έννοιας της εσωτερικής αντίστασης. Η μπαταρία θεωρούμε ότι χαρακτηρίζεται από μια σταθερή τάση E , ενώ η τάση V στους ακροδέκτες μεταβάλλεται ανάλογα με το φορτίο, λόγω της διαφορετικής πτώσης τάσης που παρατηρείται κάθε φορά κατά μήκος της εσωτερικής αντίστασης. Θεωρώντας το ρεύμα I που ρέει από τη μπαταρία προς το φορτίο, ισχύει η εξίσωση:

$$V = E - IR$$

Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι, όταν $I = 0$ η τάση ακροδεκτών ισούται με την τάση E . Γι' αυτό η E ονομάζεται τάση ανοιχτοκύκλωσης (Open Circuit Voltage) OCV. Επίσης όταν η μπαταρία φορτίζεται, η τάση ακροδεκτών αυξάνεται κατά IR .

Η τάση ανοιχτοκύκλωσης OCV δεν είναι σταθερή. Αποτελεί συνάρτηση και άλλων παραγόντων όπως για παράδειγμα της θερμοκρασίας.

2.7.2 Εσωτερική Αντίσταση

Η εσωτερική αντίσταση χαρακτηρίζει την ικανότητα μιας μπαταρίας να ανταποκριθεί σε συγκεκριμένο φορτίο. Καθορίζει την ισχύ εξόδου της μπαταρίας. Γενικά απαιτείται η εσωτερική DC αντίσταση της μπαταρίας να έχει τιμή σημαντικά χαμηλότερη από την αντίσταση φορτίου. Διαφορετικά η πτώση τάσεως στην εσωτερική αντίσταση θα περιορίζει το χρόνο λειτουργίας της μπαταρίας.

Δεν πρόκειται όμως για απλή ωμική αντίσταση, με τη τιμή της να εξαρτάται τόσο από τον τρόπο χρήσης όσο και από τη στάθμη φόρτισης της μπαταρίας. **Συνήθως σημειώνεται αύξηση στην τιμή της όταν η εκφόρτιση φτάνει στο τέλος της.** Αυτό συμβαίνει λόγω μειωμένης αγωγιμότητας των στοιχείων που σχηματίζονται κατά το «άδειασμα» της μπαταρίας.

2.7.3 Φορτίο (charge) ή χωρητικότητα σε Ah (Amphour capacity)

Το ηλεκτρικό φορτίο που μπορεί να τροφοδοτήσει μια μπαταρία είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος.

Η μονάδα SI για το φορτίο είναι το Coulomb, το οποίο εξορισμού είναι το φορτίο που προκύπτει όταν ρέει ρεύμα 1Amp για χρόνο 1s . Όμως η μονάδα αυτή είναι πολύ μικρή για να περιγράψει τις ποσότητες φορτίου που διακινούνται από και προς τη μπαταρία. Για το λόγο αυτό γίνεται χρήση της μονάδας αμπερώριο (Ah). Ένα αμπερώριο είναι το φορτίο που διακινείται όταν ρέει ρεύμα 1 Ampere για χρονικό διάστημα 1h.

Για παράδειγμα, η χωρητικότητα μιας μπαταρίας μπορεί να είναι 10Ah. Θεωρητικά αυτό σημαίνει ότι η συγκεκριμένη μπαταρία μπορεί να παρέχει 1Amp για 10h, ή 2Amps για 5h, ή 10Amps για μία ώρα. Όμως στην πράξη αυτό δεν ισχύει για τους περισσότερους τύπους μπαταριών.

Συνήθως συμβαίνει το εξής: **Αν υποθέσουμε ότι μια μπαταρία είναι σε θέση να εκφορτίζεται με ρυθμό 1Ampere για 10h, τότε η εκφόρτιση της ίδιας μπαταρίας με ρυθμό 10Amperes θα διαρκέσει λιγότερο από 1h.**

Από την άλλη, αν η εκφόρτιση πραγματοποιείται με ρυθμό μικρότερο από αυτόν που αντιστοιχεί στην ονομαστική τιμή, τότε η χωρητικότητα της μπαταρίας μπορεί να αυξηθεί και να ανέλθει σε 110 Ah.

Η παρατηρούμενη εξάρτηση της χωρητικότητας από το ρυθμό εκφόρτισης οφείλεται σε ανεπιθύμητες επιμέρους αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό του H/X στοιχείου. Το φαινόμενο γίνεται περισσότερο εμφανές στις μπαταρίες μολύβδου οξέος, ωστόσο υπάρχει σε όλα τα είδη μπαταριών. Έχει ιδιαίτερη σημασία να μπορούν να μοντελοποιηθούν και να προβλεφθούν οι συνέπειες αυτού του φαινομένου.

2.7.4 Αποθηκευμένη ενέργεια (stored energy)

Σκοπός της μπαταρίας είναι η αποθήκευση ενέργειας. Η ενέργεια που είναι αποθηκευμένη σε μια μπαταρία εξαρτάται από την **τάση ακροδεκτών** και το **αποθηκευμένο φορτίο**. Μονάδα ενέργειας στο SI είναι το Joule. Όμως η μονάδα αυτή είναι μικρή όταν μιλάμε για μπαταρίες και ως εκ τούτου αντ' αυτής χρησιμοποιείται η μονάδα Wh (Watt-hour). 1 Wh είναι η ενέργεια που παράγει σε διάστημα 1 h μια πηγή ισχύος 1W. Συνεπώς 1 Wh = 3600 Joules. Επιπλέον η χρήση της Wh είναι συμβατή με τη χρήση της μονάδας Ah για το φορτίο.

$$\text{Ενέργεια (Wh)} = \text{Τάση (V)} \times \text{Φορτίο (Ah)} = V \times I \times H(\text{ώρες})$$

Όμως η παραπάνω εξίσωση θα πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή. Τόσο η τάση όσο και η χωρητικότητα $I \times H(\text{ώρες})$ Ah μεταβάλλονται σημαντικά ανάλογα με τον τρόπο χρήσης της μπαταρίας. Και τα δύο μεγέθη μειώνονται όταν το ρεύμα αυξάνεται, δηλαδή όταν η μπαταρία εκφορτίζεται ταχύτερα. Επομένως η αποθηκευμένη στην μπαταρία ενέργεια αποτελεί μια μεταβλητή ποσότητα, η οποία μειώνεται όταν η ενέργεια απελευθερώνεται γρήγορα.

Τέλος, η τιμή της αποθηκευμένης ενέργειας που παρέχεται από τον κατασκευαστή της μπαταρίας έχει υπολογιστεί για χρονικό διάστημα εκφόρτισης ίδιο με αυτό της χωρητικότητας σε Ah.

2.7.5 Ενεργειακή πυκνότητα

Ενεργειακή πυκνότητα είναι η ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που είναι αποθηκευμένη ανά κυβικό μέτρο όγκου της μπαταρίας. Έχει μονάδες Wh/m³ ή Wh/L(λίτρο). Όταν η συνολική ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για μια εφαρμογή είναι γνωστή, τότε διαιρώντας την ποσότητα αυτή με την τιμή της ενεργειακής

πυκνότητας προκύπτει προσεγγιστικά ο όγκος του χώρου που θα καταλαμβάνει η μπαταρία.

2.7.6 Ειδική Ισχύς

Ειδική Ισχύς είναι η ποσότητα ισχύος που αποδίδει η μπαταρία ανά kg μάζας μπαταρίας. Έχει ως μονάδα $W \cdot kg^{-1}$. Πρόκειται για μια πολύ ευμετάβλητη και «ανώμαλη» ποσότητα καθώς η ισχύς που παρέχεται από την μπαταρία εξαρτάται πρωτίστως από το φορτίο στο οποίο αυτή είναι συνδεδεμένη. Κάθε μπαταρία χαρακτηρίζεται από μια μέγιστη τιμή ισχύος. Δεν είναι συνετό να λειτουργεί η μπαταρία κοντά σε αυτήν την τιμή για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από κάποια δευτερόλεπτα, διότι η διάρκειά της και η αποδοτικότητά της μειώνεται πολύ.

Κάποιες μπαταρίες έχουν πολύ καλή τιμή ειδικής ενέργειας αλλά μικρή τιμή ειδικής ισχύος. Αυτό σημαίνει ότι είναι σε θέση να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας αλλά μπορούν να δώσουν αυτή την ενέργεια με βραδείς ρυθμούς.

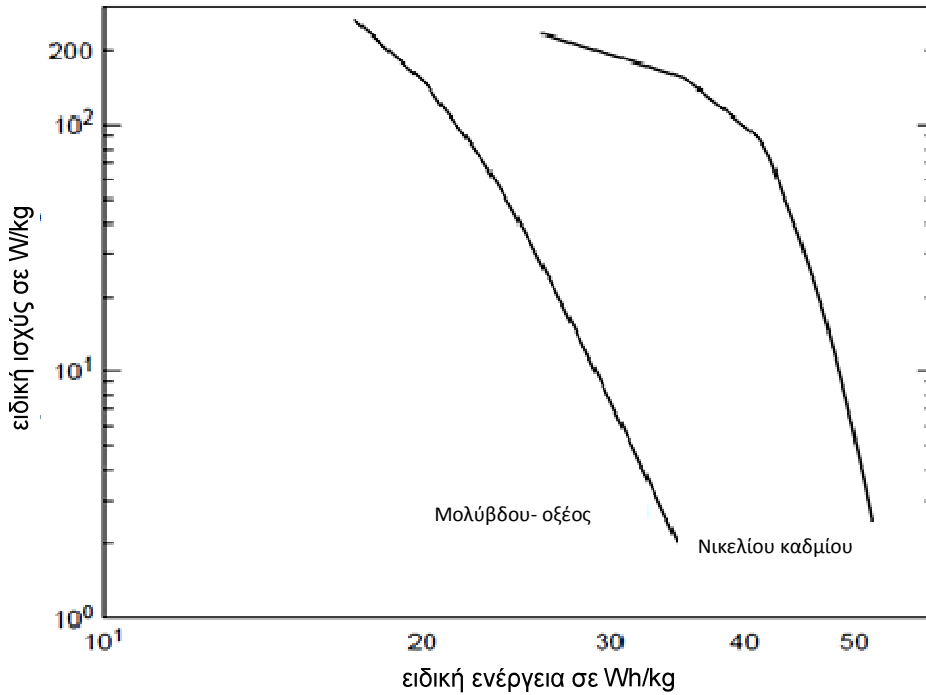
2.7.7 Πυκνότητα ισχύος

Πυκνότητα ισχύος είναι η ποσότητα ισχύος που αποδίδει η μπαταρία ανά κυβικό μέτρο όγκου της μπαταρίας. Έχει ως μονάδα W/m^3 ή W/L .

2.7.8 Διαγράμματα Ragone

Το πώς η αύξηση της ειδικής ισχύος συνοδεύεται από ταυτόχρονη μείωση της ειδικής ενέργειας για συγκεκριμένο τύπο μπαταρίας αποτυπώνεται σε διαγράμματα Ragone. Σε αυτά γίνεται χρήση λογαριθμικής κλίμακας καθώς η ισχύς που εξάγεται από την μπαταρία μπορεί να διαφέρει σημαντικά για διαφορετικές εφαρμογές. Στο παρακάτω σχήμα παρατίθεται το διάγραμμα Ragone για δύο τύπους μπαταρίας.

Διάγραμμα Ragone για μπαταρίες μολύβδου-οξέος και νικελίου-καδμίου

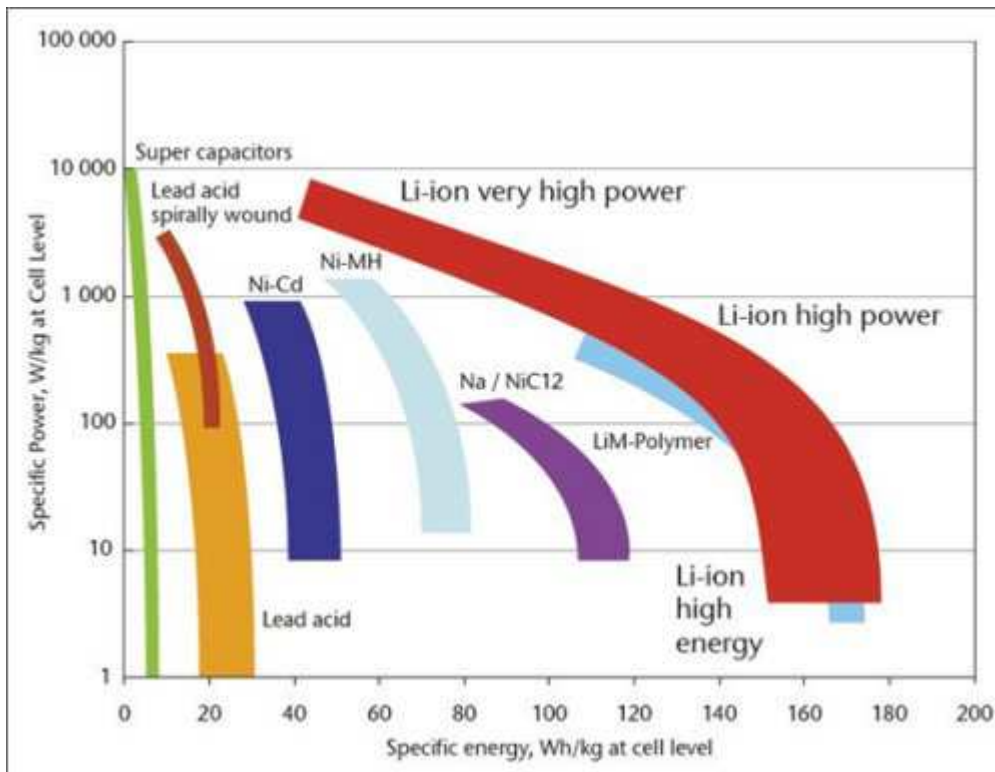


Σχήμα 2.11: Σύγκριση των χαρακτηριστικών συμπεριφοράς δύο διαφορετικών τύπων μπαταριών μέσω του διαγράμματος Ragone.

Από το παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι και τα δύο είδη μπαταριών υπακούουν στον κανόνα που θέλει την ειδική ενέργεια να μειώνεται καθώς αυξάνεται η ειδική ισχύς. Για μεγέθη ισχύος από 1 έως 100 W.kg⁻¹ η μπαταρία NiCd εμφανίζει ελαφρώς μικρότερη μεταβολή στην τιμή της ειδικής ενέργειας. Όμως για τιμές ειδικής ισχύος από 100W.kg⁻¹ και πάνω η ειδική ενέργεια της NiCd φαίνεται να μειώνεται με πολύ ταχύτερους ρυθμούς απ' ότι η μολύβδου οξέος.

Τέτοια διαγράμματα Ragone χρησιμοποιούνται για τη σύγκριση διαφόρων πηγών ενέργειας, όχι μόνον μπαταριών.

Στην περίπτωση του συγκεκριμένου διαγράμματος, και αν αγνοήσουμε τον παράγοντα του κόστους (που επιβαρύνει τις NiCd έναντι των μολύβδου οξέος) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι NiCd αποδίδουν καλύτερα όταν οι απαιτήσεις ειδικής ισχύος δεν υπερβαίνουν τις 100 W.kg⁻¹. Όμως, για υψηλότερες τιμές ειδικής ισχύος, της τάξεως των 250 W.kg⁻¹ η επιλογή της μπαταρίας μολύβδου οξέος αρχίζει να γίνεται πιο ελκυστική.



Σχήμα 2.12: Διάγραμμα Ragone για τις διάφορες χημείες μπαταριών. (Πηγή: US Department of Energy)

Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα των τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των συσσωρευτών (οξύ μολύβδου, νικέλιο – υδρίδιο μετάλλου, νικέλιο – σίδηρος, ψευδάργυρος – αέρας, σίδηρος – αέρας, νάτριο – θείος, λίθιο, κτλ) και τα κύρια προτερήματά τους είναι οι ενεργειακές πυκνότητές τους (μέχρι 150 και 2000Wh/kg για το λίθιο) και η τεχνολογική τους ωριμότητα (Σχήμα 2.12). Κύριο μειονέκτημα τους εντούτοις είναι η σχετικά χαμηλή διάρκειά τους για μεγάλο εύρος ανακύκλωσης.

2.7.9 Κουλομπική απόδοση (Ah efficiency)

Μια ιδανική μπαταρία θα ήταν σε θέση να αποδώσει το 100% του φορτίου που εισήχθη σε αυτήν κατά τη φόρτιση. Στην πραγματικότητα όμως κάτι τέτοιο δε συμβαίνει. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη απωλειών στο ρεύμα.

Η ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου που μπορεί να εξαχθεί από την μπαταρία κατά την εκφόρτιση εκφρασμένη ως ποσοστό επί της ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου που αποθηκεύτηκε σε αυτήν κατά τη φόρτιση ονομάζεται κουλομπική απόδοση. Η κουλομπική απόδοση προκύπτει μεγαλύτερη από την ενεργειακή απόδοση.

2.7.10 Ενεργειακή απόδοση (Energy efficiency)

Ορίζεται ως ο λόγος της ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας που παρέχεται από την μπαταρία προς την ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται προκειμένου να επανέλθει η μπαταρία στην κατάσταση πριν την εκφόρτιση.

Ο τρόπος χρήσης μιας μπαταρίας επηρεάζει, εκτός των ήδη προαναφερθέντων μεγεθών, και την ενεργειακή απόδοση της. Για παράδειγμα, σε περιπτώσεις ταχείας φόρτισης και εκφόρτισης της ίδιας μπαταρίας παρατηρείται σημαντική μείωση της ενεργειακής της απόδοσης.

2.7.11 Ρυθμός αυτοεκφόρτισης (self discharge rate)

Οι περισσότερες μπαταρίες εκφορτίζονται όταν δε χρησιμοποιούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτό σημαίνει ότι κάποιοι τύποι μπαταριών δε συνίσταται να αφήνονται για μεγάλες χρονικές περιόδους χωρίς επαναφόρτιση.

Ο ρυθμός εκφόρτισης μεταβάλλεται ανάλογα με τον τύπο της μπαταρίας άλλα και με παράγοντες όπως η θερμοκρασία - μεγαλύτερες θερμοκρασίες συνεπάγονται σημαντικά αυξημένη αυτοεκφόρτιση.

2.7.12 Θερμοκρασία λειτουργίας: Ανάγκες θέρμανσης και Ψύξης

Παρόλο που οι περισσότερες μπαταρίες λειτουργούν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, κάποιες μπαταρίες λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ως εκ τούτου απαιτούν θέρμανση για να ξεκινήσουν τη λειτουργία τους και ψύξη στη διάρκεια της χρήσης τους.

Άλλοι τύποι μπαταριών παρουσιάζουν μείωση της απόδοσής τους όταν λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Κάτι τέτοιο είναι μεν ανεπιθύμητο, μπορεί όμως να ξεπεραστεί αν συμπεριληφθεί σύστημα θέρμανσης της μπαταρίας.

Η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας και η ανάγκη για ψύξη ή/και θέρμανση μιας συστοιχίας μπαταριών είναι στοιχεία τα οποία ο σχεδιαστής της μπαταρίας πρέπει να λάβει υπόψη κατά τη φάση της σχεδίασης.

3. Μπαταρίες Λιθίου

3.1 Γενικά

Η ανάπτυξη των μπαταριών λιθίου ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του 1950 και συνεχίζεται μέχρι σήμερα με βάση τις απαιτήσεις σε στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές, που χρειαζόταν υψηλή πυκνότητα ισχύος, υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, όπως επίσης και μικρότερο βάρος. Αυτή η τελευταία απαίτηση είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα διαστημικά οχήματα, λόγω του υψηλού κόστους ανά γραμμάριο της εκτόξευσής τους σε τροχιά.

Το μέταλλο λίθιο έχει χαμηλή πυκνότητα και υψηλό δυναμικό, έτσι ήταν μια φυσική επιλογή για το υλικό του ακροδέκτη ανόδου.

Οι μπαταρίες λιθίου χρειάζονται μη υδατικούς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι αποτελούνται γενικά από οργανικούς διαλύτες. Έτσι, η εύρεση κατάλληλων διαλυτών και αλάτων για τους ηλεκτρολύτες ήταν κεντρικής σημασίας για την ανάπτυξη των μπαταριών λιθίου.

Οι ονομαστικές τάσεις των στοιχείων λιθίου μπορεί τυπικά να είναι κάπου μεταξύ 1,5 V και 3,0 V, ανάλογα με τον τύπο του υλικού καθόδου.

Η εκτεταμένη έρευνα και προσπάθεια ανάπτυξης οδήγησε στην εμπορευματοποίηση μίας ποικιλίας από διαφορετικούς τύπους μπαταριών λιθίου κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970.

Μία από τις πρώτες μπαταρίες λιθίου που ξεκίνησε εμπορικά ήταν η μπαταρία λιθίου-διοξειδίου του θείου. Το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για το στοιχείο λιθίου-διοξείδιο του θείου, απονεμήθηκε το 1969, και τα στοιχεία αυτά βρίσκονται στο εμπόριο από το 1972. Οι μπαταρίες Λιθίου-διοξειδίου του θείου έχουν αντικατασταθεί σε μεγάλο βαθμό σε πολλές εφαρμογές από τις μπαταρίες λιθίου-χλωριούχου θειονύλιου, αρχής γενομένης από τα τέλη του 1970 λόγω της υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητάς τους, της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής, και την ικανότητα τους να λειτουργούν καλά σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το διοξείδιο του θείου και το χλωριούχο θειονύλιο είναι υγρά υλικά καθόδου. Περισσότερες ποικιλίες μπαταριών λιθίου στερεάς καθόδου αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960 και του 1970. Μεταξύ αυτών ήταν (και αυτό δεν αποτελεί όλο τον κατάλογο) το οξείδιο του χαλκού, το σουλφίδιο του χαλκού, το

δισουλφίδιο του σιδήρου, ο χρωμικός άργυρος, το πεντοξείδιο του βαναδίου, το διοξείδιο του μαγγανίου, και ο μονοφθοριούχος άνθρακα.

Τα δύο τελευταία συστήματα χρησιμοποιούνται συνήθως σήμερα από καταναλωτές, των ιατρικών και βιομηχανικών εφαρμογών. Οι μπαταρίες Λιθίου- μονοφθοριούχου άνθρακα εμφανίστηκαν για πρώτη φορά στο εμπόριο στην Ιαπωνία από την Matsushita Battery Industrial Company το 1973, ενώ οι μπαταρίες λιθίου-διοξειδίου του μαγγανίου εισήχθησαν στην αγορά το 1976.

Οι μπαταρίες Λιθίου-ιωδίου αντικατέστησαν τις μπαταρίες ψευδαργύρου- οξειδίου υδραργύρου σε βηματοδότες αρχής γενομένης από τις αρχές του 1970. Ο πρώτος βηματοδότης που τροφοδοτείται από μπαταρία λιθίου-ιωδίου, αναπτύχθηκε από τον Wilson Greatbatch και εμφυτεύτηκε πρώτη φορά το 1972.

3.2 Κατηγορίες μπαταριών λιθίου

Υπάρχουν δύο είδη μπαταριών λιθίου, οι οποίες περιέχουν πολύ υψηλά επίπεδα ενέργειας, και χωρίζονται στα εξής:

1. Μπαταρίες μετάλλου λιθίου, που είναι μη επαναφορτιζόμενες.

Αυτές επίσης ονομάζονται πρωτοβάθμιες μπαταρίες λιθίου. Επειδή οι μπαταρίες λιθίου σχεδιάζονται να παρέχουν υψηλά επίπεδα ισχύος, η ηλεκτρική ενέργεια σε αυτές τις μπαταρίες είναι σημαντική, πράγμα που σημαίνει ότι τέτοιες μπαταρίες μπορούν να δημιουργήσουν μερικές φορές ένα μεγάλο ποσό θερμότητας, αν βραχυκυκλωθούν. Επιπλέον, τα χημικά στοιχεία αυτών των μπαταριών μπορεί να πιάσουν φωτιά αν γίνει κάποια ζημιά ή αν είναι ακατάλληλα σχεδιασμένα ή δεν έχουν συναρμολογηθεί σωστά.

2. Μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion), που είναι επαναφορτιζόμενες.

Αυτός ο τύπος μπαταρίας περιλαμβάνει αυτές που αναφέρονται ως λιθίου πολυμερούς (Li-Po) μπαταρίες. Αυτές επίσης ονομάζονται και δευτερογενείς ή δευτεροβάθμιες μπαταρίες λιθίου.

4. Κατηγοροποίηση των πρωτοβάθμιων μπαταριών λιθίου με βάση τον ηλεκτρολύτη

Οι πρωτοβάθμιες ηλεκτρικές μπαταρίες, που είναι ευρέως διαθέσιμες στους καταναλωτές, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη σε υδατικές και μη υδατικές.

Οι υδατικές μπαταρίες περιέχουν ηλεκτρολύτη που έχει βάση το νερό. Οι ηλεκτρολύτες μπορεί να είναι όξινοι, περισσότερο ή λιγότερο ουδέτεροι, ή πιο συχνά, αλκαλικοί ή βασικοί.

Μπαταρίες με αλκαλικούς ηλεκτρολύτες είναι ο πιο κοινός τύπος των υδατικών μπαταριών που διατίθενται σήμερα για χρήση σε φορητές συσκευές που χρειάζονται μεγάλη ισχύ.

Το νερό είναι φθινό και εξαιρετος διαλύτης για πολλούς διαφορετικούς τύπους ιόντων ηλεκτρολυτών. Αυτό αντιστοιχεί σε υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η οποία, μαζί με την σωστή επιλογή των άλλων ενεργών υλικών και το σχεδιασμό της μπαταρίας, επιτρέπει στην μπαταρία να παράγει υψηλά επίπεδα ρεύματος.

Η χρήση ηλεκτρολυτών με βάση το νερό όμως περιορίζει τα είδη των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το λίθιο σαν παράδειγμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί επειδή αντιδρά χημικά γρήγορα και βίαια με το νερό του υδατικού ηλεκτρολύτη και σχηματίζεται αέριο υδρογόνο. Οι περισσότερες πρωτογενείς μπαταρίες με υδατικά διαλύματα αλκαλίων ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούν τον ψευδάργυρο ως υλικό ανόδου, λόγω της υψηλής πυκνότητας ενέργειας που παράγεται.

Το νερό αντιδρά άμεσα με ουσίες που έχουν υψηλές ηλεκτροχημικές δυνατότητες, με αποτέλεσμα, τα είδη των υλικών των ηλεκτροδίων, ιδιαίτερα τα υλικά για την άνοδο, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υδατικό ηλεκτρολύτη είναι περιορισμένα. Ως αποτέλεσμα, η τάση των μπαταριών ενός υδατικού ηλεκτρολύτη εμφανίζεται

συνήθως στην περιοχή των 1,4 V έως 1,6 V για κάθε στοιχείο (τουλάχιστον για πρώτη φορά πριν τη χρήση), ανάλογα με τον τύπο του υλικού που χρησιμοποιείται ως υλικό καθόδου.

4.1 Θειονυλογλωρίδιου - Λιθίου (Li/SOCl₂), Σουλφουγλωριούχο - Λίθιο (Li/SO₂Cl₂) και Λιθίου-Διοξειδίου του Θείου (Li/SO₂)

Οι μπαταρίες σε αυτή την ενότητα ονομάζονται συστήματα υγρής καθόδου, διότι το υλικό της καθόδου είναι είτε υγρό είτε διαλύεται σε ένα υγρό. Αυτό σημαίνει ότι ο ηλεκτρολύτης και η κάθοδος είναι από το ίδιο υλικό. Σημαίνει επίσης ότι το υλικό καθόδου στον ηλεκτρολύτη είναι σε άμεση επαφή με την άνοδο λιθίου.

Σε μια απλή κατασκευή, η άμεση αντίδραση της καθόδου με την άνοδο θα κατέστρεφαν τις δραστικές ουσίες χωρίς χρήσιμη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Όμως, όπως και με άλλα συστήματα μπαταριών λιθίου, ένα παθητικό στρώμα σχηματίζεται στην επιφάνεια του λιθίου όταν εκτίθεται στην κάθοδο. Η άμεση αντίδραση ανόδου-καθόδου είναι αυτό-περιοριστική έτσι ώστε να δημιουργήσει ένα προστατευτικό στρώμα στο Λίθιο. Είναι σημαντικό το παθητικό στρώμα να είναι και ηλεκτρικά μη αγωγίμο και ιοντικά αγωγίμο για να επιτρέψει την μπαταρία να αποφορτιστεί.

Μια παρενέργεια του προστατευτικού στρώματος στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων είναι η τάση καθυστέρησης. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την απόδοση της μπαταρίας, τουλάχιστον προσωρινά.

Όπως και με την κάθοδο αέρα στα στοιχεία ψευδαργύρου-αέρος, τα συστήματα με υγρή κάθοδο χρειάζονται ένα ηλεκτρόδιο το οποίο πρέπει να παρέχει ένα χώρο όπου μπορούν να μπουν ηλεκτρόνια κατά την εκφόρτιση των στοιχείων. Και πάλι παρόμοια με ένα στοιχείο ψευδαργύρου-αέρος, η κάθοδος σε στοιχείο υγρής καθόδου είναι συνήθως κατασκευασμένη από εξαιρετικά πορώδη άνθρακα, όπως το μαύρο ακετυλένιο και ένα συνδετικό υλικό, π.χ. το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE ή Teflon).

Τα στοιχεία Λιθίου-χλωριούχου θειονύλιου (Li/SOCl₂) έχουν μια από τα υψηλότερες τάσεις μεταξύ των πρωτογενών στοιχείων λιθίου, 3,6 V έως 3,9 V, και μία από τις υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας. Χρειάζεται επίσης ένα από τα πιο εύκολα διαθέσιμα υλικά, από αυτά που χρησιμοποιούνται στα στοιχεία υγρής καθόδου. Το χλωριούχο θειονύλιο είναι ένα ανόργανο υγρό, που σημαίνει ότι δεν περιέχει

άνθρακα. Χρησιμοποιείται τόσο ως υλικό για την κάθοδο αλλά και ως ηλεκτρολύτης σε ένα διαλύτη. Το αλάτι ηλεκτρολύτης είναι συνήθως λιθίου-χλωριούχου αλουμινίου (LiAlCl₄), αν και χρησιμοποιείται περιστασιακά και του λιθίου- χλωριούχου γάλλιου (LiGaCl₄).

Πίνακας 4.1: Περιγραφή χαρακτηριστικών λιθίου – χλωριούχο θειονύλιο (Li/SOCl₂)

Άνοδος	Φύλλο ή φύλλα λιθίου (Li)
Αντίδραση ανόδου	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$
Κάθοδος	<p>Το χλωριούχο θειονύλιο (SOCl₂) αντιδρά σε ένα ηλεκτρόδιο που αποτελείται από ακετυλένιο, μαύρο άνθρακα και πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE, επίσης γνωστό ως τεφλόν). BrCl (χλωριούχο βρώμιο) μπορεί να προστεθεί στο SOCl₂. Συνολικά η αντίδραση καθόδου είναι:</p> $2SOCl_2 + 4e^- \rightarrow S + SO_2 + 4Cl^-$
Σύνθεση Ηλεκτρολύτη	λίθιο-χλωριούχο αλουμίνιο (LiAlCl ₄) μέσα σε χλωριούχο θειονύλιο (SOCl ₂)
Αντίδραση εκφόρτισης της μπαταρίας	$4 Li + 2 SOCl_2 \rightarrow S + SO_2 + 4 LiCl$
Ονομαστική τάση στοιχείου	Από 3.6 V έως 3.9 V
Ενεργειακή πυκνότητα	Από 240 έως 750 Wh /kg και 630 έως 1,270 Wh /dm ³
Συνήθως διαθέσιμα μεγέθη	κυλινδρικά στοιχεία και πρισματικά στοιχεία.

Πίνακας 4.2: Περιγραφή χαρακτηριστικών μπαταρίας σουλφουχλωριούχου - Λιθίου
(Li/SO₂Cl₂)

Άνοδος	Φύλλο ή φύλλα λιθίου (Li)
Αντίδραση ανόδου	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$
Κάθοδος	<p>Το σουλφουχλωριούχο λίθιο αντιδρά σε ένα ηλεκτρόδιο που αποτελείται από ακετυλένιο, μαύρο άνθρακα και πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE, επίσης γνωστό ως τεφλόν BrCl₂ (χλωριούχο βρώμιο) μπορεί να προστεθεί στο SOCl₂. Συνολικά η αντίδραση καθόδου είναι:</p> $SO_2Cl_2 + 2 e^- \rightarrow SO_2 + 2 Cl^-$
Σύνθεση Ηλεκτρολύτη	λίθιο-χλωριούχο αλουμίνιο (LiAlCl ₄) μέσα σε χλωριούχο θειονύλιο (SO ₂ Cl ₂)
Αντίδραση εκφόρτισης της μπαταρίας	$2 Li + SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + 2 LiCl$
Ονομαστική τάση στοιχείου	Από 3.91 V έως 3.95 V
Ενεργειακή πυκνότητα	Από 404 έως 480 Wh /kg και από 956 έως 1,040 Wh /dm ³

Πίνακας 4.3: Περιγραφή χαρακτηριστικών μπαταρίας λιθίου-διοξειδίου του Θείου
(Li/SO₂)

Άνοδος	Φύλλο ή φύλλα λιθίου (Li)
Αντίδραση ανόδου	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$
Κάθοδος	<p>Το Διοξείδιο του Θείου αντιδρά σε ένα ηλεκτρόδιο που αποτελείται από ακετυλένιο, μαύρο άνθρακα και πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE, επίσης γνωστό ως τεφλόν</p> <p>Συνολικά η αντίδραση καθόδου είναι:</p> $2 SO_2 + 2 e^- \rightarrow S_2O_4$
Σύνθεση Ηλεκτρολύτη	Βρωμιούχο λίθιο (LiBr) σε ακετονιτρίλιο.
Αντίδραση εκφόρτισης της μπαταρίας	$2 Li + 2 SO_2 \rightarrow Li_2 S_2O_4$

Ονομαστική τάση στοιχείου	2.95 V
Ενεργειακή πυκνότητα	Από 160 έως 486 Wh /kg και από 185 έως 1,070 Wh /dm ³

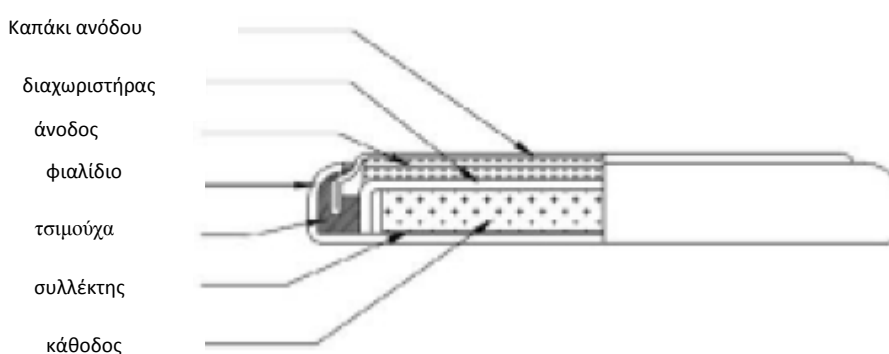
4.2 Στοιχείο Λιθίου - διοξειδίου του μαγγανίου

Στα στοιχεία λιθίου με στερεά υλικά καθόδου ανήκει και το στοιχείο λιθίου διοξειδίου του μαγγανίου (Li/MnO₂) το οποίο ήταν από τα πρώτα που χρησιμοποιήθηκε.

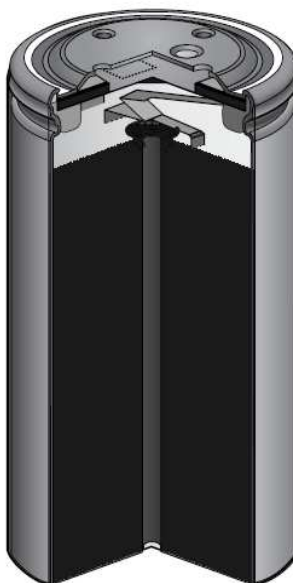
Το διοξείδιο του μαγγανίου MnO₂ πρέπει να υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες στην περιοχή των 300°C έως 400°C έτσι ώστε να γίνει κατάλληλο για χρήση με στοιχεία λιθίου. Η θερμική επεξεργασία αφαιρεί το νερό από την δομή του MnO₂ και αλλάζει την μορφή του. Αν αυτό δεν γίνει σωστά, τα στοιχεία λιθίου που συνδυάζονται με το MnO₂ θα τείνουν να σχηματίζουν αέρια υποπροϊόντα που προκύπτουν από εσωτερική συσσώρευση πίεσης και θα οδηγήσει το στοιχείο σε ακραίες συνθήκες.

Το MnO₂ αναμιγνύεται με αγωγίμη σκόνη άνθρακα, όπως το μαύρο ακετυλένιο ή τον γραφίτη και συνδετικό υλικό, συνήθως από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE ή Teflon).

Μια διατομή ενός στοιχείου Li/MnO₂ σε μορφή κέρματος φαίνεται στο Σχήμα 4.1 και σε μορφή κυλινδρική στο σχήμα 4.2



Σχήμα 4.1: Εγκάρσια διατομή ενός στοιχείου Li/MnO₂ μορφής κέρματος



Σχήμα 4.2: Εγκάρσια διατομή ενός στοιχείου Li/MnO₂ μορφής κυλινδρικής.

Τα τυπικά χαρακτηριστικά των στοιχείων λιθίου/διοξειδίου του μαγγανίου (Li/MnO₂) δίνονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Περιγραφή χαρακτηριστικών στοιχείων λιθίου-διοξειδίου του μαγγανίου (Li/MnO₂)

Άνοδος	Φύλλο ή φύλλα λιθίου (Li)
Αντίδραση ανόδου	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$
Κάθοδος	<p>Το διοξείδιο του μαγγανίου (MnO₂) σε σκόνη, που έχει υποστεί θερμική επεξεργασία και είναι αναμειγμένο με άνθρακα σε σκόνη, όπως μαύρο ακετυλένιο ή γραφίτη, για τη βελτίωση της αγωγιμότητας του και ένα συνδετικό υλικό όπως πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE, ή τεφλόν)</p> <p>Συνολικά η αντίδραση καθόδου είναι:</p> $MnO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiMnO_2$
Σύνθεση Ηλεκτρολύτη	Άλας λιθίου, όπως υπερχλωρικό λίθιο (LiClO ₄) ή σουλφονικό τριφλορομεθάνιο λιθίου (LiO ₃ SCF ₃), διαλυμένο σε έναν ή περισσότερους οργανικούς διαλύτες, όπως το ανθρακικό προπυλένιο και το διμεθοξυαιθάνιο.

Αντίδραση εκφόρτισης της μπαταρίας	$\text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{LiMnO}_2$
Ονομαστική τάση στοιχείου	3.0 V
Ενεργειακή πυκνότητα	Από 100 έως 500 Wh /kg και από 240 έως 770 Wh /dm ³
Συνήθως διαθέσιμα μεγέθη	Κυλινδρικά στοιχεία Κέρματος Πρισματικές 9 V

4.3 Στοιχείο Μονοφθορικό ανθρακικό λίθιο

Έχουμε παρατηρήσει ότι οι περισσότερες χημικές ενώσεις καθόδου είναι οξειδία μετάλλου (για παράδειγμα MnO_2 , AgO και CuO) ή ακόμη και αμέταλλα οξειδία του θείου (SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , με τα δύο τελευταία να είναι επίσης γνωστά σαν οξειχλωρίδια) σε συνδυασμό με σουλφίδια μετάλλων κυρίως FeS_2 . Ο λόγος για αυτό είναι ότι τέτοιες ενώσεις έχουν κατά κανόνα υψηλές δυνατότητες και είναι χημικά αρκετά σταθερές.

Ωστόσο, υπάρχει ένα άλλο είδος χημική ένωσης που, τουλάχιστον θεωρητικά, μπορεί να αποφέρει υψηλής ενεργειακής πυκνότητας στοιχεία: οι φθοριούχες ενώσεις. Σαν παράδειγμα, ένα στοιχείο βασισμένο σε συνδυασμό Λιθίου με φθόριο (F_2) θα έχει μια τάση ανοικτού κυκλώματος των 5,9 V! Όμως, ένα στοιχείο Li/F_2 δεν είναι ρεαλιστικό, αλλά χρησιμοποιώντας υλικά καθόδου κατασκευασμένα από φθόριο μπορεί κάτι να γίνει. Η τάση καταλήγει χαμηλότερη από εκείνη του Li / F_2 , αλλά μπορεί να διατηρηθεί μια σχετικά υψηλή ενεργειακή πυκνότητα.

Ο μονοφθορικός ανθρακας (CF_x) είναι το καλύτερο παράδειγμα ενός πρακτικού υλικού καθόδου με βάση το φθόριο. Το CF_x που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες σήμερα συντίθεται από την άμεση αντίδραση του αερίου φθορίου με άνθρακα ως πρώτη ύλη, όπως κοκ πετρελαίου ή παρόμοιο. Υψηλές θερμοκρασίες, μεταξύ 350°C και 600°C, είναι απαραίτητες για να οδηγήσουν σε ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Το αέριο φθορίου είναι πολύ επικίνδυνο και δύσκολο να διαχειριστεί, λόγω της αντιδραστικότητας του, έτσι, λίγες εταιρείες έχουν τη δυνατότητα ή την επιθυμία να το κατασκευάσουν. Τα στοιχεία αυτά είναι κάπως ακριβά, λόγω του κόστους του F_2 .

Το υλικό του άνθρακα που χρησιμοποιείται μπορεί να γίνει με επίπεδα φύλλα από άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους με έναν τρόπο που μοιάζει με ένα δίκτυο από εξάγωνα. Αυτό το είδος ονομάζεται γραφένιο και στο αυτό στοιβάζεται το ένα

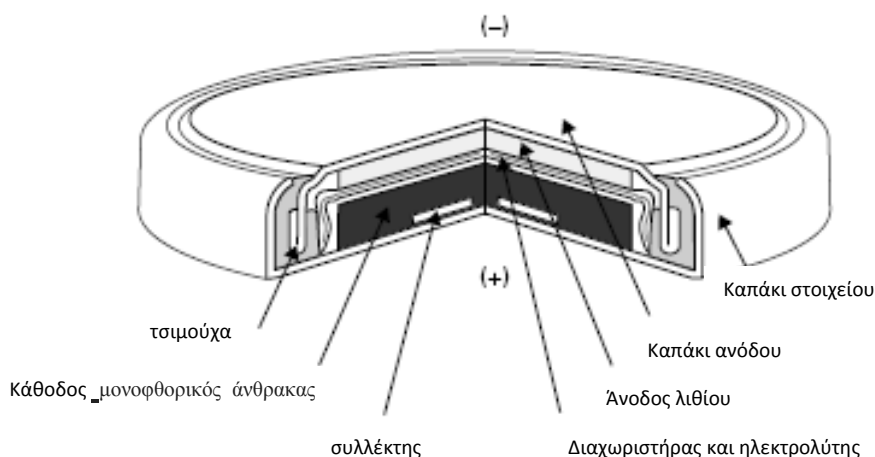
φύλλο πάνω στο άλλο, για να δημιουργήσουν μια τρισδιάστατη δομή από στρώματα γραφενίου.

Αυτή είναι η αρχέτυπη δομή του γραφίτη. Στην πραγματικότητα, ο γραφίτης όπως και πολλά άλλα υλικά άνθρακα έχουν λόγω διαθρωτικών διαταραχών όχι και τόση τάξη μεταξύ των επιπέδων τους.

Όταν αντιδρούν με F_2 , τα περισσότερα από τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με ένα άτομο φθορίου. Όμως, τα άτομα άνθρακα στα άκρα των φύλλων γραφενίου μπορούν να συνδυαστούν με περισσότερα από ένα άτομο φθορίου. Το τελικό αποτέλεσμα είναι CF_x , όπου x είναι ο μέσος αριθμός των ατόμων φθορίου ανά άτομο άνθρακα σε όλο το υλικό. Η τιμή του x είναι γενικά μεταξύ 0,9 έως 1,2 για τα υλικά της μπαταρίας.

Ένα μοναδιαίο μέγεθος του στοιχείου Λιθίου / CF_x , είναι ένα μικρό κυλινδρικό στοιχείο που ονομάζεται «μπαταρία καρφίτσα». Αυτό το στοιχείο είναι περίπου 4 mm και διατίθεται σε δύο μήκη 26 mm και 36 mm. Αυτά τα στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν αρχικά σε λάμπες αλιευτικού εξοπλισμού στην Ιαπωνία.

Τα χαρακτηριστικά των στοιχείων Li/CF_x συνοψίζονται στον Πίνακα 4.3.



Σχήμα 4.3: Εγκάρσια διατομή ενός στοιχείου Λιθίου / CF_x μορφής κέρματος

Πίνακας 4.5: Περιγραφή χαρακτηριστικών στοιχείων μονοφθορικού ανθρακικού λιθίου

Άνοδος	Φύλλο ή φύλλα λιθίου (Li)
Αντίδραση ανόδου	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$
Κάθοδος	Μονοφθορικός άνθρακας (CF _x) σε σκόνη αναμειγνύεται με ένα άλλο άνθρακα σε σκόνη, όπως το μαύρο ακετυλένιο και ένα συνδετικό υλικό, για να βελτιωθεί η αγωγιμότητα. Συνολικά η αντίδραση καθόδου είναι: $CF + Li^+ + e^- \rightarrow C + LiF$
Σύνθεση Ηλεκτρολύτη	Αλάτι λιθίου, κυρίως τετραφθοριοβορικού λιθίου (LiBF ₄), διαλυμένο σε έναν ή περισσότερους οργανικούς διαλύτες, όπως το ανθρακικό προπυλένιο και το διμεθοξυαιθάνιο.
Αντίδραση εκφόρτισης της μπαταρίας	$x Li + CF_x \rightarrow C + x LiF$
Ονομαστική τάση στοιχείου	3.0 V
Ενεργειακή πυκνότητα	Από 215 έως 590 Wh /kg και από 500 έως 1,050 Wh /dm ³
Συνήθως διαθέσιμα μεγέθη	Κυλινδρικά στοιχεία Στοιχεία κέρματος

4.4 Στοιχείο Λιθίου - δισουλφιδίου Σιδήρου (Li/FeS₂)

Είναι η πιο πρόσφατη ανεπτυγμένη μπαταρία. Είναι 1.5V τάσης λειτουργίας, υψηλής ενέργειας, και μικρού βάρους, με καλή απόδοση σε συνθήκες υψηλής ή χαμηλής θερμοκρασίας. Παρέχουν υψηλά χαρακτηριστικά απόδοσης, σούπερ επιδόσεις ασφαλείας, πράσινη και μακράς διάρκειας ζωή αποθήκευσης.

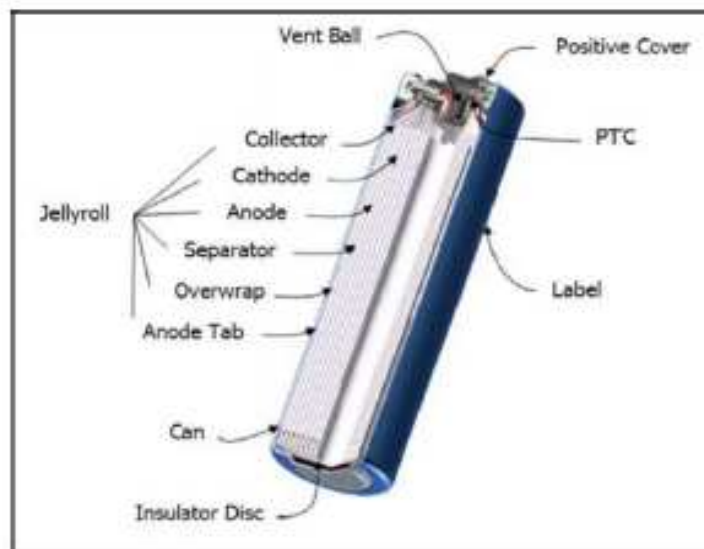
Χαρακτηριστικά:

- Άμεση συμβατότητα: μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε εφαρμογή των πρωτοβάθμιων 1.5V μπαταριών.
- 6 φορές μεγαλύτερη από την κανονική αλκαλική μπαταρία κάτω από υψηλή εφαρμογή εκφόρτισης- κατανάλωσης, όπως ψηφιακή φωτογραφική μηχανή, κλπ.
- Πιο σταθερή και υψηλότερη τάση λειτουργίας από τις κανονικές αλκαλικές μπαταρίες.
- 10-ετή διάρκεια ζωής
- Χαμηλό ποσοστό αυτοεκφόρτισης (1% ετησίως)
- Μικρό βάρος.
- Φιλική στο περιβάλλον (Δεν προσθέτει υδράργυρο, ή κάδμιο, ή μόλυβδο).

Κύριες Εφαρμογές:

- Ψηφιακή φωτογραφική μηχανή
- Ψηφιακό βίντεο
- PDA
- MP3
- Φορητό VHF ενδοεπικοινωνίας
- Αναλογική φωτογραφική μηχανή
- Βιντεοκάμερα
- Αυτοκίνητο κούρσας
- Παιχνίδια απομακρυσμένου ελέγχου.

Κατασκευάστηκαν για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή κατανάλωση ενέργειας όπως οι ψηφιακές κάμερες και ο σχεδιασμός τους τις βοηθά να συναγωνίζονται τα μεγάλα ποσοστά κατανάλωσης που έχουν κάποιες άλλες συσκευές.



Σχήμα 4.4: Τομή μιας κυλινδρικής μπαταρίας Λιθίου- δισουλφιδίου Σιδήρου (Li/FeS₂)

Μια εναλλακτική λύση για τα υλικά καθόδου τύπου μεταλλικού οξειδίου είναι οι ενώσεις σουλφιδίων που σχηματίζονται από το συνδυασμό ενός μετάλλου με άτομα θείου και όχι άτομα οξυγόνου. Ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι το δισουλφίδιο σιδήρου (FeS₂).

Το πλεονέκτημα των στοιχείων Li/FeS₂ είναι ότι μπορούν να προσφέρουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα σε υψηλότερα επίπεδα ισχύος από τις αλκαλικές μπαταρίες Li/MnO₂ που αντικαθιστούν.

Τα στοιχεία Li/FeS₂ διατίθενται σε δύο μεγέθη κυλινδρικών στοιχείων. Χαρακτηριστικά των στοιχείων φαίνονται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.6: Περιγραφή χαρακτηριστικών στοιχείων Λιθίου- δισουλφιδίου Σιδήρου (Li/FeS₂)

Άνοδος	Φύλλο ή φύλλα λιθίου (Li)
Αντίδραση ανόδου	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$
Κάθοδος	<p>Το δισουλφίδιο του σιδήρου (FeS₂) σε σκόνη με άνθρακα σε σκόνη μαζί με συνδετικό υλικό.</p> <p>Συνολικά αντίδραση καθόδου είναι:</p> $\text{FeS}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + 2 \text{S}_2^-$

Σύνθεση Ηλεκτρολύτη	Ιωδιούχο λίθιο (LiI) σε συνδυασμό με οργανικούς διαλύτες όπως διμεθοξυαιθάνιο
Αντίδραση εκφόρτισης της μπαταρίας	$4 \text{ Li} + \text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$
Ονομαστική τάση στοιχείου	1.8 V
Ενεργειακή πυκνότητα	Από 130 έως 310 Wh /kg και από 400 έως 560 Wh /dm ³
Συνήθως διαθέσιμα μεγέθη	Κυλινδρικά στοιχεία

4.5 Στοιχεία λιθίου - ιωδίου

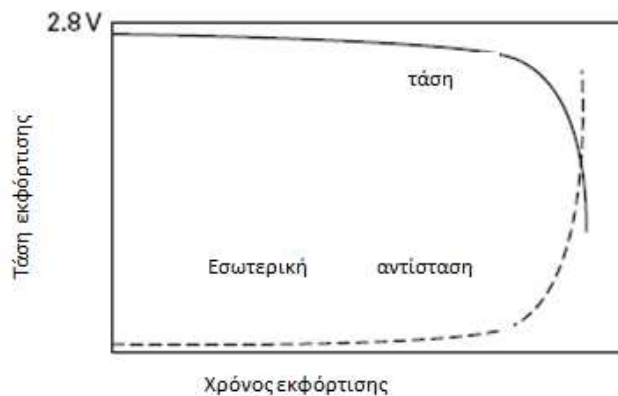
4.5.1 Στοιχεία λιθίου - ιωδίου

Το στοιχείο λιθίου-ιωδίου (Li/I₂) είναι μεταξύ αυτών που χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης και είναι το πιο συνηθισμένο από αυτά που είναι σήμερα διαθέσιμα στο εμπόριο. Η βασική τους εφαρμογή είναι οι βηματοδότες. Οι βηματοδότες είναι ιατρικές συσκευές εμφυτεύσιμες και χρησιμοποιούνται για την ηλεκτρική τόνωση των ιστών της καρδιάς. Η ηλεκτρική διέγερση βοηθά μια καρδιά, σε καρδιοπαθείς, των οποίων οι κτύποι έχουν πολύ αργό ρυθμό (σε ιατρικούς όρους, βραδυκαρδία). Το φορτίο είναι ισχύος της τάξης των δεκάδων milliwatts. Βηματοδότες αναμένεται να έχουν διάρκεια ζωής μέχρι και 10 περίπου χρόνια, ανάλογα με τη συγκεκριμένη θεραπεία του ασθενούς. Ο πρώτος βηματοδότης που τροφοδοτήθηκε από ένα στοιχείο Li/I₂ εμφυτεύθηκε το 1972. Για πάνω από 30 χρόνια, τα στοιχεία Li/I₂ είναι η βασική πηγή ενέργειας για τους εμφυτεύσιμους βηματοδότες.

Το I₂ (ιώδιο), που είναι το υλικό καθόδου, σταθεροποιείται συνδυάζοντας το με ένα πολυμερές υλικό, συνήθως πολυ-2-βινυλοπυριδίνη (P2VP).

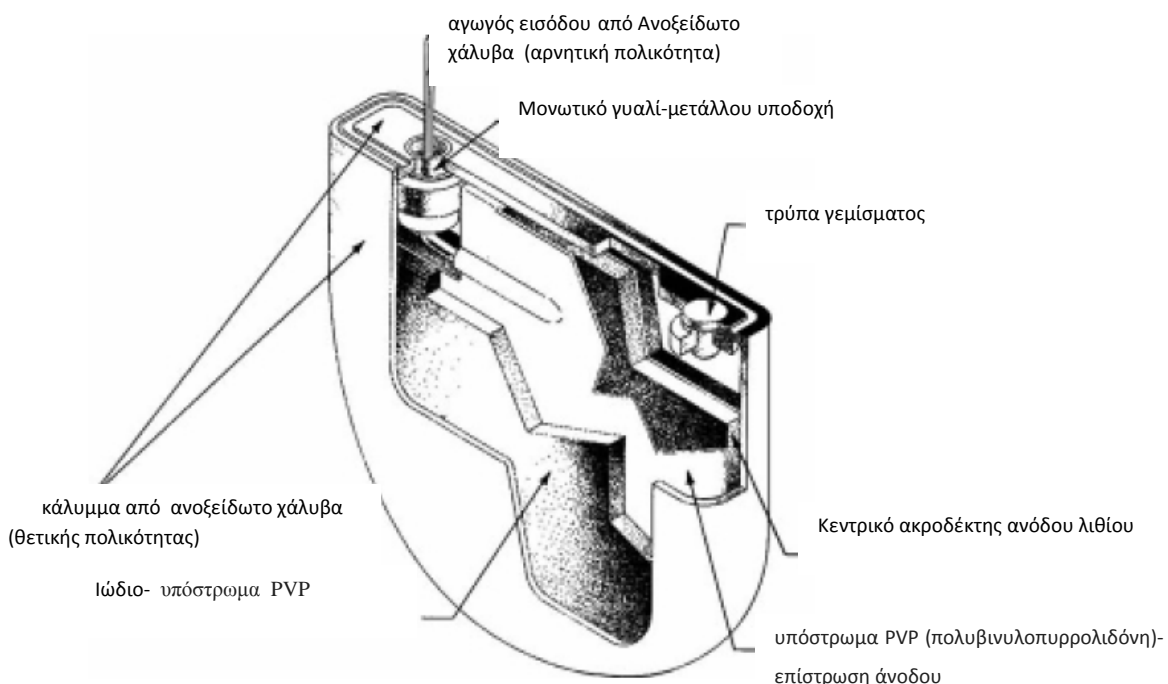
Η άμεση αντίδραση της ανόδου λιθίου με την κάθοδο ιωδίου σχηματίζουν έναν στερεό ηλεκτρολύτη, ιωδιούχο λίθιο (LiI), το οποίο χρησιμεύει ως ηλεκτρολύτης και διαχωριστήρας.

Η κίνηση των ιόντων μέσα σε στερεό LiI είναι μάλλον αργή, έτσι τα στοιχεία Li/I₂ περιορίζονται σε χαμηλά ποσοστά εκφόρτισης πράγμα ιδιαίτερα επιθυμητό για την λειτουργία των βηματοδοτών.



Σχήμα 4.5: Τάση εκφόρτισης και εσωτερική αντίσταση ενός στοιχείου Li/I_2

Η συμπεριφορά της τάσης και της εσωτερικής αντίστασης, παρέχει έναν τρόπο να προβλέψουμε πότε θα εξαντληθεί η μπαταρία. Αυτή είναι μια σημαντική ανησυχία για τη διάρκεια ζωής και πρόβλεψη καλής λειτουργίας των μπαταριών σε συσκευές εμφύτευσης. Η μακροζωία της μπαταρίας πρέπει να προβλεφθεί με ακρίβεια, έτσι ώστε στη συνέχεια η συσκευή να μπορεί να αντικατασταθεί με ασφάλεια πριν από την ολοκλήρωση εκφόρτισης της μπαταρίας και την αδυναμία της συσκευής να παρέχει θεραπεία.



Σχήμα 4.6: Εγκάρσια τομή ενός στοιχείου Li/I_2 σε βηματοδότη

Πίνακας 4.7: Περιγραφή χαρακτηριστικών στοιχείων Li/I₂

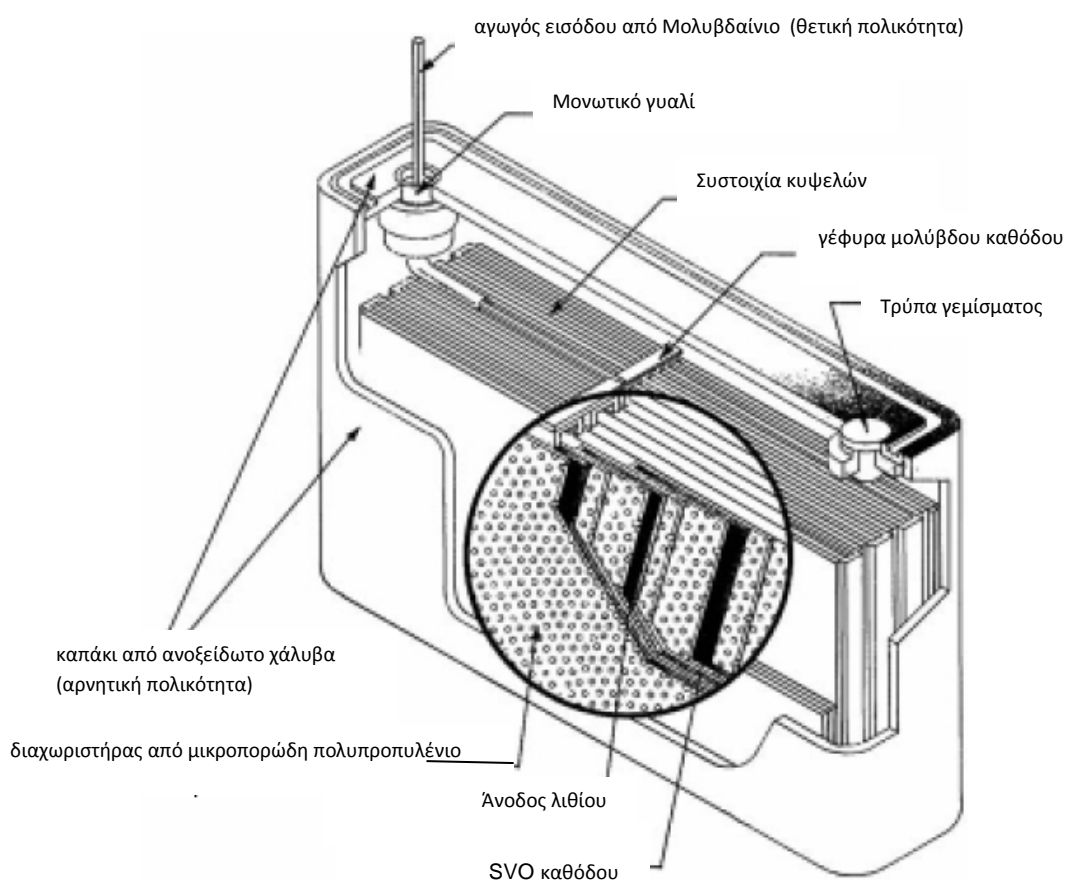
Άνοδος	Φύλλο ή φύλλα λιθίου (Li)
Αντίδραση ανόδου	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$
Κάθοδος	Ιώδιο (I ₂) σε συνδυασμό με πολυ-2-βινυλοπυριδίνη (P2VP). Συνολικά η αντίδραση καθόδου είναι: $I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$
Σύνθεση Ηλεκτρολύτη	Στερεά κατάσταση ιωδιούχου λιθίου (LiI) που σχηματίζεται επί τόπου
Αντίδραση εκφόρτισης της μπαταρίας	$2 Li + I_2 \rightarrow 2 LiI$
Ονομαστική τάση στοιχείου	2.8 V
Ενεργειακή πυκνότητα	Από 210 έως 280 Wh /kg και από 810 έως 1110 Wh /dm ³
Συνήθως διαθέσιμα μεγέθη	Πρισματικά στοιχεία

4.6 Στοιχεία Λιθίου - Οξειδίου του αργύρου/βαναδίου (Li/Ag₂V₄O₁₁)

Οι απινιδωτές λειτουργούν με τον ίδιο τρόπο όπως οι βηματοδότες για την τόνωση των ιστών της καρδιάς, έτσι ώστε να διατηρηθεί ο κατάλληλος ρυθμός του καρδιακού παλμού. Επιπλέον, μπορούν να παρέχουν ισχυρές ηλεκτροπληξίες στην καρδιά για να επιστρέψει σε κανονικό ρυθμό, αν χτυπάει πολύ γρήγορα (ταχυκαρδία) ή αρχίζει να διογκώνεται. Από την πρώτη στιγμή που εμφανίστηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 1980, τα στοιχεία λιθίου- οξειδίου αργύρου βαναδίου (Li/Ag₂V₄O₁₁), υπήρξαν τα πιο συνηθισμένα συστήματα μπαταριών που χρησιμοποιούνταν σε εμφυτεύσιμους απινιδωτές. Παρέχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα για τη συχνή και συνεχή χαμηλή κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για την καρδιακή βηματοδότηση και άλλες λειτουργίες της συσκευής καθώς και υψηλή πυκνότητα ισχύος για τις σπάνιες διαταραχές.

Πιο πρόσφατα, έχουν χρησιμοποιηθεί σε άλλες συσκευές, όπως είναι οι βηματοδότες, με λειτουργίες που απαιτούν επίπεδα ισχύος μεγαλύτερα των στοιχείων λιθίου-ιωδίου (Li/I₂).

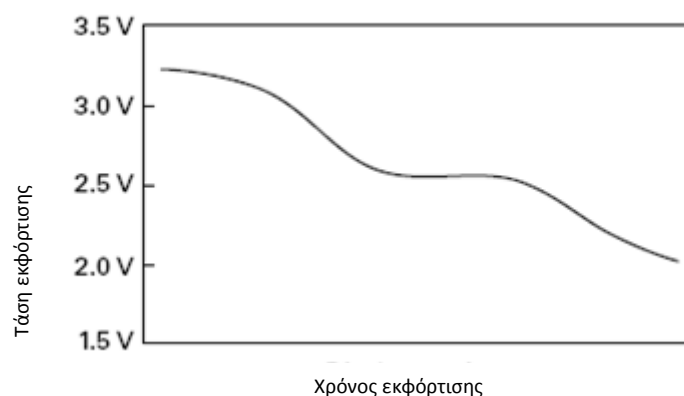
Μια διατομή ενός στοιχείου $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ σε απινιδωτή φαίνεται στο Σχήμα 4.6 και τα χαρακτηριστικά των στοιχείων δίνονται στον Πίνακα 4.6.



Σχήμα 4.7: Διατομή εγκάρσια του στοιχείου λιθίου- οξειδίου του αργύρου/βαναδίου ($\text{Li}/\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$) για απινιδωτές.

Τα ιόντα του άργυρου και του βαναδίου μέσα στο $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ μειώνονται διαδοχικά σε διαφορετικά σημεία κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, με αποτέλεσμα μια σειρά από βήματα για την τάση εκφόρτισης αλλά και την έκταση εκφόρτισης (Σχήμα 4.7). Τα διαφορετικά επίπεδα τάσης παρέχουν μια ένδειξη της κατάστασης της μπαταρίας, πράγμα που σημαίνει ότι είναι δυνατή η πρόβλεψη της εναπομένουσας διάρκειας ζωής της μπαταρίας.

Το πρώτο βήμα για την εκφόρτιση, συνεπάγεται τη αναγωγή του ιόντων αργύρου (I) σε μεταλλικό άργυρο. Ο άργυρος είναι ένα εξαιρετικά αγωγίμο μέταλλο, οπότε η αγωγιμότητα του $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ αυξάνεται γρήγορα στα αρχικά στάδια της εκφόρτισης.



Σχήμα 4.8: Συμπεριφορά της τάσης εκφόρτισης για το στοιχείο Λιθίου -Οξειδίου του αργύρου/βαναδίου (Li/Ag₂V₄O₁₁)

Πίνακας 4.8: Περιγραφή χαρακτηριστικών των στοιχείων Li/Ag₂V₄O₁₁

Άνοδος	Φύλλο ή φύλλα λιθίου (Li)
Αντίδραση ανόδου	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$
Κάθοδος	Οξείδιο άργυρου βανάδιο (Ag ₂ V ₄ O ₁₁) σε συνδυασμό με ένα αγωγίμο άνθρακα και ένα συνδετικό υλικό, όπως PTFE(Teflon). Συνολική αντίδραση καθόδου: $Ag_2V_4O_{11} + 7 e^- \rightarrow 2 Ag + V_4O_{11}^{7-}$
Σύνθεση Ηλεκτρολύτη	Εξιφθοροαρσενικό λίθιο (LiAsF ₆) σε μίξη με οργανικούς διαλύτες, όπως το ανθρακικό προπυλένιο
Αντίδραση εκφόρτισης της μπαταρίας	$7 Li + Ag_2V_4O_{11} \rightarrow Li_7Ag_2V_4O_{11}$
Ονομαστική τάση στοιχείου	3.0 V
Ενεργειακή πυκνότητα	270 Wh /kg και 780 Wh /dm ³
Συνήθως διαθέσιμα μεγέθη	Πρισματικά στοιχεία

Μία από τις προκλήσεις με τα στοιχεία Li/Ag₂V₄O₁₁ είναι η τάση τους ότι παρουσιάζουν αύξηση στην εσωτερική αντίσταση κατά τη διάρκεια εκφόρτισης. Ο αποδεκτός μηχανισμός είναι ότι το βανάδιο που γίνεται ελαφρώς διαλυτό διαχέεται στην άνοδο του λιθίου και κατακάθεται εκεί. Αυτό συμβαίνει μόνο σε ένα ορισμένο βάθος του εύρους εκφόρτισης, αλλά προκαλεί την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης του στοιχείου. Η εσωτερική αντίσταση θα μειωθεί και πάλι εάν το στοιχείο επανειλημμένα εκφορτίζεται αποδίδοντας υψηλό ρεύμα παλμών.

4.7 Στοιχείο Λιθίου - οξειδίου του χαλκού (Li / CuO)

Όπως οι μπαταρίες Li/FeS₂, τα στοιχεία Λιθίου-οξειδίου του χαλκού (Li / CuO) αναπτύχθηκαν ως εναλλακτική λύση των σε υδατικών στοιχείων. Τα στοιχεία Λιθίου-οξειδίου του χαλκού έχουν μια αρχική τάση 2,25 V, αλλά γρήγορα μειώνεται σε περίπου 1,5 V ή χαμηλότερα κατά τη διάρκεια της χρήσης. Αυτά τα στοιχεία χρησιμοποιούνται για εφαρμογές χαμηλής ισχύος. Το Οξείδιο του χαλκού αναπτύχθηκε εμπορικά στη δεκαετία του 1970 αλλά δεν είναι πλέον διαθέσιμο.

Τα χαρακτηριστικά του στοιχείου Li/CuO δίνονται στον πίνακα 4.9

Πίνακας 4.9: Περιγραφή χαρακτηριστικών των στοιχείων λιθίου-οξειδίου του χαλκού (Li / CuO)

Άνοδος	Φύλλο ή φύλλα λιθίου (Li)
Αντίδραση ανόδου	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$
Κάθοδος	Οξείδιο του χαλκού (CuO) σε σκόνη, αγωγίμο άνθρακα και συνδετικό υλικό. Συνολική αντίδραση καθόδου: $CuO + 2 e^- \rightarrow Cu + O^{2-}$
Σύνθεση Ηλεκτρολύτη	Υπερχλωρικό λίθιο (LiClO ₄) σε οργανικό διαλύτη.
Αντίδραση εκφόρτισης της μπαταρίας	$2 Li + CuO \rightarrow Li_2O + Cu$
Ονομαστική τάση στοιχείου	1.5 V
Ενεργειακή πυκνότητα	80 έως 290 Wh /kg και 450 έως 650 Wh /dm ³

5. Επαναφορτιζόμενες ή δευτεροβάθμιες μπαταρίες

Οι δευτεροβάθμιες ή επαναφορτιζόμενες μπαταρίες παράγουν ενέργεια όπως ακριβώς και οι πρωτογενείς συστοιχίες (πρωτοβάθμιες), μετατρέποντας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Η διαφορά είναι ότι οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μπορούν να λειτουργήσουν και αντίστροφα, δηλαδή παρέχοντας τους ηλεκτρική ενέργεια μπορούν να την μετατρέψουν ξανά σε χημική ενέργεια.

Μια πρωτοβάθμια μπαταρία είναι σχεδιασμένη και κατασκευασμένη για να εκφορτίζεται μόνον. Χρησιμοποιείται μια φορά και κατόπιν ανακυκλώνεται. Δεν προορίζεται να επαναφορτιστεί. Οι πρωτογενείς μπαταρίες έχουν ένα ευρύ φάσμα χρήσεων, αλλά υπάρχουν πολλές εφαρμογές όπου είτε είναι άβολη η χρήση τους ή υπερβολικά δαπανηρή ή και τα δύο.

Οι πρωτογενείς μπαταρίες γενικά λειτουργούν καλύτερα για τις φορητές εφαρμογές που απαιτούν μόνο χαμηλή ισχύ, όπως ρολόγια χειρός, ή δεν χρησιμοποιούνται συχνά, όπως φακοί. Συσκευές και εξοπλισμός που απαιτούν υψηλή ισχύ για μεγάλο χρονικό διάστημα, όπως φορητοί υπολογιστές ή αμαξάκια του γκολφ, εξυπηρετούνται καλύτερα με επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Αυτό το είδος της χρήσης απαιτεί συχνή αντικατάσταση της μπαταρίας, αν δεν μπορεί αυτή να επαναφορτιστεί.

Από την άλλη πλευρά, η επαναφόρτιση μιας μπαταρίας προσφέρει ενέργεια πίσω, έτσι ώστε να εκφορτιστεί για άλλη μια φορά για την παραγωγή ενέργειας. Για τις περισσότερες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες αυτή η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί εκατοντάδες φορές σε ονομαστικές συνθήκες λειτουργίας.

Οι δευτεροβάθμιες μπαταρίες είναι σχεδόν τόσο παλιές όσο και οι πρωτοβάθμιες. Μόλις λίγα χρόνια μετά την εφεύρεση του Βόλτα σχετικά με την μπαταρία του, η πρώτη δευτεροβάθμια μπαταρία περιγράφεται από τον Βίλχεμ Ρίτερ (Wilhelm Ritter). Στις δεκαετίες πριν την εφεύρεση της γεννήτριας και την δημιουργία ηλεκτρικού δικτύου, οι πρωτοβάθμιες μπαταρίες έπρεπε να αντικατασταθούν από άλλες μπαταρίες.

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μετά την κατασκευή πρέπει να φορτιστούν και να αποφορτιστούν κάτω από αυστηρές συνθήκες έτσι ώστε να έχουμε την ιδανική κατάσταση των ηλεκτροδίων.

Ένας σημαντικός παράγοντας που απαιτεί προσοχή σε οποιοδήποτε σύστημα μπαταρίας, είναι η αυτοεκφόρτιση ή η απώλεια της χωρητικότητας της μπαταρίας από παρασιτικές χημικές αντιδράσεις. Συνήθως, η αυτοεκφόρτιση είναι χαμηλότερη από 1% ,σε πρωτεύουσες ηλεκτρικές μπαταρίες, και απώλεια της χωρητικότητας της μπαταρίας, έως 4% περίπου, ανά χρόνο. Η αυτοεκφόρτιση στη δευτεροβάθμια μπαταρία μπορεί να είναι πολλές φορές μικρότερη από αυτή που αναφέρθηκε παραπάνω. Μπορεί επίσης να είναι συνάρτηση της κατάστασης φόρτισης της μπαταρίας.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν χαμηλότερο ποσοστό αυτοεκφόρτισης όταν εκφορτίζονται εν μέρει. Ένας άλλος παράγοντας είναι η ενεργειακή πυκνότητα. Η πυκνότητα ενέργειας που προέρχεται από μια μόνο εκφόρτιση για μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία είναι σχεδόν πάντα μικρότερη από ότι για μια πρωτοβάθμια μπαταρία του ίδιου μεγέθους.

Όπως κάναμε με τις πρωτοβάθμιες μπαταρίες στο προηγούμενο κεφάλαιο, χωρίζουμε την επαναφορτιζόμενη μπαταρία σε δύο ομάδες ανάλογα με το είδος των ηλεκτρολυτών που έχουν: υδατικοί ηλεκτρολύτες που βασίζονται στο νερό και μη υδατικοί ηλεκτρολύτες που αφορούν τους διαλύτες εκτός από το νερό.

5.1 Μπαταρίες με υδατικούς ηλεκτρολύτες

Ένα συνηθισμένο υλικό θετικών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται σε πολλούς διαφορετικούς τύπους των υδατικών επαναφορτιζόμενων στοιχείων είναι το οξύ-υδροξείδιο του νικελίου (Ni(O)OH που επίσης γράφεται NiOOH).

Παραδείγματα των μπαταριών που χρησιμοποιούν Ni(O)OH , είναι η μπαταρία νικελίου-καδμίου (NiCd), νικελίου-υδριδίου μετάλλου (NiMH), νικελίου-ψευδαργύρου (Zn/Ni(O)OH), νικελίου-σιδήρου (NiFe) και νικελίου-υδρογόνου (Ni/H_2).

Για τις ηλεκτρικές στήλες με βάση το νικέλιο, το υλικό που χρησιμοποιείται είναι το Ni(OH)_2 . Το υλικό για το θετικό ηλεκτρόδιο, Ni(OH)_2 , δεν είναι ηλεκτρικά πολύ αγώγιμο. Χρησιμοποιώντας μεγάλης επιφάνειας περιοχή στους συλλέκτες του ρεύματος μειώνεται η αντίσταση του ηλεκτροδίου.

Η αντίσταση του Ni (OH)₂ θα μειωθεί περαιτέρω με συνδυασμό με οξείδιο του κοβαλτίου (CoO) από 1% έως 10% ή υδροξειδίου του κοβαλτίου (Co (OH)₂).

Μερικά δευτεροβάθμια στοιχεία χρησιμοποιούν ψευδάργυρο (Zn) ως υλικό για το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Παραδείγματα είναι τα ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου (Zn/MnO₂), νικελίου-ψευδαργύρου (NiZn), ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου (Zn/Ag₂O) και ψευδαργύρου-αέρος.

Τα στοιχεία που βασίζονται σε νικέλιο (Ni) και (ψευδάργυρο) Zn, χρησιμοποιούν αλκαλικό ή βασικό ηλεκτρολύτη που αποτελείται από υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε νερό.

Οι κυριότερες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της υπερφόρτισης των υδατικών ηλεκτρολυτών στις μπαταρίες, είναι η ηλεκτρολυτική οξείδωση και η αναγωγή του νερού.

Αντίδραση οξείδωσης στο θετικό ηλεκτρόδιο: $2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$

Αντίδραση αναγωγής στο αρνητικό ηλεκτρόδιο: $2 H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$

Συνολική αντίδραση: $2 H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στην παραγωγή οξυγόνου (O₂) στο θετικό ηλεκτρόδιο και υδρογόνου (H₂) στο αρνητικό, δηλαδή ένα εκρηκτικό μείγμα. Φυσικά, η εσωτερική πίεση του στοιχείου αυξάνει με το σχηματισμό του φυσικού αερίου. Αυτές οι αντιδράσεις επίσης αφαιρούν το νερό από τον ηλεκτρολύτη και έτσι, εάν δεν ελεγχθούν, μπορεί να στεγνώσει η μπαταρία, μειώνοντας έτσι την απόδοσή της. Μια βαλβίδα εξαερισμού μερικές φορές είναι μέρος ενός σχεδίου μπαταρίας, που μπορεί να ελαφρύνει τις υπερβολικές πιέσεις του αερίου.

Οι σχεδιαστές των μπαταριών μπορούν επίσης να επωφεληθούν από ηλεκτροχημικές αντιδράσεις για την ελαχιστοποίηση των κινδύνων που συνδέονται με τις αντιδράσεις υπερφόρτισης. Κατά τη διάρκεια της υπερφόρτισης, στο αρνητικό ηλεκτρόδιο κατά τη αναγωγή του O₂, παράγεται στο θετικό ηλεκτρόδιο:

$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$.

Αν κάνει το δρόμο του προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το O₂ που σχηματίζεται στο θετικό ηλεκτρόδιο θα ανάγεται σε H₂O. Έτσι μειώνεται η πίεση του αερίου οξυγόνου και ανακτάται H₂O. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως ανασυνδυασμός και είναι πιο αποτελεσματική όταν ο ρυθμός της υπερφόρτισης δεν υπερβαίνει την ταχύτητα διάχυσης του O₂ και της αντίδρασης στο αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Άλλα είδη επαναφορτιζόμενων μπαταριών:

1. Μπαταρίες Μολύβδου-οξέος (Lead-Acid Batteries)

Γενικά χαρακτηριστικά:

Η μπαταρία μολύβδου-οξέος έχει μια επιτυχημένη παρουσία στο εμπόριο για πάνω από έναν αιώνα. Η παραγωγή και η χρήση της συνεχίζεται να αυξάνεται λόγω των νέων εφαρμογών για την ενέργεια της μπαταρίας, ειδικά στο τομέα της αποθήκευσης της ενέργειας, σε ηλεκτρική ενέργεια έκτακτης ανάγκης, σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα, στην επικοινωνία, σε συστήματα φωτισμού έκτακτης ανάγκης και σε πολλές ακόμη εφαρμογές. Η πληθώρα των μεγεθών και σχεδίων καθώς και η μεγάλη γκάμα τάσεων αντιπροσωπεύονται από το χαμηλό κόστος και την ευκολία της κατασκευής της ενώ εξακολουθούν να έχουν καλή απόδοση και ικανοποιητική διάρκεια ζωής.

Με τις βελτιώσεις που έχουν γίνει έχουν επιτευχθεί μπαταρίες με τάσεις από 100 έως 300 Volt και με ομοιόμορφη απόδοση καθώς έχουν και υψηλή ηλεκτρική αποδοτικότητα ανάκαμψης 75-80%. Αυτό καθιστά τις μπαταρίες αυτές ελκυστικές για εφαρμογές σε ηλεκτρικά οχήματα και εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας.

Για κάθε εφαρμογή, οι μπαταρίες αυτού του τύπου παρουσιάζουν και διαφορετικά χαρακτηριστικά επιδόσεων.

2. Μπαταρίες Νικελίου καδμίου

Είναι ένα πολύ αξιόπιστο και ανθεκτικό σύστημα μπαταρίας με μεγάλη διάρκεια ζωής, το οποίο μπορεί να λειτουργεί αποτελεσματικά σε σχετικά υψηλά ποσοστά εκφορτίσεων και σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Έχουν πολύ καλές ιδιότητες διατήρησης της φόρτισης και μπορούν να αποθηκεύουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε οποιαδήποτε κατάσταση χωρίς να υποστούν αλλοίωση. Τα θυλάκια των πλακών των μπαταριών, μπορούν να αντέξουν σε μηχανική και ηλεκτρική καταπόνηση, όπως υπερφορτίσεις, αντιστροφές και βραχυκυκλώματα. Μια μικρή συντήρηση είναι απαραίτητη για αυτές τις μπαταρίες. Το κόστος είναι χαμηλότερο από οποιοδήποτε τύπο αλκαλικής μπαταρίας αποθήκευσης αλλά υψηλότερο από τις μπαταρίες μολύβδου-οξέος με βάση τις βατώρες.

Κατασκευάζονται σε ένα ευρύ φάσμα δυναμικότητας από 5 έως και περισσότερα από 1200Ah (αμπερώρια) και χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές. Οι περισσότερες από αυτές έχουν βιομηχανικό χαρακτήρα όπως σε εφαρμογές σιδηροδρόμων, λειτουργία διακοπών, τηλεπικοινωνιών, τροφοδοσίας συνεχούς παροχής ισχύος και

φωτισμού ασφαλείας. Επίσης, γίνεται χρήση και σε στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές.

3. Μπαταρίες Νικελίου – υδριδίου μετάλλου

Η χωρητικότητα τους είναι διπλάσια από εκείνη των Ni-Cd ίδιου μεγέθους, η οποία μπορεί να αυξηθεί σε μεγάλο βαθμό με τη βελτίωση του προϊόντος.

Γενικά χαρακτηριστικά:

Μεγάλη διάρκεια ζωής του κύκλου. Περισσότεροι από 500 κύκλοι φόρτισης / εκφόρτισης υπό κανονικές συνθήκες χρήσης. Η μπαταρία έχει καλή απόδοση, και ταχεία φόρτιση, από 15 λεπτά έως 1 ώρα. Το σύστημα ασφαλείας της μπαταρίας είναι αρκετά καλό.

Έχει από τις καλύτερες επιδόσεις σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών 0 °C - 40 °C.

Είναι ειδικά σχεδιασμένη να χρησιμοποιείται σε υψηλή ή χαμηλή θερμοκρασία.

Εμφανίζει το φαινόμενο μνήμης, μπορεί δηλαδή να φορτιστεί σε οποιοδήποτε στάδιο, οικονομικά και εύκολα.

4. Μπαταρίες Ψευδαργύρου -διοξειδίου του μαγγανίου

Αυτό το στοιχείο προσφέρει τα πλεονεκτήματα της αλκαλικής Zn/MnO₂ πρωτοβάθμιας μπαταρίας, (μεγαλύτερη αρχική χωρητικότητα, υψηλότερη τάση, μικρότερο ρυθμό αυτοεκφόρτισης, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και χαμηλότερο κόστος). Όμως μπορεί να επαναφορτιστεί μόνο για 25 φορές σε αντίθεση με τις εκατοντάδες βαθιές εκφορτίσεις που επιτυγχάνονται με στοιχεία NiCd και NiMH, ενώ η χωρητικότητα της τείνει να μειώνεται μετά από κάθε κύκλο. Κάποιος μπορεί να επιτύχει περισσότερους ή λιγότερους κύκλους, ανάλογα με το πώς θα χρησιμοποιηθεί η μπαταρία.

Όπως και τα πρωτοβάθμια στοιχεία, οι επαναφορτιζόμενες αλκαλικές μπαταρίες Zn/MnO₂ έχουν μεγαλύτερη εσωτερική αντίσταση από την αντίστοιχη μπαταρία NiCd ή και την NiMH, έτσι δεν παράγουν αντίστοιχη ενέργεια.

Η επαναφορτιζόμενη αλκαλική μπαταρία Zn/MnO₂ συναρμολογείται κατά την κατάσταση φόρτισης. Δεν χρειάζεται να φορτιστεί πριν από τη χρήση όπως οι άλλες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Είναι επίσης φιλική προς το περιβάλλον όπως και η πρωτοβάθμια έκδοσή της. Ανακύκλωση ή ειδικός τρόπος διάθεσης δεν απαιτείται, όπως με τα στοιχεία NiCd, έτσι ώστε μπορεί να απορρίπτεται στα σκουπίδια.

5.2 Μπαταρίες με μη υδατικούς ηλεκτρολύτες

Η ευρεία αποδοχή των επαναφορτιζόμενων μπαταριών με υδατικούς ηλεκτρολύτες για πολλές δεκαετίες, ιδίως μολύβδου οξέος και νικελίου-καδμίου, υποδεικνύει σαφώς την ανάγκη των επαναφορτιζόμενων μπαταριών.

Ως αποτέλεσμα αυτής της επιτυχίας, είναι φυσικό να γίνεται έρευνα για υλικά που μπορούν να προσφέρουν ακόμη υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας. Έτσι, ήταν μόνο θέμα χρόνου η ανάπτυξη των επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου, λόγω του μεγάλου τους άλματος σε ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με τα υδατικά συστήματα. Από τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου που είναι διαθέσιμες, η μπαταρία ιόντων λιθίου είναι μακράν η πιο επιτυχή δευτεροβάθμια μπαταρία μη υδατικών ηλεκτρολυτών.

5.3 Μπαταρίες ιόντων Λιθίου

5.3.1 Γενικά

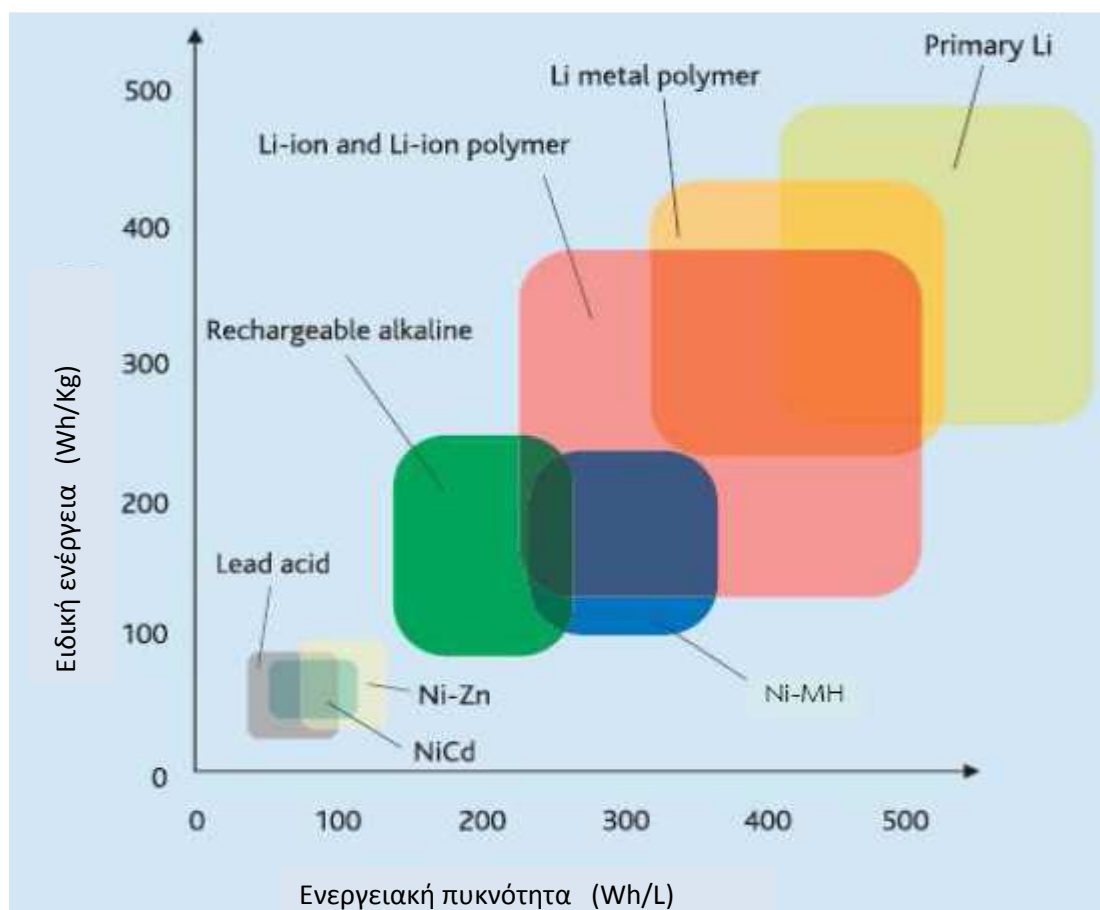
Η εισαγωγή των μπαταριών ιόντων λιθίου στην αγορά το 1991 αντιπροσώπευε μια επανάσταση στον τομέα παραγωγής ρεύματος. Προς το παρόν, η μπαταρία ιόντων λιθίου είναι ο ταχύτερος αναπτυσσόμενος και ο πιο πολλά υποσχόμενος τομέας στην χημεία της μπαταρίας, με μια παγκόσμια αγορά αξίας 10 δισεκατομμύρια δολάρια ανά έτος.

Σε σύγκριση με άλλα επαναφορτιζόμενα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, η μπαταρία ιόντων λιθίου προσφέρει πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την ασφάλεια, την ενέργεια, την πυκνότητα ισχύος, την αποτελεσματικότητα, τον κύκλο ζωής και τον ευέλικτο σχεδιασμό. Λόγω όλων αυτών των χαρακτηριστικών, η μπαταρία τεχνολογίας ιόντων λιθίου διαθέτει σήμερα ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε πολλούς τομείς.

Εκτός από την ευρεία χρήση για φορητές συσκευές (κινητά τηλέφωνα, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, φορητοί υπολογιστές, κλπ.), οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται και ως πηγές ενέργειας για εμφυτεύσιμες ιατρικές συσκευές, επαγγελματικά ηλεκτρικά εργαλεία, ρομπότ, για φως ηλεκτροκίνητων οχημάτων, συστήματα UPS, διάφορες στρατιωτικές εφαρμογές, και μπορούν να αντικαταστήσουν τα συμβατικά συστήματα νικελίου, προκειμένου να

ελαχιστοποιηθεί η μάζα και ο όγκος των υποσυστημάτων ισχύος σε αεροδιαστημικές εφαρμογές.

Επιπλέον, για θερμοδυναμικούς και κινητικούς λόγους, η μπαταρία ιόντων λιθίου είναι ένα πολλά υποσχόμενο είδος για εφαρμογές αυτοκινητοβιομηχανίας που απαιτούν τεχνολογίες μπαταρίας με καλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και πυκνότητα ισχύος, καθώς και ένα εκτεταμένο κύκλο ζωής.



Σχήμα 5.1: Σύγκριση μεταξύ της πυκνότητας ενέργειας και της ειδικής ενέργειας σε διάφορα είδη μπαταριών.

Παρακάτω ακολουθεί ένα πίνακας για όλα τα είδη των μπαταριών και τα διάφορα χαρακτηριστικά τους

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά επίδοσης, κόστος, χρόνος ζωής, ασφάλεια και στάδιο εξέλιξης για διάφορες τεχνολογίες

	Ενέργεια	Ισχύς	Κόστος	Χρόνος ζωής	Ασφάλεια	Στάδιο εξέλιξης	Σχόλια
Μολύβδου οξέως	Εξαιρετικά περιορισμένη ενεργειακή πυκνότητα	Πολύ περιορισμένη πυκνότητα ισχύος	Πολύ χαμηλό κόστος	Επαρκής για χρήση σε συμβατικά αυτοκίνητα, αλλά όχι κατάλληλη για ηλεκτροκίνηση	Δοκιμασμένη ασφάλεια. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του μολύβδου μετριάζονται λόγω ύπαρξης εκτεταμένης υποδομής ανακύκλωσης του.	Πολύ ώριμη τεχνολογία, ευρεία εμπορική χρήση	Γνώριμη τεχνολογία με δοκιμασμένη αξιοπιστία και ασφάλεια και χαμηλό κόστος.
Νικελίου Καδμίου	Πολύ περιορισμένη ενεργειακή πυκνότητα	Περιορισμένη πυκνότητα ισχύος	Σχετικά υψηλό κόστος με μικρό περιθώριο περαιτέρω μείωσης	Ικανοποιητική διάρκεια ζωής	Εγνωσμένης αξιοπιστίας και ασφάλειας (χρήση σε ηλεκτρονικές συσκευές). Το κάδμιο είναι τοξικό	Πολύ ώριμη τεχνολογία, Ευρεία εμπορική χρήση	Φαινόμενο μνήμης. Έχουν εγκαταλειφθεί, αφού υστερούν έναντι των NiMH και των Li-Ion
NiMH	Περιορισμένη ενεργειακή πυκνότητα	Περιορισμένη πυκνότητα ισχύος	Περιορισμένες προοπτικές για μείωση κόστους	Αποδεδειγμένη αντοχή και ικανοποιητικός χρόνος ζωής	Καλό ιστορικό ασφάλειας	Ευρεία εμπορική χρήση	Ωριμη τεχνολογία με πολύ μικρά περιθώρια περαιτέρω βελτίωσης σε θέματα ενέργειας, ισχύος και κόστους
LiCoO ₂ /γραφίτης (LCO)	Καλή ενεργειακή πυκνότητα	Καλή πυκνότητα ισχύος	Υψηλό: το κόστος του κοβαλτίου δυσχεραίνει την περαιτέρω μείωση του κόστους	Ο αριθμός διαθέσιμων κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης είναι ικανοποιητικός για εφαρμογές ηλεκτρονικών συσκευών, αλλά ανεπαρκής για ηλεκτροκίνητα οχήματα	Προσφέρει χαμηλή προς μέτρια ασφάλεια. Τα προβλήματα ανεξέλεγκτων θερμικών αντιδράσεων καθιστούν απαγορευτική τη χρήση σε ηλεκτρικά οχήματα	Ευρεία εμπορική χρήση	Η πιο δημοφιλής χημεία για εφαρμογές φορητών ηλεκτρονικών συσκευών: όχι κατάλληλη για ηλεκτρικά οχήματα
Li(Ni _{0.85} Co _{0.1} Al _{0.05})O ₂ /γραφίτης (LCO)	Καλή ενεργειακή πυκνότητα	Καλή πυκνότητα ισχύος	Μέτριο κόστος. Δύσκολη η περαιτέρω μείωση	Ικανοποιητική διάρκεια ζωής	Μέτρια ασφάλεια: τα βασισμένα σε νικέλιο ηλεκτρόδια είναι θερμικά	Πιλοτική	Παρόμοιες χημείες αναπτύσσονται προκειμένου να

			λόγω παρουσίας κοβαλτίου και νικελίου		ασταθή και η αστάθεια αυξάνεται για υψηλές στάθμες φόρτισης		αντιμετωπιστούν τα προβλήματα ασφάλειας και κόστους
LiFePO ₄ / Γραφίτης (LFP)	Μέτρια ενεργειακή πυκνότητα	Καλή πυκνότητα ισχύος	Χαμηλό κόστος: μια από τις πιο οικονομικές χημείες των Li-Ion μπαταριών λόγω χαμηλού κόστους του σιδήρου	Ικανοποιητική αντοχή και διάρκεια ζωής. Δυνατότητα λειτουργίας και σε ακραίες τιμές της στάθμης φόρτισης, χωρίς να φθίνει η ικανότητα της	Μέτρια προς καλή: το LiFePO ₄ στην κάθοδο εμφανίζει σταθερότητα και δεν απελευθερώνει οξυγόνο, αλλά ο γραφίτης στην άνοδο αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη	Σε πρώιμο στάδιο η εμπορική του χρήση	Θεωρείται μια από τις πιο πολλά υποσχόμενες χημείες, εξαιτίας εξελίξεων σε θέματα κόστους ασφάλειας και διάρκειας ζωής
Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ / Γραφίτης (NCM)	Μέτρια προς καλή ενεργειακή πυκνότητα	Μέτρια πυκνότητα ισχύος	Μέτριο κόστος: περιορισμένες δυνατότητες περαιτέρω μείωσης λόγω χρήσης κοβαλτίου και νικελίου	Μικρή διάρκεια ζωής	Μέτρια ασφάλεια: τα βασισμένα σε νικέλιο ηλεκτρόδια είναι θερμικά ασταθή και η απόδοσή τους φθίνει για υψηλές στάθμες φόρτισης	Πιλοτική εφαρμογή	Παρόμοια χαρακτηριστικά με τις NCA μπαταρίες, αλλά πιο οικονομικές. Χαρακτηρίζονται από υψηλή τιμή τάσης
LiMn ₂ O ₄ / γραφίτης (LMS)	Μέτρια ενεργειακή πυκνότητα	Μέτρια πυκνότητα ισχύος	Μέτριο	Μέτριο με προοπτικές βελτίωσης. Πολύ καλή αντοχή στη χρήση, όχι τόσο καλή διάρκεια ζωής	Καλή. Το ηλεκτρόδιο από μαγγάνιο είναι πιθανόν ασφαλές	Σε στάδιο ανάπτυξης	Το μαγγάνιο διαλύεται στον ηλεκτρολύτη, υφίσταται αναγωγή στην άνοδο μειώνοντας την

							επίδοση της μπαταρίας
LiMn 1.5 Ni 0.5 O ₄ / Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (MNS)	Μέτρια ενεργειακή πυκνότητα	καλή πυκνότητα ισχύος	Μέτριο κόστος	Άγνωστο	Εξαιρετική ασφάλεια	Ερευνητικό στάδιο	ελπιδοφόρα τεχνολογία που αντιμετωπίζει τις παθογένειες των LMS μπαταριών
Li _{1.2} Mn _{0.6} Ni _{0.2} O ₂ / Γραφίτης (MN)	Εξαιρετική ενεργειακή πυκνότητα	Εξαιρετική πυκνότητα ισχύος	Μέτριο κόστος	Άγνωστο	Εξαιρετική	Σε ερευνητικό στάδιο	Αποτελεί τη χημεία με τη μεγαλύτερη χωρητικότητα(αναπτύχθηκε στο εργ. Argonne)
Ψευδαργύρου- Αέρα (Zn-Air)	Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα	Περιορισμένη πυκνότητα ισχύος	Χαμηλό κόστος (λόγω του περιορισμένου κόστους του ψευδαργύρου)	Άγνωστο	Προσφέρει μεγάλη ασφάλεια κατά τη χρήση, αποθήκευση και	Σε στάδιο εμπορευματοποίησης	Επαναφορτίζονται μηχανικά με αντικατάσταση του Zn στην άνοδο. Η ηλεκτρική επαναφόρτιση βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο
NaNiCl (Zebra)	Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα	Περιορισμένη πυκνότητα ισχύος	Μέτριο κόστος,	Μικρός χρόνος ζωής (low cycle life)	Χαρακτηρίζεται από ασφάλεια κατά τη χρήση	Στάδιο πιλοτικής εφαρμογής	Απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (270°C) για την ορθή λειτουργία τους

Εκτός από την ανώτερη ενεργειακή πυκνότητα τους, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου προσφέρουν επίσης και άλλα σημαντικά πλεονεκτήματα για μεγάλου μεγέθους εφαρμογές σε σχέση με τις συμβατικές επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Η υψηλή τάση ενός μόνο στοιχείου περίπου 4 V είναι πολύ υψηλότερη από ό,τι για μπαταρίες Ni-MH (Νικελίου-ΥδριδίουΜετάλλου) και μπαταριών μολύβδου-οξέος, άρα αυτό επιτρέπει μικρότερο συνολικό αριθμό στοιχείων στην μπαταρία για ίδια χαρακτηριστικά. Η απλή και ευθεία προς τα εμπρός αντίδραση των στοιχείων, επιτρέπει την ενεργειακή απόδοση να γίνει άνω του 95% σε μέτρια σχέση φόρτισης / εκφόρτισης. Επιπλέον, μια καλή δυνατότητα ελέγχου της θερμικής και ηλεκτρικής διαχείρισης προέρχεται από την χαμηλή παραγωγή θερμότητας στις αντιδράσεις φόρτισης / αποφόρτισης.

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματά της, η μπαταρία με τεχνολογία ιόντων λιθίου παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα.

- Είναι εύθραυστη και απαιτεί ένα κύκλωμα προστασίας για να διατηρηθεί η ασφαλής λειτουργία. Το κύκλωμα προστασίας που είναι ενσωματωμένο σε κάθε συσκευασία, περιορίζει την τάση αιχμής κάθε στοιχείου κατά τη διάρκεια της φόρτισης και αποτρέπει την πολύ χαμηλή πτώση τάσης των στοιχείων κατά την εκφόρτιση.
- Επιπλέον, πρέπει να ελέγχεται η θερμοκρασία του στοιχείου για να αποτραπούν ακραίες αλλαγές θερμοκρασίας.
- Το κόστος της μπαταρίας μαζί με την ασφάλεια της μπαταρίας είναι οι παράγοντες που περιορίζουν την πιο διαδεδομένη χρήση των μπαταριών ιόντων λιθίου.
- Το κόστος των υλικών αντιπροσωπεύει το 80% του κόστους των μπαταριών ιόντων λιθίου. Τα πιο ακριβά υλικά είναι ο εξειδικευμένος άνθρακας για την άνοδο, οι διαλύτες του ηλεκτρολύτη, τα άλατα του ηλεκτρολύτη, τα υλικά καθόδου και ο διαχωριστήρας.

Σημαντική έρευνα έχει δημοσιευθεί για δυνητικά φθηνότερα υλικά ηλεκτρολύτη, όπως το λίθιο-δισ οξαλικό βορικό άλας και τα συναφή.

Σε μακροπρόθεσμο ορίζοντα, το λίθιο-φωσφορικός σίδηρος φαίνεται να προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, ιδίως όσον αφορά το κόστος. Επιπλέον, θα επιβληθεί λόγω των συνθέσεων και των διεργασιών ανακύκλωσης των υλικών το βαρύ κόστος της ενέργειας για την ανακύκλωση. Για εφαρμογές υψηλής ισχύος, η διαφορά της τιμής των μπαταριών ιόντων λιθίου σε σχέση με της παλαιότερης μολύβδου-οξέος είναι ένας σημαντικός παράγοντας, που εμποδίζει την ευρεία αποδοχή της.

Ως εκ τούτου, η σημερινή τεχνολογία μπαταρίας ιόντων λιθίου εξακολουθεί να επιδιώκει βελτιώσεις προκειμένου να πληροί τις απαιτήσεις για τις περισσότερες εφαρμογές της μπαταρίας σε φορητό και σταθερό εξοπλισμό, ιδίως όσον αφορά την ασφάλεια, την

ενέργεια και την πυκνότητα ισχύος, το κόστος των υλικών των ηλεκτροδίων και τις επιδόσεις κάτω από απαιτητικές συνθήκες λειτουργίας (π.χ. ιδιαίτερα σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες, και σε υψηλή φόρτιση / εκφόρτιση κλπ.).

5.3.2 Ανάπτυξη μπαταρίας Ιόντων Λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι τα αποτελέσματα της τεχνολογίας από την εξέλιξη των πρωτογενών (δηλ. μη επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου) με βάση τη χρήση του μεταλλικού λιθίου ως άνοδο. Μεταξύ των μετάλλων, το λίθιο προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα ως υλικό ηλεκτροδίων στο σχεδιασμό συστημάτων αποθήκευσης με υψηλή πυκνότητα ενέργειας, το χαμηλότερο ισοδύναμο βάρος ($M = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε 3860 A h/ kg) καθώς και υψηλή πυκνότητα ρεύματος.

Εμπορικά, τα πρωτογενή στοιχεία λιθίου, που αναπτύχθηκαν αρχικά για το διάστημα και για στρατιωτικές εφαρμογές, εισήχθησαν στις αρχές του 1970.

Μέσα σε 10 χρόνια, στοιχεία με χωρητικότητες που κυμαίνονται από 5 mAh σε πολλές χιλιάδες Ah ήταν ευρέως διαθέσιμα.

Η πρώτη κύρια μπαταρία του Li / (CF) έχει κατασκευαστεί από την Panasonic (Matsushita Electric Ind. Corp.).

Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης σε μη υδατικό ηλεκτρολύτη μονο-φθοριούχου άνθρακα (CF), μειώνεται η επίδραση του άνθρακα και του κρυσταλλικού Φθοριούχου Λιθίου (LiF), έτσι ώστε η επέκταση των θετικών ηλεκτροδίων να είναι αρκετά μεγάλη.

Το 1975 το θερμικά επεξεργασμένο ηλεκτρολυτικό διοξείδιο του μαγγανίου (HEMD) εφαρμόστηκε ως κάθοδος για την πρωτοβάθμια μπαταρία λιθίου, και το σύστημα αναπτύχθηκε γρήγορα ως πηγή ενέργειας για τις αυτόματες φωτογραφικές μηχανές με φιλμ 35 χιλιοστών από τα μέσα της δεκαετίας του 1980.

Σήμερα, οι πρωτογενείς μπαταρίες λιθίου/διοξειδίου του μαγγανίου είναι αρκετά δημοφιλείς σ' όλο τον κόσμο.

Ο πιο κοινός τύπος των στοιχείων λιθίου για καταναλωτικές εφαρμογές χρησιμοποιεί μεταλλικό λίθιο ως άνοδο και διοξείδιο του μαγγανίου ως κάθοδο, με ένα άλας λιθίου διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη.

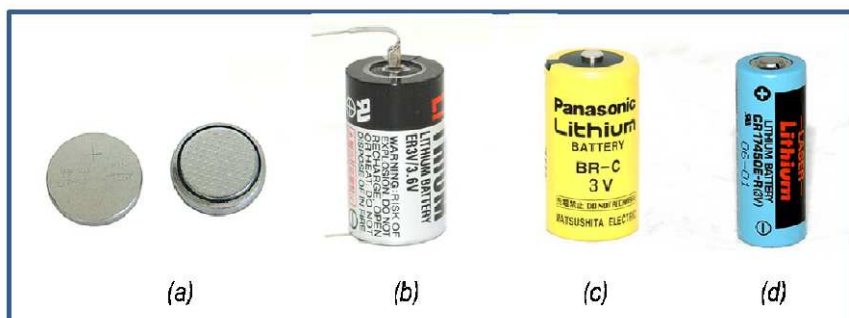
Ανάλογα με τον σχεδιασμό και τις χημικές ενώσεις του, τα στοιχεία λιθίου μπορούν να παράγουν τάσεις από 1,5 V έως 3,0 V περίπου, δύο φορές δηλαδή η τάση της συνηθισμένης μπαταρίας ψευδαργύρου-άνθρακα ή μιας αλκαλικής μπαταρίας.

Οι μπαταρίες λιθίου βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές μακράς διάρκειας συσκευές, όπως βηματοδότες και άλλες εμφυτεύσιμες ιατρικές ηλεκτρονικές συσκευές. Οι συσκευές αυτές

χρησιμοποιούν εξειδικευμένες ιωδιούχου -λιθίου μπαταρίες σχεδιασμένες να διαρκέσουν 15 και περισσότερα χρόνια.

Οι μπαταρίες λιθίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη θέση των κοινών αλκαλικών μπαταριών, σε πολλές συσκευές, όπως ρολόγια και φωτογραφικές μηχανές. Αν και είναι πιο ακριβά, θα παρέχουν πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, ελαχιστοποιώντας έτσι την αντικατάσταση της μπαταρίας.

Μερικά παράδειγμα των διαφορετικών τύπων μπαταριών λιθίου φαίνεται στο σχήμα 5.2



Σχήμα5.2: Παραδείγματα μπαταριών Λιθίου

- a. CR1130 μπαταρία λιθίου (**κάθοδος**: διοξείδιο του μαγγανίου, **άνοδος**: μεταλλικό λίθιο, ονομαστική χωρητικότητα: 40 mAh, βάρος: 1,0 γρ.),
- b. Toshiba Ultra Λιθίου ER3VP (κάθοδος: Χλωριούχο θειονύλιο, άνοδος: μεταλλικό λίθιο, ονομαστική χωρητικότητα: 1000 mAh, βάρος: 8,5 γρ.),
- c. Panasonic Λιθίου BR-C (ονομαστική χωρητικότητα: 5000 mAh, βάρος: 42,0 γρ.);
- d. Sanyo Λιθίου CR17450E-R (ονομαστική χωρητικότητα: 2400 mAh, βάρος: 23,0 γρ.).

Μέχρι στιγμής, η πιο σημαντική εξέλιξη στον τομέα των μπαταριών λιθίου στα τελευταία 20 χρόνια ήταν η πραγματοποίηση και η εμπορευματοποίηση των δευτεροβάθμιων στοιχείων. Οι πρώτες προσπάθειες για την εμπορική εκμετάλλευση των επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου απέτυχαν λόγω της αστάθειας των μετάλλων λιθίου που χρησιμοποιούνταν ως άνοδος. Οι πρώτες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου ήταν στο εμπόριο από την Exxon στις αρχές της δεκαετίας του 1970.

Το θετικό ηλεκτρόδιο ήταν TiS_2 , (δισουλφίδιο τιτάνιου), μια σύνθετη πολυεπίπεδη δομή, ενώ το μεταλλικό λίθιο χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος και το υπερχλωρικό λίθιο ως ηλεκτρολύτης. Το κύριο πρόβλημα ήταν η αστάθεια των μη υδατικών ηλεκτρολυτών σε επαφή με το λίθιο, οι οποίοι προκαλούν αναγωγή κατά τη διασύνδεση με το ηλεκτρόδιο λιθίου και τη διαμόρφωση μιας διαπερατής μεμβράνης λιθίου. Παράλληλα, η εναπόθεση μεταλλικού λιθίου που προκύπτει κατά τη διάρκεια του κύκλου, οδηγεί στο σχηματισμό

των δενδριτών. Αυτοί μπορούν να τρυπήσουν το διαχωριστικό του στοιχείου λόγω ταχείας παραγωγής θερμότητας και πιθανές εκρήξεις και φωτιά λόγω του χαμηλού σημείου τήξης (περίπου 180°C) και της υψηλής δραστηριότητας του λιθίου και της χαμηλής θερμικής σταθερότητας του όλου συστήματος.

Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, η άνοδος λιθίου διαλύεται με δυνατότητα κοπής των δενδριτών και το σχηματισμό απομονωμένων περιοχών λιθίου στην επιφάνεια της ανόδου. Αυτή η «νεκρή μπαταρία» είναι ηλεκτροχημικά ανενεργή, αλλά χημικώς ενεργή και μπορεί να συσσωρεύεται στην άνοδο ή να επιπλέει στον ηλεκτρολύτη υλικό, μειώνοντας το υλικό της ενεργού ανόδου και αυξάνοντας την αντίσταση των στοιχείων.

Λόγω της ανησυχίας για τη σταθερότητα και την ασφάλεια των στοιχείων με ηλεκτρόδια λιθίου, η έρευνα στράφηκε σε εναλλακτικές λύσεις προκειμένου να αναπτυχθούν ασφαλέστερα συστήματα. Συγκεκριμένα, οι δύο διαφορετικές προσεγγίσεις που επιδιώκονται αφορούν την τροποποίηση είτε του ηλεκτρολύτη είτε του αρνητικού ηλεκτροδίου.

Στην πρώτη περίπτωση, οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν κατευθυνθεί προς μια προσεκτική σχεδίαση του συστήματος του ηλεκτρολύτη, βελτιστοποιώντας το σχηματισμό του στρώματος επικάλυψης. Αυτό αφορούσε την αντικατάσταση του υγρού ηλεκτρολύτη με ένα στεγνό πολυμερικό ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα οι μπαταρίες αυτές να ονομάζονται «μπαταρίες λιθίου με στερεάς κατάστασης πολυμερικό ηλεκτρολύτη (Li-SPE lithium solid polymer electrolyte)».

Η εμπορευματοποίηση των συστημάτων αυτών δεν ήταν επιτυχής λόγω θεμάτων ασφάλειας του μετάλλου λιθίου. Οι ερευνητές ανέπτυξαν την πρώτη αξιόπιστη και πρακτικά επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων λιθίου HPE, που ονομάζεται πλαστική ιόντων λιθίου (PLiON) (plastic lithium ion).

Μια πολύ λεπτή μπαταρία, η οποία προσφέρει μικρό σχήμα και ελαφρότητα έχει αναπτυχθεί εμπορικά από το 1999, και έχει πολλά πλεονεκτήματα όσον αφορά τη τάση προς την ηλεκτρονική μικρογράφηση (μινιατούρες ηλεκτρονικών).

Τέλος, η «επόμενη γενιά» των στοιχείων ιόντων λιθίου που προέρχονται από το στοιχείο πλαστικό ιόντων λιθίου έχει αρχίσει να εισέρχεται στην αγορά. Αυτά τα νέα στοιχεία χρησιμοποιούν ένα τζελ σε λεπτό υμένιο για διαχωριστήρα συνδεδεμένο με τα ηλεκτρόδια (επίσης τζελ).

Τα πολυμερή σε μορφή τζελ (gel) προσφέρουν:

- αυξημένη ασφάλεια
- μεγαλύτερες τιμές ενεργειακής πυκνότητας και
- μεγαλύτερη ευελιξία μορφών με μειωμένο κόστος κατασκευής.

Τα πλεονεκτήματα αυτά απορρέουν από την ιδιότητα του πολυμερικού gel να εξασφαλίζει συνεκτικότητα μεταξύ των μεμβρανών. Το πολυμερικό gel λόγω της δομής του εξασφαλίζει συνεκτικότητα μεταξύ της μεμβράνης του θετικού ηλεκτροδίου και αυτής του αρνητικού ηλεκτροδίου. Αυτό προσδίδει στο σχεδιαστή την ελευθερία να αντικαταστήσει το συμβατικό άκαμπτο μεταλλικό κάλυμμα με ευέλικτη και υδατοστεγή συσκευασία. Η υγρή φάση του ηλεκτρολύτη εμπεριέχεται εντός μιας μήτρας πολυμερούς, εξασφαλίζοντας μηχανική αντοχή. Το υγρό μέρος αποτελεί το 50 με 70% της συνολικής μάζας του ηλεκτρολύτη. Λόγω της περιεκτικότητά τους σε υγρό, οι ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης εμφανίζουν ιοντική αγωγιμότητα που παραμένει κοντά σε αυτήν των υγρών ηλεκτρολυτών.

Συνεπώς:

- Το υγρό κομμάτι τους χαρίζει ιοντική αγωγιμότητα που προσεγγίζει αυτή των υγρών ηλεκτρολυτών.
- Η παρουσία της πολυμερικής μήτρας χαρίζει καλή μηχανική αντοχή.

Η δεύτερη προσέγγιση που ακολουθείται για την επίλυση των προβλημάτων της ασφάλειας των καταναλωτών σε στοιχεία με μεταλλικό λίθιο ξεκίνησε στις αρχές του 1980.

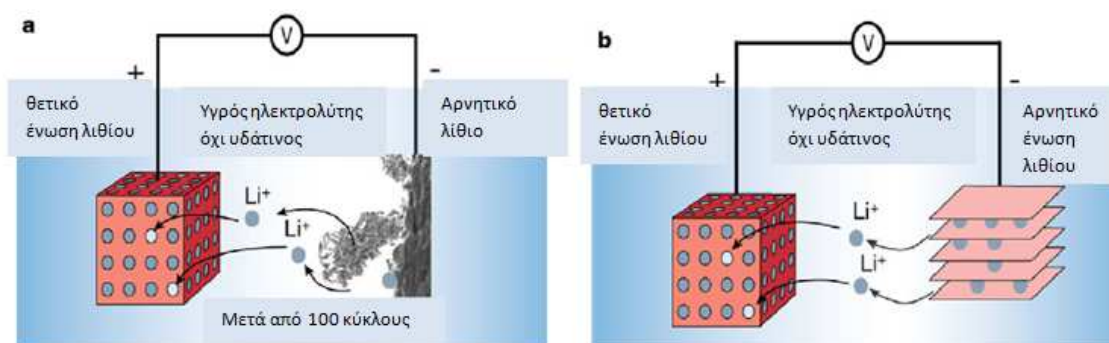
Η αρχή της μεταφοράς ιόντων προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Armand, τον Scrosati και συνεργατών και η ανάπτυξη της ιδέας αυτής της μπαταρίας στην οποία η άνοδος, όπως η κάθοδος, είναι κατασκευασμένα από υλικά που περιέχουν ιόντα λιθίου, οδήγησαν στη λεγόμενη τεχνολογία μπαταρίας «ιόντων λιθίου».

Αν και είχαν προταθεί διάφορα υλικά μετάλλων μετάβασης και κραμάτων λιθίου για την αντικατάσταση του μεταλλικού λιθίου, τα πιο επιτυχημένα πρακτικά ηλεκτρόδια τα οποία έχουν προκύψει μέχρι τώρα, είναι αυτά με βάση τον άνθρακα ή τον γραφίτη.

Η ικανότητα του γραφίτη στο να σχηματίζει ενώσεις με συμμετοχή λιθίου είχε προχωρήσει σημαντικά το 1980 και οδήγησε στην ανάπτυξη της πρώτης ανόδου από γραφίτη. Η πρώτη μπαταρία ιόντων λιθίου κυκλοφόρησε από τη Sony Corporation τον Ιούνιο του 1991. Αν και μικρότερες σε ενεργειακή πυκνότητα, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι εγγενώς

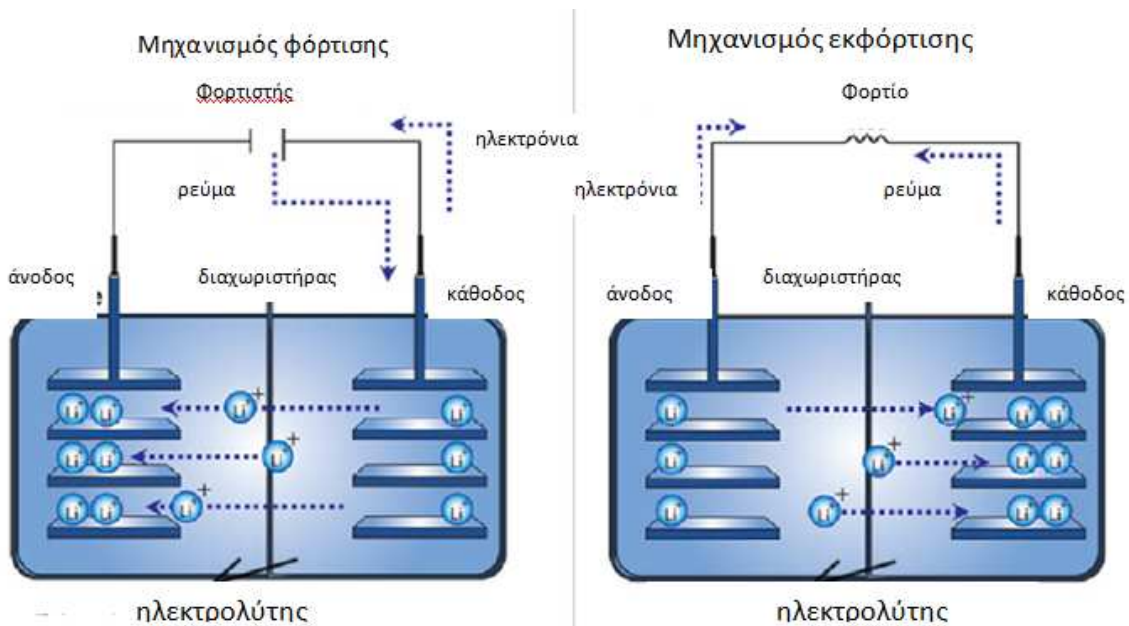
ασφαλέστερες από αυτές με μεταλλικό λίθιο και χρησιμοποιούνται σε μεγάλο ποσοστό στις σημερινές φορητές ηλεκτρονικές συσκευές υψηλής απόδοσης.

Το σχήμα 5.3 εμφανίζει μια σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού λειτουργίας για δύο δευτεροβάθμια στοιχεία λιθίου, όταν το μεταλλικό λίθιο χρησιμοποιείται ως άνοδος (a), δένδριτης που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του λιθίου. Αυτό το ζήτημα αποφεύγεται όταν το ηλεκτρόδιο λιθίου αντικαθίσταται με μια σύνθετη χημική ένωση (b).



Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση και λειτουργικές αρχές της μπαταρίας Λιθίου a) επαναφορτιζόμενη μπαταρία λιθίου-μετάλλου, b) επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων λιθίου.

Ιόντα λιθίου εξάγονται από την άνοδο και εισάγονται στην κάθοδο σε όλο τον ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκφόρτισης. Η αντίστροφη διαδικασία παρουσιάζεται όταν η μπαταρία φορτίζεται. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται «καρέκλα κήπου» ή «κούνια» λόγω της κινητικότητας των ιόντων λιθίου σε αυτό το σύστημα, στο οποίο η τάση του στοιχείου καθορίζεται από την διαφορά ενέργειας, μεταξύ των ιόντων λιθίου ανάμεσα στις κρυσταλλικές δομές των υλικών των ηλεκτροδίων



Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού λειτουργίας σε μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων λιθίου.

Όταν οι μπαταρία φορτίζεται, ιόντα λιθίου κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη από το θετικό ηλεκτρόδιο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και συνδέονται με τον άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, τα ιόντα λιθίου κινούνται πίσω στο LiCoO_2 από τον άνθρακα. Η κίνηση αυτών των ιόντων λιθίου συμβαίνει σε μια αρκετά υψηλή τάση, έτσι ώστε κάθε μπαταρία παράγει 3,7 βολτ. Αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι τα 1,5 βολτ που παράγει μια κλασική AA αλκαλική μπαταρία και βοηθά στο να γίνουν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου πιο ιδανικές σε μικρές συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα.

5.3.3 Αρνητικά ηλεκτρόδια μπαταρίας ιόντων λιθίου

Παρακάτω παρατίθενται υλικά που χρησιμοποιούνται ως αρνητικά ηλεκτρόδια.

Πίνακας 5.3: Υλικά για το θετικό ηλεκτρόδιο μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου.

Υλικό	δυναμικό Li^+/Li [V]	θεωρητικό ειδικό φορτίο [Ah/kg]
Li (metallic)	0	3860
LiAl	ca. 0.3	790
LiC_6	0.0-0.5	372
LiWO_2	0.3-1.4	120
LiMoO_2	0.8-1.4	199
LiTiS_2	1.5-2.7	226
TiO_2	1.5-2.2	200 (practical capacity) ¹

Διακρίνουμε δύο κατηγορίες:

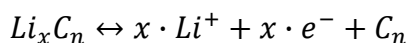
- 1. Υλικά που δεν έχουν ως βάση τον άνθρακα.**
- 2. Υλικά με βάση τον άνθρακα**

Τα υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν επικρατήσει για χρήση στην άνοδο των μπαταριών Li-Ion. Αυτό οφείλεται στις παρακάτω ιδιότητές τους:

- Χαμηλό κόστος.
- Ασφάλεια για τον άνθρωπο και φιλικά προς το περιβάλλον.
- Ικανότητα εισαγωγής Li που προσεγγίζει την τιμή του μεταλλικού λιθίου.
- Μηχανική σταθερότητα.
- Μεγαλύτερο ειδικό φορτίο σε σύγκριση με τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης ή τα θειούχα.

Η εισαγωγή του λιθίου στις δομές άνθρακα προχωρά με αντιστρέψιμο τρόπο (χωρίς δηλαδή να παραμορφώνει τη δομή) και ονομάζεται intercalation.

Κατά τη φόρτιση, τα ιόντα λιθίου εισέρχονται εντός της δομής του άνθρακα, ενώ κατά την εκφόρτιση, απελευθερώνονται στον ηλεκτρολύτη. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Διακρίνονται περαιτέρω δύο είδη ανθρακούχων υλικών

- άνθρακας σε μορφή γραφίτη
- μη-γραφιτικός άνθρακας

Όταν ο άνθρακας εμφανίζεται με δομή γραφίτη, τότε το μέγιστο πλήθος ιόντων λιθίου που μπορεί να κατακρατηθεί στη δομή υπαγορεύεται από την αναλογία 1 λίθιο ανά 6 άτομα άνθρακα (Θέτουμε δηλαδή $x=1$ στην παραπάνω εξίσωση και $n=6$). Μπορεί δηλαδή στη βέλτιστη περίπτωση να ενσωματωθεί ένα άτομο λιθίου σε μια «γειτονιά» από 6 άτομα άνθρακα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μοναδιαία κυψελίδα για το γραφίτη αποτελείται από 6 άτομα άνθρακα διατεταγμένα ώστε να σχηματίζουν εξάεδρο. Το γεγονός αυτό υπαγορεύει τη θεωρητική τιμή του ειδικού φορτίου που μπορεί να αποθηκεύσει ο γραφίτης, η οποία ανέρχεται σε 372 Ah/kg.

Στην πράξη, κατά την πρώτη φόρτιση μιας μπαταρίας με LiC_6 στην άνοδο, απορροφάται φορτίο μεγαλύτερο από την τιμή αυτή. Αυτό απορροφάται ανεπιστρεπτί καθώς χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης αναγωγής του ηλεκτρολύτη για σχηματισμό της διεπαφής ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Interphase - SEI). Ο σχηματισμός αυτού του στρώματος SEI είναι απαραίτητος για να προστατευθεί η δομή του ηλεκτροδίου Li_xC_n από περαιτέρω αναγωγή. Κατά αυτόν τον τρόπο επιμηκύνεται η ζωή του στοιχείου.

5.3.4 Θετικά ηλεκτρόδια

Το οξείδιο του μαγγανίου (Mn) χρησιμοποιείται για δεκαετίες ως βάση για το θετικό ηλεκτρόδιο σε στοιχεία 1,5 V. Στις αρχές της δεκαετίας του 1980, χρησιμοποιήθηκε στα πρώτα στοιχεία λιθίου τάσεως 3 V και χρησιμοποιείται σε αυτά μέχρι σήμερα. Σε αυτό βοήθησε:

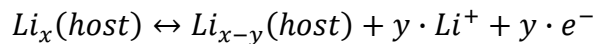
- Η σχετική αφθονία του μαγγανίου που έχει ως επακόλουθο χαμηλό κόστος.

- Επίσης το μαγγάνιο είναι λιγότερο τοξικό από το κοβάλτιο, το νικέλιο, το βανάδιο και άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται εναλλακτικά στις μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Οι ιδιότητές του αυτές το καθιστούν εξαιρετική επιλογή για χρήση στο ηλεκτρόδιο καθόδου.

Υπάρχει πάντως μεγάλη ποικιλία υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα θετικά ηλεκτρόδια. Τα πλέον κατάλληλα είναι αυτά που υφίστανται μικρή ή μηδενική τροποποίηση της δομής τους, κατά τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης (δηλαδή η αφαίρεση και η επακόλουθη εισχώρηση των ιόντων λιθίου στην κρυσταλλική δομή τους δεν προκαλεί αλλοιώσεις σε αυτήν).

Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο θετικό ηλεκτρόδιο περιγράφεται ως εξής:



όπου host είναι το υλικό της καθόδου, εντός της δομής του οποίου «φιλοξενούνται» τα ιόντα λιθίου κατά την εκφόρτιση.

Το πόσο αποδοτική είναι η διαδικασία εισαγωγής (intercalation) των ιόντων λιθίου στη δομή του υλικού της καθόδου (host) εξαρτάται από τις ιδιότητες του. Το υλικό καθόδου θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από:

- Υψηλή ενέργεια Gibbs κατά την αντίδρασή του με το λίθιο
- Ικανότητα ενσωμάτωσης μεγάλου αριθμού ιόντων λιθίου
- Οι χημικές αντιδράσεις να συνοδεύονται από μικρές δομικές αλλαγές
- Η εισαγωγή των ιόντων λιθίου να είναι διαδικασία αντιστρέψιμη κατά το μεγαλύτερο ποσοστό
- Το λίθιο να επιδεικνύει υψηλή διαλυτότητα στο υλικό αυτό
- Καλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα
- Μη διαλυτότητα του υλικού εντός του ηλεκτρολύτη
- Επαρκής διαθεσιμότητα

Η χρήση $LiCoO_2$ ως υλικού καθόδου, αν και διαδεδομένη, παρουσιάζει μειονεκτήματα:

- Το φορτισμένο $LiCoO_2$ μπορεί να προκαλέσει εξώθερμη αντίδραση στη διάρκεια έντονων φορτίσεων/εκφορτίσεων ή σε περίπτωση βραχυκυκλώματος.
- Το κοβάλτιο (Co) είναι σχετικά τοξικό και έχει αυξημένο κόστος.

Στον πίνακα 5.3 παρατίθενται υλικά που χρησιμοποιούνται ως θετικά ηλεκτρόδια:

Πίνακας 5.3: Περιγραφή χαρακτηριστικών των στοιχείων Λιθίου-ιόντων

Υλικό	Μέση τιμή δυναμικού έναντι λιθίου [V]	ειδικό φορτίο [Ah/kg]	ειδική ισχύς [W/kg]
Li_xTiS_2	2.1	239 (782)	502 (1642)
Li_xMoS_2	1.7	134 (678)	228 (1152)
$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	2.8	147 (495)	412 (1386)
$\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$	2.3	188 (734)	432 (1688)
Li_xMnO_2	3.0	154 (775)	462 (2325)
Li_xNbSe_3	1.9	244 (2121)	464 (4030)
Li_xCoO_2	3.7	137 (706)	507 (2612)
Li_xNiO_2	3.5	192 (919)	672 (3216)
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	3.8	148 (634)	562 (2409)

Υλικά για το θετικό ηλεκτρόδιο

Μπορούν να διακριθούν τρεις κατηγορίες υλικών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των θετικών ηλεκτροδίων

- Επιστρώσεις οξειδίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το LiCoO_2 . Αποτελούνται από στρώματα από MO_6 (όπου M είναι οποιοδήποτε μέταλλο μετάπτωσης) και οκταεδρικές δομές από LiO_6 τα οποία εναλλάσσονται περιοδικά.

Η μεγάλη εμπορική επιτυχία των Li-Ion οφείλεται εν πολλοίς στη σταθερότητα που επιδεικνύει το $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ για μεγάλο αριθμό κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης. Στη διάρκεια της φόρτισης, το θεωρητικό ειδικό φορτίο του $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ για $x=0.5$ είναι 140mAh/kg.

Η ποσότητα του Li που εξάγεται περιορίζεται από την τιμή $x=0.5$ για λόγους χημικής σταθερότητας. Η περιορισμένη θερμική σταθερότητα του $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ εγείρει ζήτημα

ασφαλείας. Επίσης το Co (κοβάλτιο) είναι πιο ακριβό σε σύγκριση με το μαγγάνιο (Mn) και το σίδηρο (Fe)

- Οξείδια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το LiMn_2O_4 . Έχει θεωρητικό ειδικό φορτίο (specific charge) περί τα 115 με 125 mAh/g όταν λειτουργείται μεταξύ 3.5 και 4.3 V. Η τιμή αυτή αποτελεί το 90% της τιμής που δίνει το $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Ωστόσο το LiMn_2O_4 πλεονεκτεί διότι κοστίζει λιγότερο, έχει υψηλότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό και είναι λιγότερο τοξικό. Οι εφαρμογές του είναι περιορισμένες λόγω της αστάθειας που επιδεικνύει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 50°C.
- Το LiFePO_4 αποτελεί πολλά υποσχόμενη επιλογή για χρήση ως θετικό ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Έχει ήδη βρει ιδιαίτερα μεγάλο χώρο στη βιομηχανία, για την τάση των 3,5 V και το θεωρητικό ειδικό φορτίο περί τα 170 mAh/g, το χαμηλό κόστος, την χαμηλή τοξικότητα και την υψηλή θερμική σταθερότητα.

Τα LiMnPO_4 (φωσφορικό άλας μαγγανίου-λιθίου), LiCoPO_4 (Φωσφορικό άλας κοβαλτίου-λιθίου) και LiNiPO_4 (Φωσφορικό άλας Νικελίου-λιθίου) μπορούν να επιτύχουν υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας απ' ότι το LiFePO_4 λόγω των αναμενόμενων υψηλότερων τάσεων 4,1 V, 4,8 V και 5,1 V.

Πίνακας 5.4: Περιγραφή χαρακτηριστικών των στοιχείων Λιθίου-ιόντων

Αρνητικό ηλεκτρόδιο	Άνθρακας (γραφίτης, οπτόανθρακας ή "σκληρά" υλικά του διοξειδίου άνθρακα) με διφθοριούχο πολυβινυλιδενίου (PVDF) και συνδετικό υλικό επικαλυμμένο με λεπτό φύλλο χαλκού. Τιτανικό λίθιο ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) χρησιμοποιείται επίσης για ορισμένες μπαταρίες.
Αντίδραση αρνητικού ηλεκτροδίου (φόρτιση από αριστερά προς τα δεξιά, εκφόρτιση από δεξιά προς τα αριστερά):	$\text{C}_6 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_6$
Θετικό ηλεκτρόδιο Σύνθεση	Οξείδια μετάλλου ή φωσφορικό λίθιο: LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ και $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 LiFePO_4

	<p>Αναμιγνύεται με ένα αγώγιμο άνθρακα και διφθοριούχου πολυβινυλιδένιο (PVDF) συνδετικό υλικό, στη συνέχεια επικαλύπτεται με ένα λεπτό φύλλο αλουμινίου.</p> <p>Συνολική αντίδραση καθόδου:</p> $\text{LiMO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^-$
Ηλεκτρολύτης	Λίθιο διαλυμένο σε ένα μείγμα οργανικών διαλυτών.
Αντιδράσεις μπαταρίας (εκφόρτιση από δεξιά προς αριστερά, φόρτιση από αριστερά προς τα δεξιά)	$\text{C}_6 + \text{LiMO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$
Ονομαστική τάση στοιχείου	Από 3.6 V έως 3.8 V
Ενεργειακή πυκνότητα	Από 84 έως 210 Wh /kg και 168 έως 555 Wh /dm ³
Αυτοεκφόρτιση	Από 2% έως 10% ανά μήνα
Συνήθη μεγέθη	Κυλινδρικές Πρισματικές Κέρματος

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου που είναι διαθέσιμες σήμερα είναι στοιχεία μορφής κέρματος, σχεδιασμένες για εφαρμογές μικρής ισχύος, συμπεριλαμβανομένης της δημιουργίας αντιγράφων ασφαλείας μνήμης για υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα.

Χρησιμοποιούν συνήθως κράμα λιθίου-αλουμινίου (LiAl), το οποίο μειώνει περαιτέρω την ενεργειακή πυκνότητα, αλλά παρέχει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και είναι ασφαλέστερη από ό,τι του καθαρού Λιθίου.

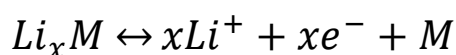
Τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν χαμηλή αυτοεκφόρτιση, περίπου 2% ανά έτος, μπορεί να λειτουργήσει σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασίας, -20°C έως +60°C και είναι ανθεκτικές στην εκφόρτιση και υπερφόρτιση.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για θετικά ηλεκτρόδια, είναι διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS₂), δισουλφίδιο τιτανίου (TiS₂), διοξειδίο του μαγγανίου (MnO₂), πεντοξείδιο του βαναδίου (V₂O₅), και πεντοξείδιο του νιοβίου (Nb₂O₅).

Μια μεγαλύτερη, κυλινδρική επαναφορτιζόμενη μπαταρία, λιθίου- δισουλφιδίου μολυβδαινίου (Li/MoS₂), κυκλοφόρησε στο εμπόριο για χρήση σε κινητά τηλέφωνα το 1980, αλλά διακόπηκε το 1989, ως αποτέλεσμα των προβλημάτων ασφάλειας. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μετάλλου Λιθίου έχουν σε μεγάλο βαθμό αντικατασταθεί από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου.

5.4 Κράματα λιθίου

Τα κράματα Λιθίου θεωρήθηκαν ως υποκατάστατα υλικά για την άνοδο, σε αντικατάσταση του μεταλλικού λιθίου, από τότε που αποδείχθηκε από τον Dey το 1971, ότι τα κράματα Λιθίου θα μπορούσαν να σχηματιστούν σε υγρούς ηλεκτρολύτες. Η αντίδραση που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο προχωρεί συνήθως αναστρέψιμα σύμφωνα με το γενικό κανόνα και φαίνεται στην ακόλουθη εξίσωση:



Με την εξαίρεση λίγων σκληρών μετάλλων όπως το τιτάνιο Ti, νικέλιο Ni, μολυβδαίνιο Mo και νιόβιο Nb, τα κράματα Λιθίου μπορούν να σχηματιστούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε έναν ηλεκτρολύτη λιθίου, πολώνοντας το μέταλλο αρνητικά. Μεταξύ των μετάλλων που μπορούν να φτιάξουν κράματα Λιθίου είναι: το αλουμίνιο Al, το πυρίτιο Si, ο κασσίτερος Sn, ο μόλυβδος Pb, το ίνδιο In, το βισμούθιο Bi, το αντιμόνιο Sb, και κράματα αργύρου.

Η αξιοποίηση των κραμάτων ως αρνητικό ηλεκτρόδιο βασίζεται στην αναστρέψιμη εισαγωγή και αφαίρεση του λιθίου από τα κράματα, με το μέταλλο να χρησιμεύει ως υποδοχή για το λίθιο. Ένα από τα πλεονεκτήματα των μεταλλικών κραμάτων λιθίου είναι τα υψηλότερα σημεία τήξης τους (π.χ. 718 °C για το Li₅Sn₂ έναντι 280 °C για το λίθιο), που επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες υψηλής θερμοκρασίας με ηλεκτρολύτες με λιωμένο άλας (400 - 450 °C).

Ένας μικρός αριθμός από δυαδικά κράματα λιθίου, όπως Li-Sb, Li-Sn, Li-Bi, Li-Pb, Zn-Li και Li-Cd, έχουν επίσης ερευνηθεί για εφαρμογές σε θερμοκρασία δωματίου.

Ωστόσο, υπάρχουν τουλάχιστον δύο κύρια μειονεκτήματα που συνδέονται με τη χρήση κραμάτων λιθίου. Πρώτον, το κράμα οδηγεί σε μείωση της τάσης του στοιχείου, επειδή η τοποθέτηση του Λιθίου και οι αναγωγικές αντιδράσεις εμφανίζονται με πολύ μεγαλύτερες δυνατότητες από ό,τι στο μέταλλο λίθιο. Δεύτερον, μεγάλου πάχους ηλεκτρόδια που

αποτελούνται από μεγάλα σωματίδια αλουμινίου δεν είναι ευέλικτα και τα ηλεκτρόδια μπορούν να υποβαθμιστούν μηχανικά κατά τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας.

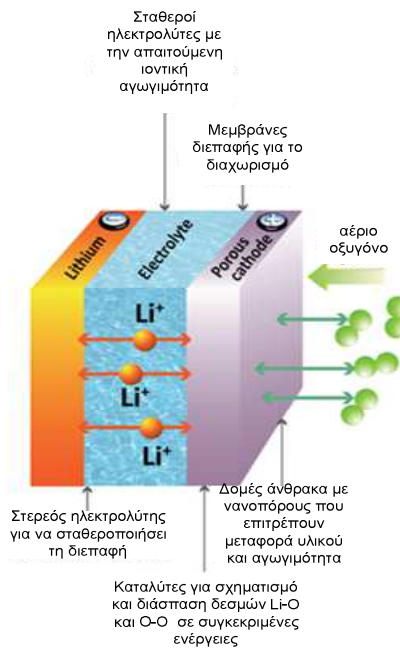
5.5 Μπαταρίες Λιθίου - Αέρα (Lithium-Air Batteries)

Η εταιρία IBM εγκαινίασε πρόσφατα ένα ερευνητικό πρόγραμμα που φιλοδοξεί να οδηγήσει στην εμπορευματοποίηση, εντός πενταετίας, μπαταριών λιθίου-αέρα οι οποίες θα είναι σε θέση να αποθηκεύουν δεκαπλάσια ποσότητα ενέργειας σε σχέση με τις ιόντων λιθίου. Φιλοδοξεί να αναπτύξει μια πολλά υποσχόμενη αλλά και αμφιλεγόμενη τεχνολογία που χρησιμοποιεί ενεργειακά πυκνό αλλά εξαιρετικά εύφλεκτο μεταλλικό λίθιο το οποίο θα αντιδρά με οξυγόνο που θα λαμβάνει από τον εισερχόμενο ατμοσφαιρικό αέρα. Το αποτέλεσμα θα είναι μια ελαφρά, ισχυρή επαναφορτιζόμενη μπαταρία που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί τόσο σε εφαρμογές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας (grid scale storage) όσο και στον εξηλεκτρισμό των μεταφορών (ηλεκτροκίνηση).

Ο λόγος που η IBM παίρνει το ρίσκο να επιδιώξει έρευνα σε αυτή την καινούρια τεχνολογία έγκειται στις προοπτικές που υπάρχουν: να επιτευχθούν δηλαδή τιμές ενεργειακής πυκνότητας τόσο υψηλές που θα οδηγήσουν σε ριζικές αλλαγές στον τομέα των μεταφορών. Σήμερα, σύμφωνα με όλες τις προβλέψεις, το ανώτατο αναμενόμενο όριο ενεργειακής πυκνότητας της τεχνολογίας μπαταριών ιόντων λιθίου ανέρχεται περίπου στο διπλάσιο της σημερινής τους τιμής.

Όμως για να επιτευχθεί ριζική αλλαγή τόσο στις μεταφορές όσο και στο δίκτυο ηλεκτρισμού, η τιμή αυτή δεν επαρκεί.

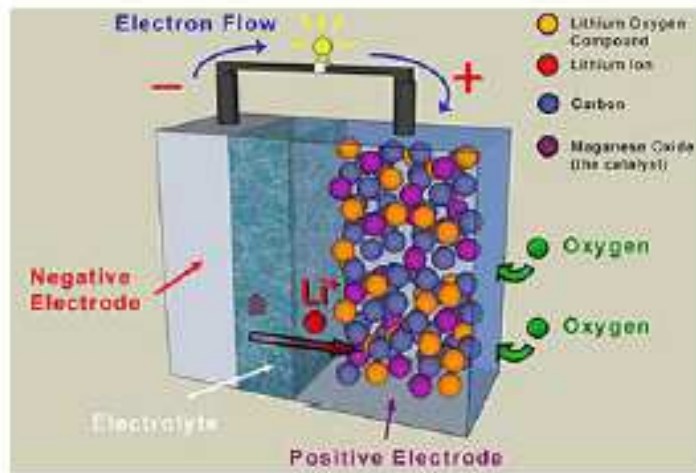
Σε αντίθεση, οι μπαταρίες μεταλλικού λιθίου – αέρα (Li-air batteries) χαρακτηρίζονται από ειδική ενέργεια μεγαλύτερη από 5000 Wh/Kg. Δηλαδή 10 φορές περισσότερη ενέργεια από τις σημερινές μπαταρίες ιόντων λιθίου. Και περισσότερη ενέργεια από μια άλλη κατηγορία συσκευών αποθήκευσης ενέργειας: τις κυψέλες καυσίμου. Η υπεροχή τους οφείλεται στο ότι δε συμπεριλαμβάνουν εντός του στοιχείου και δεύτερο αντιδρόν στοιχείο. Αντ' αυτού, οι μπαταρίες αυτές χρησιμοποιούν το οξυγόνο του εισερχόμενου ατμοσφαιρικού αέρα ως κάθοδο. Αυτό τις καθιστά ελαφρές και συμπαγείς.



Σχήμα 5.5: Η θεωρητική δομή των μπαταριών λιθίου-αέρα

Στις μπαταρίες αυτές, το ηλεκτρόδιο ανόδου θα αποτελείται από μεταλλικό λίθιο. Η κάθοδος θα έχει πορώδη δομή και θα αποτελείται από άνθρακα. Το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα θα εισέρχεται εντός του στοιχείου λειτουργώντας ως κάθοδος. Το γεγονός αυτό θα καθιστά τις συγκεκριμένες μπαταρίες πολύ πιο ελαφριές από τις ιόντων λιθίου και από τις λιθίου.

Οι μπαταρίες αυτές θα χρησιμοποιούν ημιαγωγούς με μέγεθος νάνο-μέτρων οι οποίοι θα συγκεντρώνουν θετικά ιόντα από τον περιβάλλοντα ατμοσφαιρικό αέρα. Το οξυγόνο θα εισέρχεται με ελεγχόμενο τρόπο στο εσωτερικό της μπαταρίας. Με χρήση τεχνικών κατασκευής ημιαγωγών νάνο-κλίμακας, το εμβαδόν επιφανείας των ηλεκτροδίων θα αυξηθεί κατά 100 φορές σε σύγκριση με τα συμβατικά ηλεκτρόδια. Κατ' αυτόν τον τρόπο θα επιτυγχάνεται μεγάλη τιμή αγωγιμότητας και θα διευκολύνεται η μεταφορά των μαζών των αντιδρώντων.



Σχήμα 5.6: Τομή μπαταρίας Λιθίου – αέρα

Μία από τις κύριες προκλήσεις που η τεχνολογία αυτή αντιμετωπίζει είναι το γεγονός ότι ο ατμοσφαιρικός αέρας δεν περιλαμβάνει μόνον οξυγόνο αλλά μεταξύ άλλων και υγρασία. Όταν το μεταλλικό λίθιο έρχεται σε επαφή με νερό, προκαλείται εκρηκτική αντίδραση. Συνεπώς για τις μπαταρίες αυτές θα απαιτείται η παρουσία προστατευτικών μεμβρανών οι οποίες θα κατακρατούν το νερό επιτρέποντας μόνον στο οξυγόνο να εισέλθει εντός του στοιχείου. Επίσης, οι μεμβράνες δεν πρέπει να χάνουν τη δυνατότητα τους αυτή με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 5.7: Πειραματική μπαταρία λιθίου-αέρα που έχει αναπτυχθεί από ερευνητές του MIT.

Η είσοδος και η έξοδος στα άκρα της, εξασφαλίζουν την απαιτούμενη ροή αέρα, ώστε να παρέχεται το απαραίτητο οξυγόνο για τη λειτουργία της

5.6 Ο ρόλος της νάνο-τεχνολογίας στην ανάπτυξη ηλεκτρικών στοιχείων με ανώτερα χαρακτηριστικά επίδοσης

Η ερευνητική προσπάθεια που καταβάλλεται στον τομέα των μπαταριών ιόντων λιθίου στοχεύει στην ανάπτυξη υλικών τα οποία συνδυάζουν μεγάλες διεπιφάνειες (οι οποίες προσδίδουν μεγάλες τιμές ειδικής ισχύος) αλλά και μεγάλο συνολικό όγκο ηλεκτροδίου, ικανό για αποθήκευση μεγάλης ποσότητας φορτίου (κάτι που μεταφράζεται σε μεγάλη ειδική ενέργεια). Οι στόχοι αυτοί θα μπορούσαν να υλοποιηθούν με χρήση νάνο-σωματιδίων ως υλικών για τα ηλεκτρόδια των μπαταριών.

Τα νάνο-σωματίδια χαρακτηρίζονται από τα εξής πλεονεκτήματα:

- Επιτρέπουν την πραγματοποίηση αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια οι οποίες δε θα υφίσταντο αν οι διαστάσεις των σωματιδίων ήταν αισθητά μεγαλύτερες.
- Το μήκος διάχυσης (D) για τα ιόντα λιθίου μειώνεται σημαντικά. Αυτό αυξάνει πολύ το ρυθμό εισαγωγής/εξαγωγής του Li προς και από τα ηλεκτρόδια.

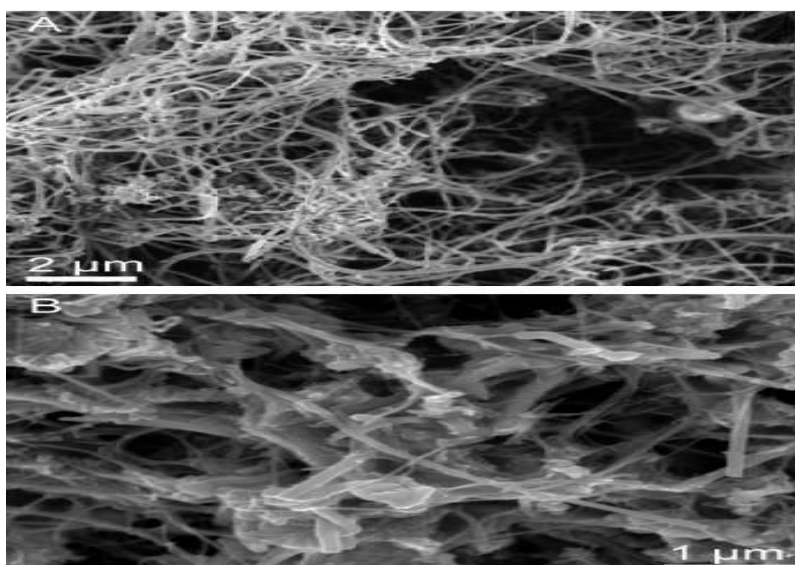
Συγκεκριμένα ο χρόνος διάχυσης δίνεται από την εξίσωση $t = \frac{L^2}{D}$, όπου t ο χρόνος εισαγωγής/εξαγωγής των ιόντων λιθίου προς και από τα ηλεκτρόδια, L η μεγαλύτερη διάσταση του σωματιδίου και D το μήκος διάχυσης. Συνεπώς, ο χρόνος διάχυσης μειώνεται με το τετράγωνο της διάστασης των σωματιδίων. Σαν αποτέλεσμα:

- Βελτιώνεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων εντός του σωματιδίου.
- Η αύξηση στο εμβαδόν επιφάνειας του ενεργού υλικού αυξάνει την ποσότητα του υλικού που είναι σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Αυτό διευκολύνει τη μεταφορά των ιόντων λιθίου δια μέσου της διεπαφής ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, κάτι που συνεπάγεται μικρότερη σύνθετη αντίσταση. Συνεπώς προσδίδεται στα ηλεκτρόδια η ιδιότητα της μεγάλης ρευματικής πυκνότητας και στην μπαταρία η ιδιότητα της μεγάλης ειδικής ισχύος.
- Στη νάνο-κλίμακα τα σωματίδια επιδεικνύουν ιδιότητες διαφορετικές από ότι σε μεγαλύτερες διαστάσεις. Αυτό σημαίνει ότι τα ιόντα λιθίου μπορεί να έχουν διαφορετική τιμή χημικού δυναμικού, κάτι που συνεπάγεται αλλαγή στη διάμετρο του ηλεκτροδίου.

Ωστόσο η χρήση τους χαρακτηρίζεται και από τα εξής μειονεκτήματα:

- Η διαδικασία σύνθεσης νάνο-σωματιδίων ενέχει δυσκολίες.

- Η αύξηση της επιφάνειας διεπαφής μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη μπορεί να αυξήσει τις παράπλευρες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη διεπαφή (σχηματισμός διεπαφής μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη), με αποτέλεσμα αυξημένη απώλεια χωρητικότητας.
- Η πυκνότητα των νάνο-σωματιδίων είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα μικρόσωματίδια της ίδιας σύνθεσης. Αυτό συνεπάγεται μειωμένη ενεργειακή πυκνότητα.



Σχήμα 5.8: Εικόνα που έχει ληφθεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Απεικονίζει νάνο-ίνες (nanowires) πυριτίου. Γίνεται κατανοητό ότι ένα ηλεκτρόδιο με τέτοια δομή θα χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλο εμβαδόν διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Κατ' αυτόν τον τρόπο, τα ιόντα λιθίου που φιλοξενούνται στη δομή του ηλεκτροδίου, αποκτούν πιο εύκολα πρόσβαση στον ηλεκτρολύτη. Αυτό επιτρέπει πολύ μεγάλες τιμές ειδικής ισχύος (όπως π.χ. συμβαίνει και με τις μπαταρίες nano-phosphate της A123 Systems).

Αρνητικό ηλεκτρόδιο

Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, συνήθως χρησιμοποιείται σκόνη γραφίτη ως υλικό που θα φιλοξενεί τα ιόντα. Αν οι διαστάσεις των σωματιδίων γραφίτη μειώνονταν από μικρόμετρα σε νάνο-μέτρα, κάτι τέτοιο θα αύξανε το ρυθμό εισαγωγής και εξαγωγής του λιθίου προς και από το ηλεκτρόδιο και κατά συνέπεια θα επέτρεπε στην μπαταρία να αποδίδει περισσότερη ισχύ. Νάνο-σωματίδια γραφίτη θα μπορούσαν να έχουν αυτό το ευεργετικό για την ειδική ισχύ της μπαταρίας αποτέλεσμα. Εν τούτοις, τα υλικά αυτά επιδεικνύουν

μεγάλες επιφάνειες οι οποίες οδηγούν σε μείωση της αποδοτικότητας του στοιχείου και εγείρουν ανησυχίες ως προς την ασφάλεια. (εδώ εμπλέκονται φαινόμενα υπερβολικής επικάλυψης λιθίου στην επιφάνεια των νάνο-σωματιδίων).

Αντιθέτως, νάνο-ίνες από πυρίτιο (Si), οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ή οξείδια κασσίτερου εμφανίζονται ως υλικά κατάλληλα για αρνητικά ηλεκτρόδια.

Υψηλής επίδοσης άνοδοι μπαταριών λιθίου με χρήση νάνο-ινών πυριτίου.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου με μεγαλύτερη χωρητικότητα ενέργειας και μεγαλύτερο χρόνο ζωής για εφαρμογές σε κινητές ηλεκτρονικές συσκευές, ηλεκτρικά οχήματα και εμφυτεύσιμες ιατρικές συσκευές. Η ικανότητα αποθήκευσης ηλεκτρικού φορτίου μιας μπαταρίας Li-ion περιορίζεται από την ποσότητα του λιθίου που μπορεί να κατακρατηθεί στο ηλεκτρόδιο ανόδου της, το οποίο συνήθως κατασκευάζεται από άνθρακα. Ως πιθανός αντικαταστάτης, το πυρίτιο αποτελεί ελκυστικό υλικό για μπαταρίες λιθίου γιατί έχει χαμηλό δυναμικό εκφόρτισης και την υψηλότερη γνωστή θεωρητική χωρητικότητα φορτίου (4200 mAh g^{-1}). Η τιμή αυτή είναι τουλάχιστον δεκαπλάσια σε σχέση με αυτή των ανόδων από γραφίτη που χρησιμοποιείται στις περισσότερες Li-ion μπαταρίες. Δηλαδή, το πυρίτιο αποθηκεύει περί τις 10 φορές περισσότερα ιόντα λιθίου σε σχέση με το γραφίτη. Αυτό σημαίνει πολύ μεγαλύτερη τιμή ενεργειακής πυκνότητας. Εν τούτοις, οι άνοδοι από πυρίτιο έχουν περιορισμένη εφαρμογή διότι ο όγκος του πυριτίου μεταβάλλεται κατά 400% στη διάρκεια του κύκλου εισαγωγής και εξαγωγής του λιθίου. Συγκεκριμένα, το πυρίτιο διαστέλλεται όταν, κατά τη φόρτιση, απορροφά τα θετικά φορτισμένα άτομα λιθίου και συστέλλεται κατά την εκφόρτιση, όταν το λίθιο εξέρχεται από την άνοδο. Αυτός ο κύκλος διαστολής-συστολής καταπονεί το υλικό, προκαλώντας την κονιορτοποίηση του πυριτίου και προκαλώντας επιδείνωση της επίδοσης της μπαταρίας (εξασθένιση της χωρητικότητας - capacity fade).

Ωστόσο, όπως καταδεικνύουν τα αποτελέσματα εργασίας ερευνητών του πανεπιστημίου Stanford, οι προαναφερόμενες αδυναμίες του πυριτίου μπορούν να παρακαμφθούν με κατασκευή των ηλεκτροδίων από νάνο-ίνες (nanowires). Οι συγκεκριμένες νάνο-δομές πυριτίου εμφανίζουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- Είναι σε θέση να αντέχουν τις μεγάλες εντάσεις που ασκούνται λόγω διαστολής – συστολής χωρίς να κονιορτοποιούνται,
- Έχουν καλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα
- Η μεγάλη τιμή του λόγου επιφάνειας προς όγκο (surface to volume ratio) που χαρακτηρίζει τις νάνο-ίνες επιτρέπει την ταχεία φόρτιση και εκφόρτιση.
- Λόγω της ώριμης και δοκιμασμένης υποδομής της βιομηχανίας πυριτίου, αυτή η νέα τεχνολογία θα μπορούσε γρήγορα να αξιοποιηθεί στην παραγωγή εμπορικών εφαρμογών.

Σε εργαστηριακές δοκιμές, προσεγγίστηκε η θεωρητική τιμή της χωρητικότητας για την άνοδο του πυριτίου (4200 mAh g^{-1}), ενώ η χωρητικότητα εκφόρτισης διατηρήθηκε κοντά στο 75% της μέγιστης τιμής, παρουσιάζοντας μικρό βαθμό εξασθένησης (fading) στη διάρκεια των αλληπάλληλων κύκλων φόρτισης - εκφόρτισης (cycling). Η άνοδος αποτελείται από υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα πάνω στο οποίο εναποτίθενται νάνο-ίνες πυριτίου. Το γεγονός αυτό εξασφαλίζει και άριστη ηλεκτρική διασύνδεση (μικρές ωμικές απώλειες).

5.7 Θέματα ασφαλείας στις μπαταρίες ιόντων λιθίου

Τα θέματα ασφάλειας αποτελούν ένα από τα πιο σημαντικά μειονεκτήματα των μπαταριών ιόντων -λιθίου, και έχουν οδηγήσει σε αρκετές περιπτώσεις σε ανάκληση μπαταριών τα τελευταία χρόνια. Οι μπαταρίες ιόντων -Λιθίου περιέχουν εύφλεκτους οργανικούς ηλεκτρολύτες και, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε κατάσταση πυρκαγιάς και καπνού. Οι δύο κύριοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ασφάλεια είναι η ανεπαρκής ανοχή σε υπερφόρτιση και η χαμηλή θερμική σταθερότητα των υλικών των ηλεκτροδίων.

Όταν η θερμοκρασία του θαλάμου αυξάνει, η άνοδος μπορεί να μειώσει τον οργανικό ηλεκτρολύτη, το φυσικό αέριο (αιθυλένιο, μεθάνιο, προπένιο, H_2) το οποίο αυξάνει την εσωτερική πίεση της μπαταρίας. Η ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλείται από βραχυκυκλώματα, κυρίως λόγω ανάπτυξης δενδριτών λιθίου, μπορεί να οδηγήσει σε κρίσιμες για την ασφάλεια συνθήκες. Στην περίπτωση αυτή, το στοιχείο μπορεί να καπνίσει, να αναφλεγεί ή να εκραγεί.



Σχήμα 5.9: Ένα κινητό τηλέφωνο με μια μπαταρία που έχει εκραγεί με φλόγα, κατά τη φόρτιση της στο πίσω μέρος ενός αυτοκινήτου



Σχήμα 5.10: Παράδειγμα συμβάντων που προκαλούνται σε φορητό υπολογιστή με μπαταρίες να εκρήγνυνται

Εσωτερική μόλυνση λόγω της παρουσίας των προσμίξεων μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια της παραγωγής των στοιχείων και ήταν η αιτία της ανάκλησης 10 εκατομμυρίων περίπου μπαταριών Sony στα μέσα του 2006. Μικροσκοπικά μεταλλικά σωματίδια μπορεί να έρθουν σε επαφή με άλλα μέρη του στοιχείου, που οδηγεί σε βραχυκύκλωμα στο εσωτερικό του στοιχείου και στην ταχεία παραγωγή μιας εξώθερμης αντίδρασης οξείδωσης.

6. Φόρτιση επαναφορτιζόμενων μπαταριών

Το θέμα με τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες είναι ότι πρέπει να επαναφορτιστούν. Για να γίνει αυτό, οι μηχανικοί σχεδιάζουν φορτιστές μπαταριών, δηλαδή ηλεκτρικές συσκευές που λαμβάνουν ηλεκτρική ενέργεια από το ηλεκτρικό δίκτυο και την διαχειρίζονται κατά την διαδικασία της φόρτισης στην μπαταρία. Η φόρτιση μπορεί να γίνει και με άλλη μπαταρία, όπως γινόταν και τα πρώτα χρόνια της ανάπτυξης των επαναφορτιζόμενων μπαταριών πριν εφευρεθεί η ηλεκτρική γεννήτρια.

Οι μπαταρίες που κάνουν τη φόρτιση μπορεί να είναι πρωτοβάθμιες ηλεκτρικές στήλες που απορρίπτονται μετά τη χρήση ή και οι ίδιες επαναφορτίζονται αν είναι επαναφορτιζόμενες.

Οι περισσότεροι φορτιστές μπαταρίας είναι τύπου άμεσης επαφής, δηλαδή, οι μπαταρίες ή οι συσκευές που συγκρατούν τις μπαταρίες είναι σε άμεση ηλεκτρική επαφή με το κύκλωμα φόρτισης. Υπάρχει και η επαγωγική φόρτιση, δηλαδή φόρτιση εξ' αποστάσεως, που στηρίζεται στην αρχή όπου ένα μαγνητικό πεδίο προκαλεί ηλεκτρικό ρεύμα και χρησιμοποιείται όταν η άμεση επαφή δεν είναι δυνατή ή δεν είναι επιθυμητή.

Παραδείγματα των τελευταίων περιλαμβάνουν ορισμένες εμφυτεύσιμες ιατρικές συσκευές που χρησιμοποιούν επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.

6.1 Ασφαλής φόρτιση

Μια σημείωση σχετικά με την ασφάλεια. Όπως θα δούμε, οι φορτιστές πρέπει να σχεδιάζονται με τρόπους τέτοιους ώστε να παρακολουθείται η διαδικασία φόρτισης και να ελέγχεται το συνολικό ποσό και το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που εισέρχεται σε μια μπαταρία κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Η φόρτιση μιας μπαταρίας δεν είναι κάτι που πρέπει να βασίζεται σε αυτοσχεδιασμούς ή να γίνεται χωρίς τις κατάλληλες προφυλάξεις. Είναι ασφαλέστερο να χρησιμοποιούμε εμπορικές συσκευές φόρτισης, που έχουν σχεδιαστεί ειδικά για τον τύπο της μπαταρίας μας.

Επίσης, συμβουλευτείτε τις πληροφορίες των κατασκευαστών όσον αφορά τις μεθόδους για τη φόρτιση των μπαταριών τους.

Και ένα άλλο πράγμα. Επαναφόρτιση πρωτοβάθμιων μπαταριών; ΠΟΤΕ!

Μια πρωτοβάθμια μπαταρία είναι σχεδιασμένη και κατασκευασμένη για να απορρίπτεται μόνον. Χρησιμοποιήστε την μια φορά και πετάξτε την ή ανακυκλώστε την, όπως αρμόζει. Δεν έχει σχεδιαστεί για να επαναφορτιστεί, και υπάρχουν μερικοί πολύ καλοί λόγοι για να μην το κάνει κάποιος .

Η φόρτιση ή εκφόρτιση είναι η διαδικασία που αναγκάζει την δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος σε μια μπαταρία. Η κατεύθυνση του ρεύματος φόρτισης, είναι από το αρνητικό ηλεκτρόδιο προς το θετικό ηλεκτρόδιο, ενώ το ρεύμα που παράγεται κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης έχει την αντίθετη κατεύθυνση, από το θετικό ηλεκτρόδιο προς το αρνητικό.

Η ικανότητα μιας μπαταρίας να επαναφορτιστεί αντικατοπτρίζει την ικανότητά της να δεχτεί ρεύμα φόρτισης. Η αποδοχή φόρτισης της μπαταρίας περιορίζεται από δύο παράγοντες:

- Τη χημεία, δηλαδή τα συστατικά της μπαταρίας και ο σχεδιασμός ή η κατασκευή της.
- Το μέγεθος του ρεύματος φόρτισης.

Πολλά από τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται στις πρωτοβάθμιες μπαταρίες απλά δε μπορούν να φορτιστούν.

Η αντίδραση εκφόρτισης είναι χημικώς μη αναστρέψιμη. Μερικές φορές, τα ενεργά υλικά στην πρωτοβάθμια μπαταρία μπορούν να επαναφορτιστούν εν μέρει, αλλά μόνο υπό ορισμένες, καλά ελεγχόμενες συνθήκες.

Προσπάθειες να επαναφορτίσετε τις μπαταρίες αυτές θα οδηγήσουν σε άλλες αντιδράσεις που συμβαίνουν στην μπαταρία, συμπεριλαμβανομένης της αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη που θα απελευθερώσει αέριο. Η υπερβολική πίεση του αερίου, θα έχει σαν αποτέλεσμα την διαρροή ή ενδεχομένως και έκρηξη.

Οι περισσότερες μπαταρίες χρησιμοποιούν ένα διαχωριστικό για να κρατήσουν την άνοδο και την κάθοδο από το να εφάπτονται μεταξύ τους, γεγονός το οποίο θα προκαλούσε ένα εσωτερικό βραχυκύκλωμα. Ο διαχωριστής είναι μια ηλεκτρική μόνωση, αλλά πορώδης έτσι ώστε τα ιόντα να μπορούν να μετακινηθούν μέσα στον ηλεκτρολύτη μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

Η φόρτιση μιας πρωτοβάθμιας μπαταρίας μπορεί να οδηγήσει σε επίστρωση του μετάλλου που μπορεί να προκαλέσει δένδριτες που μπορούν να αναπτυχθούν εντός και διαμέσου των πόρων του διαχωριστή ως το μέταλλο που υποβοηθούν την περαιτέρω εναπόθεση μετάλλου κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Εάν η διαδικασία αυτή συνεχιστεί, οι δένδριτες θα συνεχίσουν να μεγαλώνουν μέχρι να δημιουργηθεί μια επαφή μεταξύ της καθόδου και της ανόδου, η οποία οδηγεί σε ένα εσωτερικό βραχυκύκλωμα. Στην καλύτερη περίπτωση,

αυτό προκαλεί μια απώλεια στην απόδοση της μπαταρίας ή διαρροή. Στη χειρότερη περίπτωση, έκρηξη και πυρκαγιά στις πιο ακραίες συνθήκες.

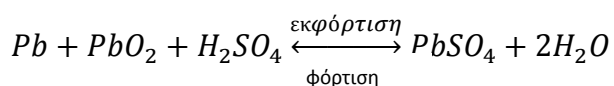
Αυτό δεν σημαίνει ότι είναι αδύνατο να φορτιστούν μερικές πρωτοβάθμιες συστοιχίες, τουλάχιστον μερικώς. Ωστόσο, είναι παρακινδυνευμένο να το πράξουμε. Προσπαθώντας να το κάνουμε σωστά μπορεί να οδηγηθούμε σε μπαταρίες που διαρρέονται ή ακόμη και να εκρήγνυνται.

Αν θέλετε πραγματικά μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία, τότε χρησιμοποιήστε μπαταρίες που έχουν σχεδιαστεί για να επαναφορτιστούν.

6.2 Η διαδικασία φόρτισης

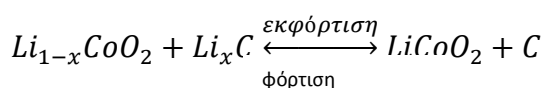
Μια μπαταρία που αποφορτίζεται ονομάζεται **γαλβανικό στοιχείο**. Οι αντιδράσεις των στοιχείων θα συμβούν αυθόρμητα όταν τα τερματικά συνδεθούν με ένα εξωτερικό κύκλωμα και η χημική ενέργεια μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Η άνοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο και η κάθοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο. Η φόρτιση μιας μπαταρίας είναι η αντίστροφη της εκφόρτισης-δηλαδή όταν η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική ενέργεια. Οι αντιδράσεις εκφόρτισης του στοιχείου κινούνται αντίστροφα. Αυτό είναι ένα **ηλεκτρολυτικό στοιχείο**. Για ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο, η άνοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο και η κάθοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Το ποιο ηλεκτρόδιο καλούμε άνοδο και ποια είναι η κάθοδος σε μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία εξαρτάται από το ποια διαδικασία πραγματοποιείται: φόρτιση ή εκφόρτιση.

Ένα δυο παραδείγματα: για μια μπαταρία μολύβδου οξέος, ο θειικός μολύβδος ($PbSO_4$) που εμφανίζεται και στα δύο ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης μετατρέπεται πίσω σε μολύβδο (Pb) στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και οξειδίο του μολύβδου (PbO_2) στο θετικό ηλεκτρόδιο:



(Τα διπλά βέλη δείχνουν ότι οι αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες-μπορούν να προχωρήσουν είτε προς τα εμπρός ή προς τα πίσω, αν και όχι απαραίτητα με την ίδια ευκολία.)

Σε ένα στοιχείο ιόντων λιθίου, (Li), το λίθιο που υπάρχει στο θετικό ηλεκτρόδιο, κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης αφαιρείται. Παράλληλα, το Li προχωρά σε εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Οι αντιδράσεις μπορούν να γραφτούν ως εξής:



6.3 Εκτιμήσεις φόρτισης

Το κύκλωμα ελέγχου φόρτισης διαχειρίζεται την τάση και τα επίπεδα ρεύματος που εφαρμόζονται στην μπαταρία, το συνολικό ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας που επιτρέπεται να περάσει μέσα από την μπαταρία, το πόσο γρήγορα, και το πότε.

Ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να σκεφτούμε είναι αυτό που ονομάζουμε πλήρη φόρτιση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μια μπαταρία σκοπίμως δεν μπορεί να φορτιστεί πλήρως. Αυτό δημιουργεί ένα περιθώριο ασφαλείας που χρησιμοποιείται για τη μείωση της πιθανότητας υπερφόρτισης. Θα μπορούσε να είναι σημαντικό εάν το σύστημα διαχείρισης φόρτισης του φορτιστή, μεταβάλλεται ή δεν είναι πολύ αξιόπιστο. Φυσικά, το μειονέκτημα είναι ότι μια μερικώς φορτισμένη μπαταρία θα προσφέρει λιγότερη ενέργεια σε σύγκριση με ένα πλήρως φορτισμένο στοιχείο.

Ο ρυθμός με τον οποίο μια μπαταρία φορτίζεται εξαρτάται από τη συγκεκριμένη τεχνολογία της μπαταρίας, την χημεία και την κατασκευή της. Το ποσοστό μέγιστης φόρτισης της μπαταρίας μπορεί επίσης να εξαρτηθεί από την κατάσταση φόρτισης. Τα υλικά μιας μπαταρίας είναι γενικά λιγότερο ικανά να αποδίδουν υψηλότερα ρεύματα καθώς η μπαταρία πλησιάζει σε κατάσταση πλήρους φόρτισης.

Όποιος και αν είναι ο λόγος, αν ένα ρεύμα που διαρρέει ή η μια τάση που εφαρμόζεται σε μια μπαταρία είναι αρκετά υψηλή, άλλες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μπορούν να εμφανιστούν.

Αυτές οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις, μπορούν να οδηγήσουν σε υποβάθμιση των υλικών της μπαταρίας, απώλεια των μηχανικής σταθερότητας των υλικών της μπαταρίας (όπως η απώλεια των ηλεκτρικών επαφών εντός της), και ο σχηματισμός των αερίων που προκύπτουν από την αποσύνθεση του ηλεκτρολυτών. Επίσης, μπορεί να παραχθεί υπερβολική θερμότητα.

Οι ανεπιθύμητες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μπορούν να μειώσουν την απόδοση των χαρακτηριστικών της μπαταρίας με διάφορους τρόπους, όπως μειωμένη ισχύ και ενέργεια, και, ενδεχομένως, την καθιστούν ανασφαλής για χρήση. Η απόδοση μπορεί να συνεχίσει να μειώνεται περαιτέρω, με το πάροδο του χρόνου και με κάθε κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης.

Μια μεγάλη αύξηση στην εσωτερική πίεση από το σχηματισμό του αερίου μπορεί να οδηγήσει σε ρήξη του στοιχείου. Μέσω βαλβίδας εξαερισμού μπορεί να χαλαρώσει η

πίεση αλλιώς, αν το αέριο δεν έχει διέξοδο, θα καταστραφεί το στοιχείο. Είτε έτσι είτε αλλιώς, το στοιχείο μπορεί να έχει διαρροή, να πιάσει φωτιά, ή ακόμα και να εκραγεί στις πιο ακραίες συνθήκες.

Οι αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση της μπαταρίας περιλαμβάνουν μεγαλύτερη εσωτερική αντίσταση, που θα οδηγήσει σε μειωμένη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οδηγεί επίσης σε χαμηλότερα επίπεδα φόρτισης και επίσης λιγότερη ενέργεια τίθεται στην μπαταρία. Όμως, όσο λιγότερη ενέργεια μπαίνει μέσα, τόσο λιγότερη ενέργεια θα αποδίδεται έξω.

Πέρα από τις επιπτώσεις της αύξησης της εσωτερικής πίεσης σε ένα στοιχείο, η μείωση στον όγκο του ηλεκτρολύτη ως αποτέλεσμα αντιδράσεις διάσπασης που μπορούν να στεγνώσουν τα ηλεκτρόδια της μπαταρίας. Αυτό, επίσης, αυξάνει την εσωτερική αντίσταση του στοιχείου.

Οι αντιδράσεις μπορούν επίσης να μειώσουν το ποσό των ενεργών υλικών της μπαταρίας, είτε μέσω χημικής αποσύνθεσης ή με την ηλεκτρική τους απομόνωση εντός του στοιχείου. Λιγότερο ενεργό υλικό σημαίνει λιγότερη διαθέσιμη ενέργεια από το στοιχείο.

Η υπερβολική θερμότητα επηρεάζει τα χαρακτηριστικά απόδοσης της μπαταρίας. Οι θερμοκρασίες μπορεί να ανέλθουν σε απαράδεκτα υψηλά επίπεδα κατά τη διάρκεια μιας γρήγορης διαδικασίας φόρτισης της μπαταρίας ή μπορεί να ξεκινούν από τον φορτιστή στο πλαίσιο της ίδιας της φόρτισης.

Άρα, η διαχείριση της θερμότητας είναι ένα σημαντικό θέμα στην φόρτιση της μπαταρίας. Μερικοί φορτιστές βοηθούν στον έλεγχο των θερμοκρασιών με ανεμιστήρες.

Ο τερματισμός φόρτισης είναι ένας σημαντικός παράγοντας, καθώς η υπερφόρτιση της μπαταρίας, συνέχιση της φόρτισης της μπαταρίας πέρα από το σημείο της πλήρους φόρτισης της, μπορεί να οδηγήσει σε άλλες αντιδράσεις που συμβαίνουν ανεξάρτητα από το ρυθμό φόρτισης. Εκτός από τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις, που μειώνουν απλώς την απόδοση των στοιχείων όπως έχει ήδη συζητηθεί, η συνέχιση της υπερφόρτισης μπορεί τελικά να οδηγήσει σε εσωτερικό βραχυκύκλωμα ή σε θερμικές αντιδράσεις σε ορισμένα συστήματα στοιχείων, ειδικά σε μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Ένα κλειδί για την καλή διαχείριση φόρτισης, είναι η παρακολούθηση των συνθηκών της μπαταρίας, όπως το ρεύμα, η τάση, η θερμοκρασία και η έκταση της φόρτισης.

Τα κυκλώματα διαχείρισης φόρτισης ποικίλλουν σημαντικά. Μπορούν να είναι εξαρτήματα απλού ηλεκτρικού κυκλώματος, όπως αντιστάσεις και δίοδοι, ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα ειδικά σχεδιασμένο για το σκοπό αυτό, ή ένα εξελιγμένο σύστημα βασισμένο σε

μικροεπεξεργαστή με μια μπαταρία «μετρητή φόρτισης» που δείχνει την έκταση της φόρτισης και έχει δυνατότητα επικοινωνίας δεδομένων. Ένα εξαιρετικά ανεπτυγμένο σύστημα διαχείρισης φόρτισης, μπορεί να επιτρέψει τη χρήση των πιο περίπλοκων μεθόδων γρήγορης φόρτισης ή να μειώσει τον κίνδυνο σε τύπους μπαταριών που είναι πιο ευαίσθητες σε υπερφόρτιση.

6.4 Ρυθμός φόρτισης

Οι λειτουργίες φόρτισης κατηγοριοποιούνται με βάση το χρόνο που χρειάζεται για να φορτιστούν οι μπαταρίες: αργή φόρτιση, γρήγορη φόρτιση και πολύ γρήγορη φόρτιση.

Πολύ γρήγορη φόρτιση μπορεί να είναι οποιαδήποτε φόρτιση από λίγα λεπτά έως μερικές ώρες. Μια γρήγορη φόρτιση διαρκεί από 3 έως 6 ώρες. Η αργή φόρτιση διαρκεί περισσότερο από μια γρήγορη φόρτιση, έως περίπου 16 ώρες.

Ο χρόνος που χρειάζεται για να φορτιστεί η μπαταρία εξαρτάται από την ικανότητα του φορτιστή να παράγει ένα συγκεκριμένο ρεύμα και την ικανότητα της μπαταρίας να την αποδεχθεί. Επιπλέον, εάν η μπαταρία δεν έχει αποφορτιστεί πλήρως, θα χρειαστεί λιγότερο χρόνο να φορτίσει.

Η προσπάθεια επιτάχυνσης του χρόνου που χρειάζεται για να φορτιστεί η μπαταρία, περιορίζεται από την προσπάθεια να ελαχιστοποιηθούν οι αρνητικές συνέπειες για την ικανότητα παραγωγής ρεύματος, οι μηχανισμοί ασφαλείας που είναι ενσωματωμένοι στο σύστημα (για την μπαταρία, τον φορτιστή ή και τα δύο).

Ένα γρήγορο βήμα φόρτισης μπορεί να φορτίσει σύντομα κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τις μπαταρίες αλλά κατόπιν εφαρμόζεται ένα πιο αργό βήμα φόρτισης για να φτάσει η μπαταρία σε μια πλήρη φόρτιση. Κάνοντας δύο ή περισσότερα από αυτά τα γρήγορα και τα αργά βήματα φόρτισης, η μπαταρία οδηγείται σε πλήρη φόρτιση το συντομότερο δυνατό, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα παρασιτικές αντιδράσεις που θα μπορούσαν να βλάψουν την μπαταρία, να μειώσουν την απόδοσή της και να μειώσουν την διάρκεια ζωής της.

6.5 Μέθοδοι φόρτισης

Η φόρτιση ελέγχεται συνήθως εφαρμόζοντας μια σταθερή τάση ή ένα σταθερό ρεύμα ή ένα συνδυασμό και των δύο.

Δεν μπορεί κάθε μέθοδος φόρτισης να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για κάθε είδος μπαταρίας. Πράγματι, ορισμένες μέθοδοι μπορεί να μειώσουν την απόδοση της μπαταρίας ή ακόμα και να προκαλέσουν επικίνδυνες καταστάσεις.

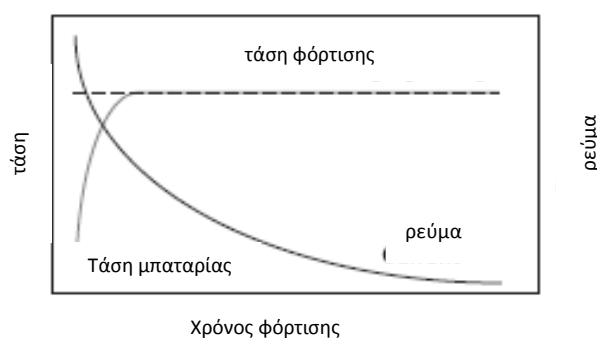
Συμβουλευτικές οδηγίες δίνουν τα έντυπα για περισσότερες πληροφορίες των κατασκευαστών μπαταριών, σε φύλλα σχετικά με τις κατάλληλες μεθόδους φόρτισης για κάθε συγκεκριμένο είδος μπαταρίας.

6.6 Σταθερό δυναμικό ή σταθερή τάση φόρτισης

Με άλλα λόγια, η τάση διατηρείται σε σταθερό επίπεδο καθ' όλη τη διαδικασία φόρτισης. Ένα γράφημα που δείχνει την τάση του φορτιστή με την τάση και το ρεύμα απόκρισης από την μπαταρία δίνεται στο σχήμα 6.1. Αυτή η μέθοδος φόρτισης συνήθως χρησιμοποιείται για μπαταρίες μολύβδου οξέος.

Η τάση φόρτισης πρέπει να έχει αρκετή τιμή για να φορτιστεί η μπαταρία όσο το συντομότερο δυνατό, αλλά και αρκετά χαμηλή για την αποφυγή ή τη μείωση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων και της θέρμανσης της μπαταρίας. Ή τουλάχιστον, να είναι διαχειρίσιμη και ελεγχόμενη σε ανεκτά επίπεδα .

Ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να ελέγχεται είναι το ρεύμα του στοιχείου . Όταν η μπαταρία κατά την πρώτη εκκίνηση φόρτισης φορτίζεται σε μια σταθερή τάση, το ρεύμα μπορεί γρήγορα να αυξηθεί σε πολύ υψηλά επίπεδα, αλλά κατόπιν πέφτει από αυτή την τιμή με το χρόνο.



Σχήμα 6.1: Σταθερή τάση φόρτισης μαζί με την τάση και το ρεύμα μπαταρίας

Το ρεύμα μπορεί να σταθεροποιηθεί είτε από τους περιορισμούς της παροχής ρεύματος του φορτιστή ή από τον σχεδιασμό του κυκλώματος φόρτισης. Το όριο του ρεύματος είναι μια ισορροπία μεταξύ της ελαχιστοποίησης των ανεπιθύμητων παρενεργειών, και της φόρτισης της μπαταρίας σε ένα εύλογο χρονικό διάστημα.

6.7 Σταθερό ρεύμα φόρτισης

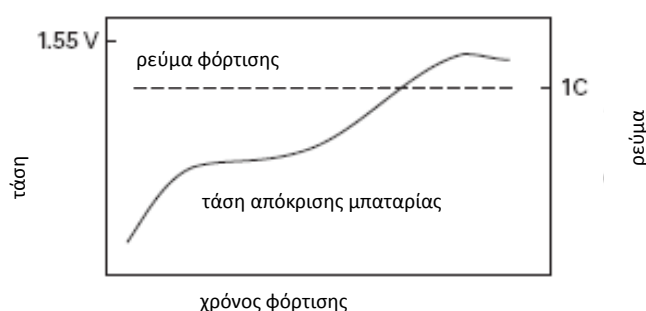
Μια κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για έναν αριθμό διαφορετικών συστημάτων μπαταρίας είναι με σταθερό ρεύμα φόρτισης.

Ένα γράφημα που δείχνει το ρεύμα φόρτισης με την τάση και το ρεύμα απόκρισης από την μπαταρία δίνεται στο Σχήμα 6.2.

Συχνά ένα χαμηλό ρεύμα φόρτισης χρησιμοποιείται για να αποφύγει κάποιος τις παρασιτικές αντιδράσεις και την υπερβολική θέρμανση που μπορεί να συμβεί σε υψηλότερα ρεύματα, ιδίως κοντά στο τέλος της φόρτισης. Ένα χαμηλό ρεύμα φόρτισης της τάξης του $0.1C$, (τις περισσότερες φορές το ρεύμα της κλασσικής φόρτισης είναι γραμμένο ως $C/10$ ή $0,1C$), θα μπορούσε να πάρει 16 ώρες για να φορτιστεί πλήρως η μπαταρία.

Ένα χαμηλό ποσοστό με την μέθοδο σταθερού ρεύματος, είναι καλή για στοιχεία NiCd, τα οποία μπορούν να αντέξουν υπερφόρτιση για μεγάλα χρονικά διαστήματα, τουλάχιστον σε χαμηλά ρεύματα. Αυτή όμως δεν είναι μια κατάλληλη μέθοδος για την επαναφόρτιση των στοιχείων ιόντων λιθίου, καθώς οι περισσότερες είναι αυστηρές στην ύπαρξη υπερφόρτισης.

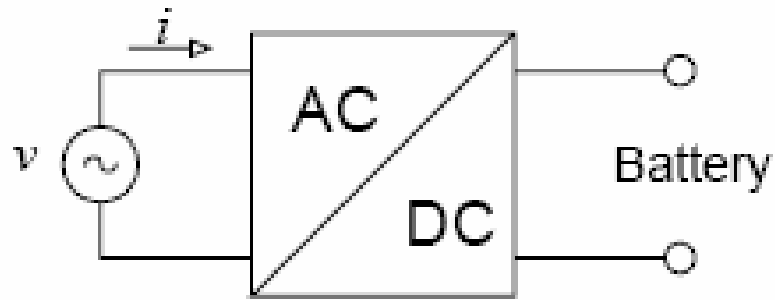
Μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο ή περισσότερα επίπεδα ρεύματος, ξεκινώντας με το υψηλό ρεύμα για ταχεία φόρτιση της μπαταρίας, η οποία ακολουθείται από διαδοχικά κάτω από τα κατώτερα επίπεδα ρεύματος για να οδηγήσει με ασφάλεια την μπαταρία σε μια πλήρη φόρτιση.



Σχήμα 6.2: Σταθερό ρεύμα φόρτισης μαζί με την τάση της μπαταρίας

6.8 Αρχή λειτουργίας φορτιστών

Ένας κλασσικός μη ελεγχόμενος φορτιστής παρέχει μια απλή-άμεση (direct) μετατροπή ρεύματος από AC σε DC. Στο σχήμα 6.3 φαίνεται μια τέτοια μετατροπή.

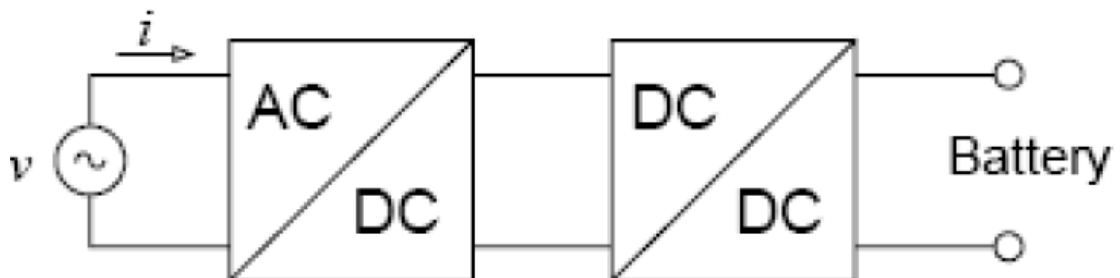


Σχήμα 6.3: Άμεση Μετατροπή ρεύματος.

Μειονεκτήματα αυτής της εφαρμογής είναι τα εξής:

- Χαμηλή αποδοτικότητα.
- Μεγάλο μέγεθος .
- Μεγάλοι χρόνοι φόρτισης.
- Η φόρτιση εξαρτάται από τις μεταβολές στην κύρια πηγή τροφοδότησης

Στους σύγχρονους φορτιστές αυτά τα μειονεκτήματα έχουν εξαλειφθεί με την έμμεση (indirect) μετατροπή από AC σε DC, διερχόμενο μέσα από έναν DC/DC μετατροπέα. Στο σχήμα 6-8.2 φαίνεται μία τέτοια μετατροπή.



Σχήμα 6.4: Έμμεση μετατροπή.

Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της εφαρμογής είναι τα ακόλουθα:

- Υψηλή αποδοτικότητα
- Μείωση στις διαστάσεις.
- Μικρός χρόνος φόρτισης.
- Η φόρτιση δεν εξαρτάται από τις αλλαγές στην κύρια πηγή τροφοδότησης.
- Ο ηλεκτρονικός έλεγχος εξασφαλίζει την επιθυμητή φόρτιση.

7. Χρήσεις του λιθίου

Το **λίθιο** χρησιμοποιείται επίσης ως **αντιμανιακό** φάρμακο και για την πρόληψη της υποτροπής τόσο των μανιακών όσο και των καταθλιπτικών επεισοδίων της Διπολικής Διαταραχής. Πρόσφατες μελέτες, όμως, έχουν δείξει ότι το λίθιο είναι χρήσιμο φάρμακο και για την πρόληψη της υποτροπής καταθλιπτικών επεισοδίων σε καταθλιπτικούς ασθενείς.

Ένα ραδιενεργό υλικό που συναντάμε σε πυρηνικούς αντιδραστήρες είναι το **τρίτιο**. Το τρίτιο είναι τόσο σπάνιο (δηλαδή υπάρχει σε τόσο μικρές ποσότητες στη φύση) που λέμε ότι πρακτικά δεν υπάρχει. Αυτό συμβαίνει γιατί είναι ραδιενεργό με διάρκεια ημι-ζωής 12 ετών (δηλαδή κάθε 12 χρόνια μένει η μισή ποσότητα από αυτήν που υπήρχε πριν από 12 χρόνια). Μπορεί όμως να κατασκευαστεί από **το λίθιο μέσα στον αντιδραστήρα σύντηξης**.

Το λίθιο είναι ένα από τα ελαφρύτερα μέταλλα στην επιφάνεια της γης. Αν όλη η ηλεκτρική ενέργεια του κόσμου παραγόταν σε πυρηνικούς αντιδραστήρες σύντηξης τα γνωστά αποθέματα λιθίου θα κρατούσαν για περίπου 1000 χρόνια.

Η αντίδραση αρχίζει με τη μετατροπή του λιθίου σε τρίτιο. Στη συνέχεια το τρίτιο αντιδρά με το δευτέριο δημιουργώντας He (ήλιο) και ενέργεια. Έτσι ενώ τα σώματα με τα οποία τροφοδοτούμε τον αντιδραστήρα είναι το δευτέριο και το τρίτιο, τα «καύσιμα» υλικά είναι το δευτέριο και το **λίθιο**. Το λίθιο δεν «καίγεται», αλλά χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί το τρίτιο.

Ποσότητες: Για να κατανοήσουμε λίγο περισσότερο της ποσότητες που αναφέρονται πιο πάνω.

Με 10 γραμμάρια δευτέριο τα οποία μπορούν να εξαχθούν από 500 λίτρα νερού και 15 γραμμάρια από τρίτιο το οποίο μπορεί να εξαχθεί από 30 γραμμάρια λιθίου παράγεται αρκετή ενέργεια για να καλυφθούν οι ανάγκες για ηλεκτρικό ρεύμα ενός μέσου σύγχρονου ανθρώπου βιομηχανικής (δυτικής) χώρας για όλη του τη ζωή.

7.1 Μπαταρίες λιθίου για ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα

Γενικά

Τα υβριδικά οχήματα δεν εξαρτώνται μόνο από το καύσιμο και την μηχανή εσωτερικής καύσης τους και γι' αυτό το λόγο παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα

συμβατικά οχήματα όπως μειωμένους ρύπους και αυξημένη ενεργειακή απόδοση. Η απόδοση καθώς και η ηλεκτρική αυτονομία των υβριδικών οχημάτων επηρεάζονται άμεσα από την ικανότητα των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας (Energy Storage Systems – ESS) που διαθέτουν, τα οποία δεν χρησιμοποιούνται μόνο για την αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας αλλά και για την δυνατότητά τους να απελευθερώνουν αυτή την ενέργεια άμεσα ανάλογα με το ζητούμενο φορτίο.

Σημαντικές παράμετροι των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας είναι η πυκνότητα ενέργειας, η πυκνότητα ισχύος, η διάρκεια ζωής και το κόστος (κτήσης και συντήρησης) τους. Τα σύγχρονα συστήματα ηλεκτροκίνησης χρησιμοποιούν κυρίως μπαταρίες και υπερπυκνωτές (UltraCapacitors – UCs ή SuperCapacitors –SCs). Οι μπαταρίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην ηλεκτρική κίνηση καθώς προσφέρουν μεγάλη πυκνότητα ενέργειας και είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες. Οι υπερπυκνωτές γενικά διαθέτουν μεγάλη πυκνότητα ισχύος, μεγάλο χρόνο ζωής, υψηλή απόδοση και προσφέρουν μικρό χρόνο φόρτισης και εκφόρτισης.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν επιδείξει υψηλές επιδόσεις στον τομέα των φορητών ηλεκτρονικών καθώς και ιατρικών συσκευών. Αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα των μπαταριών ιόντων λιθίου αποτελούν το όχι τόσο έντονο φαινόμενο μνήμης (memory effect), η υψηλή πυκνότητα ισχύος της τάξης των 300W/kg, η υψηλή πυκνότητα ενέργειας της τάξης των 100Wh/kg και η μεγάλη διάρκεια ζωής που κυμαίνεται περίπου στους 1000 κύκλους φόρτισης.

Τα παραπάνω εξαιρετικά χαρακτηριστικά καθιστούν δυνατή την σταδιακή αντικατάσταση σε εφαρμογές ηλεκτρικής κίνησης των μπαταριών νικελίου - υδριδίου μετάλλου από τις μπαταρίες λιθίου ιόντων. Σε αυτό συνεισφέρει και το υψηλότερο κόστος των μπαταριών NiMH (~1100€/kWh) σε σχέση με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου (~650€/kWh), το οποίο αναμένεται να παραμείνει σε υψηλά επίπεδα καθώς η τιμή του νικελίου αναμένεται να έχει ανοδική πορεία τα επόμενα χρόνια.

Μοναδικό μειονέκτημα, ωστόσο, των μπαταριών ιόντων λιθίου είναι ότι η διάρκεια ζωής τους εξαρτάται και από το χρόνο που έχει περάσει από τη στιγμή της κατασκευής τους, ανεξάρτητα από το αν αυτές έχουν φορτιστεί και ανεξάρτητα από τον αριθμό των κύκλων φόρτισης/αποφόρτισης.

Έτσι, μια παλιότερη χρονολογικά μπαταρία θα διαρκέσει λιγότερο απ' ό,τι μια καινούρια εξαιτίας της ηλικίας της και μόνο, κάτι που δεν συμβαίνει με τις άλλες μπαταρίες. Η μείωση της χωρητικότητας της μπαταρίας ξεκινά λοιπόν από τη στιγμή της κατασκευής

της, ανεξάρτητα αν αυτή χρησιμοποιείται και εξαρτάται από τη θερμοκρασία αποθήκευσης.

Διαφορετικές θερμοκρασίες αποθήκευσης μπορούν να προκαλέσουν διαφορετικές μειώσεις της χωρητικότητας της. Έτσι, σε πλήρη φόρτιση της μπαταρίας (100%) έχουμε: 6% μείωση στους 0°C, 20% μείωση στους 25°C και 35% μείωση στους 40°C.

Όταν το επίπεδο φόρτισης της μπαταρίας είναι στο 40%, αυτές οι τιμές μειώνονται σε 2%, 4%, 15% στους 0, 25 και 40 βαθμούς κελσίου αντίστοιχα. Όσο η διάρκεια ζωής των μπαταριών μεγαλώνει, η εσωτερική τους αντίσταση αυξάνει. Αυτό προκαλεί πτώση της τάσης στους πόλους κάτω από το απαιτούμενο φορτίο, μειώνοντας το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να πάρει το σύστημα από αυτούς. Σταδιακά λοιπόν φτάνουν σε ένα σημείο όπου η μπαταρία δεν μπορεί να λειτουργήσει άλλο.

Υπάρχει στην αγορά μια προοπτική αντικατάστασης των μπαταριών NiMH στα ηλεκτρικά οχήματα από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Υπάρχει η πεποίθηση πως η ανάπτυξη της τεχνολογίας που οδηγεί σε μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και ασφάλειας της μπαταρίας, σε συνδυασμό με τη μείωση του κόστους της, θα έχουν ως αποτέλεσμα τη χρήση της μπαταρίας ιόντων λιθίου στα ηλεκτρικά συστήματα.

Επίσης, πολλοί μεγάλοι κατασκευαστές μπαταριών, επενδύουν αρκετά στην ανάπτυξη των μπαταριών ιόντων λιθίου. Η εταιρεία CPI χρησιμοποιεί μια κάθοδο λιθίου βασισμένη στο μαγγάνιο αντί για το κοβάλτιο που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες ιόντων λιθίου των φορητών υπολογιστών, των κινητών τηλεφώνων και των άλλων φορητών συσκευών. Το κοβάλτιο είναι ακριβότερο (\$40/kg) και σε περιπτώσεις υπερφόρτωσης και εσωτερικού βραχυκυκλώματος μπορεί να προκληθούν φωτιά και εκρήξεις.

Αντιθέτως το υλικό του μαγγανίου προσφέρει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. Τα «επίπεδα» στοιχεία που έχει κατασκευάσει η CPI διαφέρουν από τα κυλινδρικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται στις NiMH μπαταρίες, στο γεγονός ότι εξοικονομούν περισσότερο χώρο. Είναι επίσης λιγότερο ακριβές και λιγότερο επιρρεπείς στη διάβρωση, σύμφωνα με την εταιρεία.

Το νέο αυτό σχέδιο, λόγω της μεγαλύτερης του επιφάνειας παρέχει μεγαλύτερη ισχύ ενώ ενισχύει περισσότερο τη θερμική διαχείριση. Από την άλλη, η ημιδιαπερατή του μεμβράνη (διαχωριστήρας), που χωρίζει τα ηλεκτρόδια, είναι μηχανικά και θερμικά ανώτερος από τους διαχωριστές που χρησιμοποιούνται σε άλλα στοιχεία ιόντων λιθίου, κάτι που αυξάνει την ασφάλεια της μπαταρίας.

Διάφοροι έλεγχοι στο πολυμερικό αλουμινένιο λεπτό φύλλο που προστατεύει το στοιχείο κατέδειξαν προβλεπόμενη διάρκεια ζωής του στοιχείου, 15 έτη. Η εταιρεία έχει επίσης

αναπτύξει και πρόκειται να προμηθεύσει το σύστημα διαχείρισης της μπαταρίας που βασίζεται σε μικροεπεξεργαστές.

Πίνακας 7.1: Τεχνικές επιδόσεις στους υπάρχοντες τύπους μπαταρίας

Τύπος μπαταρίας	Μολύβδου - οξέος	Νικελίου - καδμίου	Νικελίου υδριδίου του μετάλλου (NiMH)	Ιόντων λιθίου
Ενεργειακή πυκνότητα(Wh/Kg)	35	40-60	60	120
Πυκνότητα ισχύος W/Kg	180	150	250-1000	1800
Κύκλος ζωής (Αριθμός κύκλων φορτίσεων εκφορτίσεων)	4500	2000	2000	3500
Κόστος(\$/ KWh)	269	280	500-1000	Ηλεκτρονικά πελατών:300-800 Οχήματα:1000-2000
Χαρακτηριστικά μπαταρίας	Υψηλή αξιοπιστία, χαμηλό κόστος	Φαινόμενο μνήμης	Επί του παρόντος, η μπαταρία με την καλύτερη τιμή και η πιο δημοφιλής για ηλεκτρικά οχήματα	Μικρό μέγεθος, μικρό βάρος
Εφαρμογές	Μπαταρία αυτοκινήτου, περονοφόρα, αυτοκίνητο γκολφ εφεδρική ισχύς	Για αντικατάσταση σε μπαταρία φακού	Ηλεκτρικά οχήματα, για αντικατάσταση σε μπαταρία φακού	Για αντικατάσταση σε μπαταρία φακού, ηλεκτρονικές συσκευές



Σχήμα 7.1: Μπαταρία Λιθίου-ιόντων και μονάδα συσκευασίας

7.2 Συνέργειες με άλλες τεχνολογίες καθαρής ενέργειας

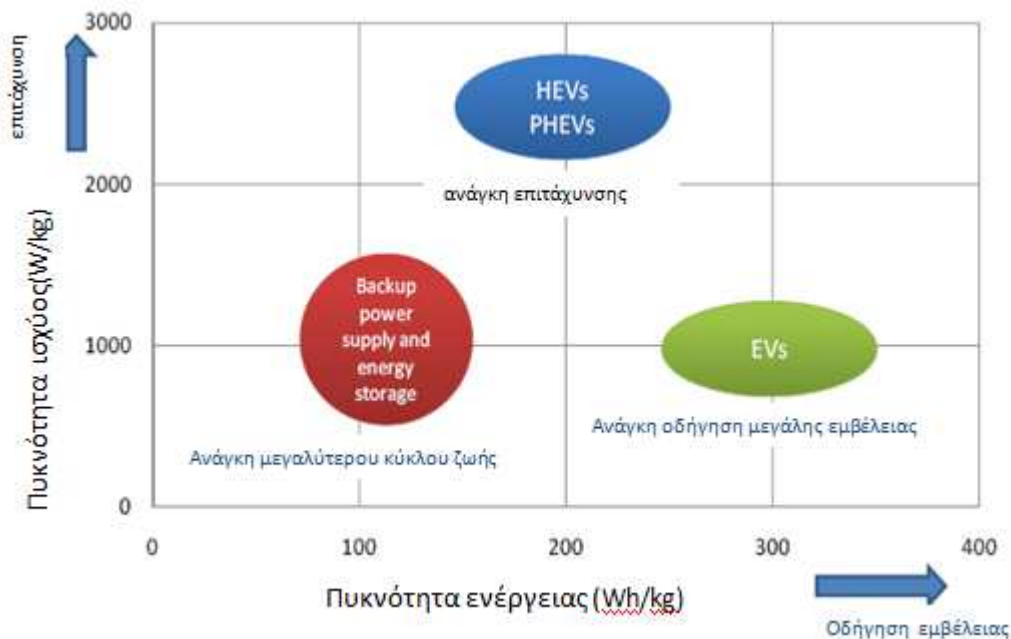
Καθώς η χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας των μπαταριών ιόντων λιθίου βελτιώνεται και το κόστος θα μειωθεί, οι ηλεκτρικές μπαταρίες θα καταστούν όλο και πιο ελκυστικές για την αποθήκευση ενέργειας σε εφαρμογές πέρα από τα οχήματα. Πράγματι, ορισμένοι αναλυτές εκτιμούν ότι οι ηλεκτρικές εφαρμογές του δικτύου θα μπορούσαν να δημιουργήσουν τελικά μια ευρύτερη αγορά από ότι τα οχήματα (Engardio, 2009).

Οι εφαρμογές εκτός οχημάτων, θα περιλαμβάνουν πιθανόν εφεδρική παροχή ηλεκτρικού ρεύματος, στρατιωτικές εφαρμογές, διαστημικές εφαρμογές.

Η εφεδρική παροχή εφοδιασμού ισχύος αποτελείται πρωτίτως από UPS (αδιάλειπτη παροχή ενέργειας). Το UPS έχει ηλεκτρική γεννήτρια και επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, το οποίο προμηθεύει ηλεκτρική ενέργεια σε υπολογιστές όταν διακόπτεται το ηλεκτρικό ρεύμα εισόδου.

Οι περισσότερες τέτοιες εφαρμογές χρησιμοποιούν σήμερα μπαταρίες μολύβδου οξέος ή νικελίου-υδριδίου μετάλλου (Ni-MH), αλλά αναμένεται να αντικατασταθούν από μπαταρίες ιόντων- λιθίου.

Οι εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας, απαιτούν μπαταρία διαφορετικής απόδοσης σε σύγκριση με αυτές για χρήση σε ηλεκτρικά οχήματα. Αποθήκευση ενέργειας απαιτεί μεγαλύτερη ανθεκτικότητα του κύκλου ζωής και απαιτεί λιγότερη ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα (βλ. σχήμα 7.2). Ως εκ τούτου, η αποθήκευση ενέργειας θα μπορούσε να χρησιμοποιήσει διαφορετικές χημείες και σχέδια μπαταρίας.



Σχήμα 7.2: Πυκνότητα ισχύος και πυκνότητα ενέργειας μπαταρίας ιόντων λιθίου που απαιτείται από τις εφαρμογές μέχρι το 2020.

7.3 Αποθήκευση ενέργειας για την αύξηση της διείσδυσης της ηλιακής και αιολικής ενέργειας

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν τη δυνατότητα να αυξήσουν την αξιοπιστία της ηλιακής και αιολικής ενέργειας. Πρώτον, η ενέργεια που αποθηκεύεται στις μπαταρίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σταθεροποίηση της διαλείπουσας ενέργειας εξόδου που παράγεται από την ηλιακή και αιολική ενέργεια. Δεύτερον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση πλεονάζουσας ενέργειας σε περιόδους υψηλής παραγωγής, για παράδειγμα κατά τη διάρκεια της ημέρας για την ηλιακή ενέργεια (Lombardi, 2009).

Με την περαιτέρω ανάπτυξη των μπαταριών ιόντων λιθίου, η ηλιακή και η αιολική ενέργεια θα μπορούσαν να γίνουν πιο αξιόπιστες κατά τις περιόδους παραγωγής ενέργειας, και πιο διαθέσιμες κατά τη διάρκεια των μη-παραγωγικών περιόδων με τη χρήση της μπαταρίας αποθήκευσης ενέργειας.

Μειώνοντας το κόστος χρήσης, θα ενισχυθεί η θέση των μπαταριών ιόντων λιθίου για εφαρμογές σε βιομηχανικές και οικιακές εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας, καθιστώντας δυνατή την αποφυγή ακριβής ηλεκτρικής ενέργειας σε ώρες αιχμής. Αντ' αυτού, οι καταναλωτές θα μπορούν να χρησιμοποιούν την ηλεκτρική ενέργεια που αποθηκεύτηκε κατά τη διάρκεια λιγότερο ακριβών περιόδων, εκτός των ωρών αιχμής.

Κατά τις ώρες αιχμής η ηλεκτρική ενέργεια δεν είναι μόνο δαπανηρή, έχει επίσης υψηλότερες εκπομπές. Βοηθητικές μέθοδοι- τρόποι αποθήκευσης έχουν σκοπό τη φόρτιση, ώστε οι σταθμοί να ανταποκριθούν με χαμηλότερο κόστος, στην ζήτηση του «βασικού φορτίου», ενώ για να ανταποκριθούν σε υψηλότερη ζήτηση, τότε θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν όλο και περισσότερο ακριβές μέθοδοι. Οι χαμηλότερες σε κόστος μέθοδοι είναι νεότερες, πιο αποτελεσματικές, και έχουν καλύτερο έλεγχο της ρύπανσης. Κατά τη διάρκεια της αιχμής της ζήτησης, οι επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας συχνά πρέπει να εφαρμόσουν πιο αποτελεσματικές, αλλά και πιο ρυπογόνες επιλογές, συνήθως καταναλώνοντας περισσότερο φυσικό αέριο, πετρέλαιο, και άλλες τέτοιου είδους μορφές ενέργειας.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση ενέργειας θα μπορούσαν να συμβάλουν στη μείωση των εκπομπών αιχμής και στην αποθήκευση καθαρής ηλεκτρικής ενέργειας για χρήση κατά τις ώρες αιχμής, αντί των λιγότερο αποτελεσματικών και πιο βρώμικων εργοστασίων παραγωγής.

Αν η διάρκεια του κύκλου των μπαταριών ιόντων λιθίου βελτιωθεί σημαντικά, θα μπορούσε επίσης να είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση των μπαταριών ενός οχήματος σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας στο σπίτι. Σε ένα όχημα, η μπαταρία θα υποβαθμίζεται σε ποσοστό περίπου 1% ανά έτος, έτσι ώστε μετά από 10 χρόνια, μια των 5 kW θα αποδίδει ισχύ κοντά στα 4,5 kW, τα οποία δεν θα επαρκούν πλέον, για τη χρήση του οχήματος. Οι μπαταρίες αυτές όμως μπορούν να βρουν μια δεύτερη χρήση ως συσκευή αποθήκευσης ενέργειας στο σπίτι ή σε συσκευή παροχής ηλεκτρικού ρεύματος έκτακτης ανάγκης. Ωστόσο, δεδομένου ότι το μέγεθος της μπαταρίας και το βάρος δεν είναι ζωτικής σημασίας παράγοντες για την αποθήκευση ενέργειας στο σπίτι, άλλοι τύποι εκτός της μπαταρίας ιόντων λιθίου, όπως η μπαταρία NaS ή οι μπαταρίες βρωμιούχου-ψευδαργύρου, μπορεί να είναι καταλληλότεροι για αυτή τη χρήση.

Οι μπαταρίες NaS και βρωμιούχου- ψευδαργύρου προσφέρουν ανώτερο κύκλο ζωής, χαμηλότερο κόστος, μεγαλύτερο μέγεθος και το βάρος τους είναι αποδεκτό για συσκευές αποθήκευσης ενέργειας εκτός οχημάτων.

7.4 Κυψέλες καυσίμου, προηγμένη ηλεκτρονική και βιοτεχνολογία

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT), είναι το πιο πολλά υποσχόμενο υλικό για το μέλλον των νανοϋλικών των μπαταριών ιόντων- λιθίου. Η συγκεκριμένη τεχνολογία βρίσκεται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο αλλά ενδέχεται να προκαλέσει επανάσταση όταν επαληθευτούν τα πειραματικά τους αποτελέσματα. Ερευνητές ανακοίνωσαν πρόσφατα την δημιουργία μιας

νέας συσκευής αποθήκευσης ενέργειας, η οποία κατασκευάστηκε εξολοκλήρου από την ίδια κυτταρίνη που περιέχει το κοινό χαρτί. Αυτό που την διαφοροποιεί είναι ότι έχει εμποτιστεί με νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι λειτουργούν σαν ηλεκτρόδια.

Οι φυσικές ιδιότητες της μπαταρίας, την μετατρέπουν σε μια πολύ ελκυστική λύση για φορητές συσκευές, όπως τα κινητά τηλέφωνα, ή ακόμη και για εφαρμογές που σχετίζονται με το βάρος όπως τα αεροσκάφη. Η μπαταρία μπορεί να κατασκευαστεί σε διάφορες μορφές χωρίς να επηρεάζεται η απόδοση, ενώ τα φύλλα μπορούν να ενωθούν δημιουργώντας έτσι μια μεγαλύτερης ενέργειας μπαταρία.

7.5 Διαστημικές εφαρμογές

Με την έναρξη της εποχής του διαστήματος, οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες χρησιμοποιούταν για την παραγωγή ισχύος στους δορυφόρους. Στην πραγματικότητα, ηλιακά πάνελ παρείχαν ισχύ (και φόρτιζαν τις μπαταρίες) όταν ο ήλιος έπεφτε επάνω τους, ενώ οι μπαταρίες απέδιδαν την ισχύ τους όταν οι δορυφόροι έπεφταν στην σκιά της γης.

Οι μπαταρίες NiCd στην δεκαετία του 1960, οι μπαταρίες NiH₂ στην δεκαετία του 1990 και οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου τώρα, είναι οι μόνες 3 τεχνολογίες για χρήση σε διαστημικές εφαρμογές.

Στην δεκαετία του 1980, το βάρος των δορυφόρων ήταν 0.5 τόνοι και έπαιρναν ισχύ από μπαταρίες NiCd 0.5 KW. Στην δεκαετία του 1990, το βάρος των δορυφόρων ήταν από 1 έως 3 τόνοι και έπαιρναν ισχύ από μπαταρίες NiH₂ 2 έως 8 KW.

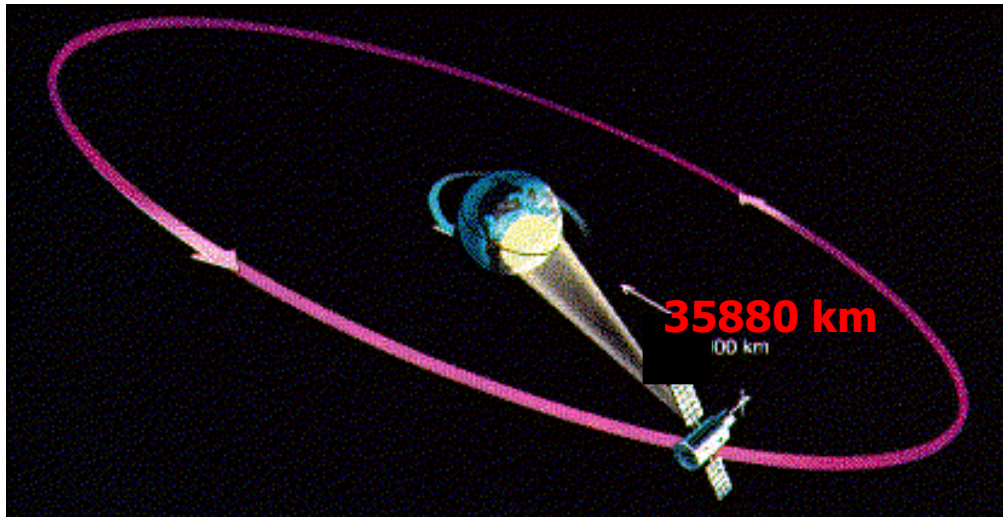
Τώρα οι δορυφόροι μπορούν να ζυγίζουν 5 τόνους και χρειάζονται ισχύ από 15 έως 30 KW.

Με τις μπαταρίες NiH₂, για ισχύ 30 KW, θα χρειάζονταν ένα βάρος μπαταριών τουλάχιστον 800 κιλά, που αντιστοιχεί στο 15-20% του συνολικού βάρους του δορυφόρου. Αυτό σημαίνει, ότι οι μπαταρίες που ήδη ήταν ένα από τα πιο βαριά μέρη ενός δορυφόρου, πλησιάζουν σ' ένα οριακό σημείο.

Γεωστατικοί δορυφόροι

Χαρακτηριστικά

- Παρατήρηση του ίδιου σημείου
- Απευθείας μεταφορά εικόνων στους επίγειους σταθμούς
- Σύνδεση περιοχών χωρίς οπτική επαφή (εφαρμογή στις τηλεπικοινωνίες)



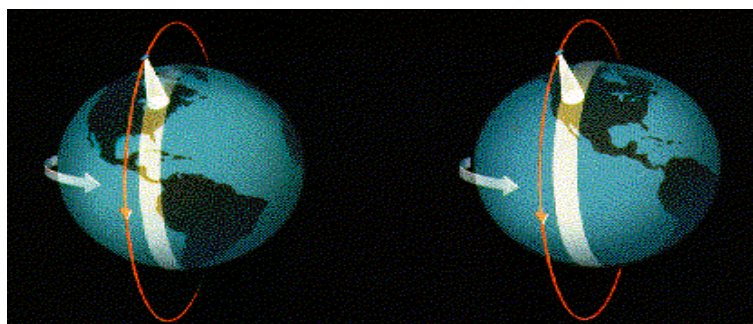
Σχήμα 7.4: Γεωστατικός δορυφόρος

Η αναμενόμενη διάρκεια ζωής τους είναι 15 χρόνια και η ισχύς που χρειάζονται είναι από 5 έως 15 KW.

Πολικοί δορυφόροι: Δορυφόροι που κινούνται παράλληλα στους μεσημβρινούς της Γης, ώστε να περνούν από τον νότιο έως τον βόρειο πόλο σε κάθε περιστροφή τους και βρίσκονται σε ύψος περίπου **800 km**. Η ταχύτητά τους είναι **>25000 km/ώρα!!!**

Χαρακτηριστικά:

- Μεγάλη διακριτική ικανότητα
- Δυνατότητα παρατήρησης ολόκληρης της γήινης επιφάνειας



Σχήμα 7.5: Πολικός δορυφόρος

Αναμενόμενη διάρκεια ζωής από 5 έως 10 χρόνια και η ισχύς που χρειάζονται είναι από 10 έως 3000W.

Ο πίνακας 7.2 συγκρίνει τα 3 βασικά ηλεκτροχημικά στοιχεία μπαταριών που χρησιμοποιούν αποκλειστικά οι δορυφόροι.

Πίνακας 7.2: Σύγκριση των 3 ηλεκτρικών στοιχείων για εφαρμογές σε δορυφόρους

	NiCd	NiH ₂	Ιόντων λιθίου	Επιρροή των ιόντων λιθίου στο σύστημα
Ενεργειακή πυκνότητα (Wh/kg)	30	60	125	Οικονομία βάρους
Ενεργειακή απόδοση %	72	70	96	Λιγότερα ηλιακά πάνελ
Θερμική ισχύ Κλίμακα (1-10)	8	10	3	Όχι μεγάλη θερμοκρασία
Αυτοεκφόρτιση / μέρα	1	10	0.3	Μικρή αυτοεκφόρτιση
Ενεργειακή μέτρηση	Όχι	Πίεση	Τάση	καλύτερη ακρίβεια
Διαχείριση φόρτισης	CC	CC	CC CV+	Πιο σύνθετη διαχείριση φόρτισης
Σύνθετος	Όχι	Όχι	Ναι	Σχεδίαση ενός στοιχείου

Αυτά τα αριθμητικά πλεονεκτήματα των ιόντων λιθίου που προκύπτουν με την σύγκριση τους με τις 2 τεχνολογίες Ni, οδηγούν στην αύξηση του αριθμού των δορυφορικών εφαρμογών που επιζητούν μπαταρίες ιόντων λιθίου, σαν βασική πηγή ισχύος.

Το μόνο μειονέκτημα των μπαταριών ιόντων λιθίου στις διαστημικές εφαρμογές, είναι ότι χρειάζονται ένα πιο σύνθετο ηλεκτρονικό σύστημα για την διαχείριση της φόρτισής τους.

8. Περιβαλλοντικά ζητήματα σχετικά με τις μπαταρίες λιθίου

Οι ηλεκτρικές στήλες και οι συσσωρευτές αποτελούν προϊόντα που απαιτούν προσοχή κατά την διάρκεια της χρήσης τους, στον τρόπο που αποθηκεύονται για μελλοντική χρήση και στις μεθόδους απόρριψής τους όταν εξαντληθεί η ενέργειά τους. Αυτό συμβαίνει επειδή τα περισσότερα συστατικά τους είναι τοξικά, προκαλώντας πολλά προβλήματα στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Όσο μεγαλύτερες ποσότητες αυτών των αποβλήτων απορρίπτονται στο περιβάλλον, τόσο μεγαλύτερη επιβάρυνση έχουμε. Τα συστατικά των μπαταριών και οι κίνδυνοι για τον άνθρωπο και το περιβάλλον περιγράφονται παρακάτω, δίνοντας έμφαση σε αυτά τα οποία συναντιούνται στις μπαταρίες λιθίου.

Παγκόσμια κατανομή κοιτασμάτων λιθίου σε Μέγκα τόνους



Σχήμα 8.1: Παγκόσμια κατανομή κοιτασμάτων λιθίου

Το τρίγωνο ανάμεσα σε Χιλή, Βολιβία και Αργεντινή θεωρείται το Ελ-Ντοράντο του 21^{ου} αιώνα, αφού η περιοχή διαθέτει το 90% των παγκόσμιων αποθεμάτων σε Λίθιο. Είναι πλέον γνωστό ότι το Λίθιο είναι ο μεγάλος πρωταγωνιστής των τεχνολογικών εξελίξεων στην πληροφορική και ειδικότερα στον τομέα ενεργειακής τροφοδοσίας.

Η Βολιβία, η δεύτερη φτωχότερη χώρα της ηπείρου, θα παρέχει στον πλανήτη τις αναγκαίες ποσότητες λιθίου, το στοιχείο εκείνο που θεωρείται κρίσιμο για την εξάπλωση των ηλεκτρικών αυτοκινήτων.

Και φυσικά θα πρέπει να θυμούνται και όλοι εμείς να θυμόμαστε ότι, πέραν της εξόρυξης, η ανάκτηση του λιθίου απ' τα ορυκτά στα οποία απαντάται, πραγματοποιείται με κατεργασία που δεν είναι καθόλου «φιλική προς το περιβάλλον». Για την ακρίβεια προκαλούνται τόσο από την χημική κατεργασία όσο και από τα παραγόμενα απόβλητα, μη αναστρέψιμες ζημιές στο περιβάλλον, και **η χρήση των ιόντων λιθίου (στις μπαταρίες) είναι ασύμβατη με την έννοια του «πράσινου αυτοκινήτου».**

Από τις αρχές του 2010, στο παιχνίδι του λιθίου μπήκε και το Αφγανιστάν. Σύμφωνα μάλιστα με τους Αμερικανούς ειδικούς γεωλόγους που εξερεύνησαν το υπέδαφος, το Αφγανιστάν θα μπορούσε να γίνει τώρα «η Σαουδική Αραβία του λιθίου». Υπάρχουν περιβαλλοντικοί ενδοιασμοί για την διαχείριση του ορυκτού πλούτου αυτού, όπως διατείνονται οι «σκεπτικιστές» του χώρου και ακόμη ενδοιασμοί για το πως τελικά θα αξιοποιηθεί και που θα καταλήξει.

Η εταιρεία Dell σχεδιάζει να ανακυκλώνει πολλές από τα 4,1 εκατομμύρια μπαταρίες που επιστρέφουν οι πελάτες με τη σειρά τους μέσω ανακύκλωσης, αλλά τι γίνεται με τα άλλα 2 δισεκατομμύρια μπαταρίες ιόντων λιθίου που θα πωληθούν φέτος; Οι περισσότερες θα διαρκέσουν για 300 - 500 πλήρεις κύκλους φόρτισης - εκφόρτισης (περίπου έως τρία έτη χρήσης), πριν καταλήξουν στο τοπικό δημοτικό χώρο υγειονομικής ταφής ή αποτέφρωσης.

Σύμφωνα με την κυβέρνηση των ΗΠΑ, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου δεν αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον. «Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν ταξινομηθεί από την ομοσπονδιακή κυβέρνηση των ΗΠΑ, ως μη επικίνδυνα απόβλητα και είναι ασφαλείς για τη διάθεση στην κανονική ροή των αστικών αποβλήτων», λέει η Κέιτ Krebs στο Εθνικού Συνασπισμού Ανακύκλωσης.

Ενώ άλλα είδη μπαταριών περιλαμβάνουν τοξικά μέταλλα όπως το κάδμιο, τα μέταλλα σε μπαταρίες ιόντων λιθίου- κοβαλτίου, χαλκού, νικελίου και σιδήρου- θεωρούνται ασφαλείς για τους χώρους υγειονομικής ταφής ή σε αποτεφρωτήρες (οι μπαταρίες ιόντων λιθίου περιέχουν μια ιοντική μορφή του λιθίου, αλλά όχι μέταλλο λιθίου).

Οι Ευρωπαίοι έχουν διαφορετική θέση σχετικά με την υγειονομική ταφή των μπαταριών ιόντων λιθίου. «Υπάρχει πάντα πιθανή μόλυνση του νερού, διότι περιέχουν μέταλλα», λέει ο Daniel Cheret, γενικός διευθυντής στο Βέλγιο σε μεγάλη εταιρεία ανακύκλωσης. Το

μεγαλύτερο ζήτημα είναι ηθικό: τα προϊόντα έχουν μια αξία ανακύκλωσης. Έτσι, πετώντας 2 δισεκατομμύρια μπαταρίες ανά χρόνο, είναι απλά σπατάλη- ιδίως όταν τόσοι πολλοί χώροι υγειονομικής ταφής έχουν επάρκεια χώρων.

«Είναι κρίμα να οδηγείς σε χώρο υγειονομικής ταφής αυτό το υλικό που θα μπορούσε να ανακάμψει», λέει ο Cheret. Επίσης, υπολογίζει ότι περίπου 8.000 με 9.000 τόνοι κοβαλτίου χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μπαταριών ιόντων λιθίου κάθε χρόνο. Κάθε μπαταρία περιέχει 10 έως 13% κατά βάρος κοβάλτιο. Οι εταιρείες ανακύκλωσης, μπορούν να ανακυκλώσουν και τα τέσσερα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Ο λόγος για τον οποίο δεν ανακυκλώνονται περισσότερες μπαταρίες ιόντων λιθίου, συνοψίζεται σε απλά οικονομικά: η υπολειμματική αξία των μπαταριών είναι μικρή- ίσως και 100\$ ανά τόνο. Αντίθετα, το κόστος της συλλογής, διαλογής και μεταφοράς χρησιμοποιημένων μπαταριών σε ανακυκλωτές υπερβαίνει την υπολειμματική αξία, οπότε οι μπαταρίες έχουν την τάση να πεταχτούν. Δυστυχώς, η αγορά δεν βασίζεται στο κοινωνικό κόστος της διάθεσης, ούτε στον παράγοντα ότι η ανακύκλωση των μετάλλων όπως το κοβάλτιο έχει πολύ μικρότερο οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος από την εξόρυξη πρώτων υλών.

Όπως σε πολλούς τομείς της προστασίας του περιβάλλοντος, η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι πολύ πιο μπροστά από τις ΗΠΑ, αφού πέρασε ένα νόμο για την ανακύκλωση μπαταριών που απαιτεί από τους πωλητές τη επιστροφή για ανακύκλωση τουλάχιστον του 25% των μπαταριών που κατασκευάζουν και πωλούν- συμπεριλαμβανομένων και των μπαταριών ιόντων λιθίου.

Παρακάτω αναφέρονται τα συμπτώματα που προκαλούν στον άνθρωπο συστατικά των μπαταριών λιθίου:

Λίθιο: μπορεί να προκαλέσει βήχα, πονόλαιμο, δύσπνοια, δερματικά εγκαύματα, κοιλιακές κράμπες, ναυτία, εμετούς, αδυναμία και σοκ ή κατάρρευση.

- Επίσης μπορεί να προκαλέσει οιδήματα στους πνεύμονες και φθείρει τα μάτια, το δέρμα και την αναπνευστική οδό.
- Είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό για το περιβάλλον και πρέπει να δίνεται με μεγάλη προσοχή στους θαλάσσιους οργανισμούς.



Σχήμα 8.2: Λίθιο

Κοβάλτιο: μπορεί να προκαλέσει άσθμα, πνευμονία, εμετούς και ναυτία. Επίσης μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην όραση, στην καρδιά και στον θυρεοειδή. Ακόμα μπορεί να προκαλέσει πτώση των μαλλιών, στειρότητα, διάρροια, αιμορραγία, κόμα και θάνατο. Επιπλέον, μπορεί να προκαλέσει απώλεια βάρους, δερματίτιδα και αναπνευστική υπερευαισθησία.



Σχήμα 8.3: Κοβάλτιο

Σίδηρος: Μπορεί να προκαλέσει επιπεφυκίτιδα αμφιβληστροειδίτιδα και καλοήγη πνευμονοκοκκίαση που ονομάζεται σιδήρωση. Επίσης, αυξάνει το ρίσκο ανάπτυξης καρκίνου των πνευμόνων και αναιμία.



Σχήμα 8.4: Σίδηρος

Μπορεί να είναι καταστροφικός για το περιβάλλον, ιδιαίτερα στα φυτά, τον αέρα και το νερό.

Θείο: Είναι ιδιαίτερα τοξικό και μπορεί να προκαλέσει βλάβη στην καρδιά, διαταραχές στην κυκλοφορία του αίματος, προβλήματα στο νευρολογικό σύστημα και αλλαγές στη συμπεριφορά. Επίσης μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στα μάτια και την όραση, βλάβη στο ανοσοποιητικό σύστημα και γαστρεντερικές διαταραχές. Ακόμα, μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο ήπαρ και τις λειτουργίες των νεφρών, προβλήματα στην ακοή, διαταραχές στον μεταβολισμό των ορμονών, δερματολογικά προβλήματα, ασφυξία και πνευμονική εμβολή.

Μαγγάνιο: Από το μαγγάνιο προκύπτουν ψευδαισθήσεις, απώλεια μνήμης και νευρικές βλάβες. Μπορεί να προκαλέσει πάρκινσον, πνευμονική εμβολή, ανικανότητα και βρογχίτιδα. Επίσης, μπορεί να εμφανιστεί σχιζοφρένεια, αδυναμία των μυών, νωθρότητα, πονοκέφαλοι και αϋπνίες. Μπορεί να προκαλέσει πήξη του αίματος, δερματικά προβλήματα, μειωμένα επίπεδα χοληστερίνης επαναλαμβανόμενες κράμπες στα πόδια, παράλυση και πνευμονία.



Σχήμα 8.5 Μαγγάνιο

Χαλκός: Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς στην μύτη, το στόμα και τα μάτια, πονοκεφάλους, στομαχόπονους, ζαλάδες, εμετούς και διάρροια.

Μπορεί να προκαλέσει ηπατική και νεφρική ανεπάρκεια, ηπατική κίρρωση, εγκεφαλική βλάβη, απομυελίνωση ακόμη και θάνατο.

Ιώδιο: Μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στους καρδιακούς παλμούς, απώλεια βάρους και ερεθισμούς στα μάτια και τους πνεύμονες. Επίσης αυξάνει τις πιθανότητες εμφάνισης καρκίνων και άλλων ασθενειών του θυρεοειδή.

Είναι ιδιαίτερα τοξικό για όλους τους οργανισμούς και μπορεί να διεισδύει στον αέρα, το έδαφος και το νερό πολύ εύκολα. Έχει μικρή διάρκεια ζωής αλλά συνδυάζεται με οργανικό υλικό και μπορεί να παραμείνει για πολύ καιρό.

9. Ποια μπαταρία θα πρέπει να επιλέξω

Με τόσες πολλές διαφορετικές διαθέσιμες μπαταρίες, ποια θα πρέπει να επιλέξω για την εφαρμογή μου; Το ερώτημα μπορεί να απαντηθεί από τη σύγκριση των χαρακτηριστικών του κάθε τύπου μπαταρίας με τις απαιτήσεις της εφαρμογής.

Αρχικά, επιλέξτε μια μπαταρία που έχει το απαιτούμενο μέγεθος, το σχήμα, και την τάση. Δεύτερον, αναλογιστείτε τις απαιτήσεις ισχύος και την ανάγκη ρεύματος από την εφαρμογή. Στις εφαρμογές χαμηλής ισχύος περιλαμβάνονται ραδιόφωνα, ρολόγια, και φακοί. Εφαρμογές μέτριας απαίτησης ισχύος περιλαμβάνουν την πλειοψηφία των ηλεκτρονικών προϊόντων ταινίες εγγραφής, τα Game Boy, CD players, ηλεκτρονικά παιχνίδια, συσκευές τηλε-ειδοποίησης, ανιχνευτές καπνού, τηλεχειριστήρια και φακοί για πολλές χρήσεις.

Τα προϊόντα με υψηλή απαίτηση ισχύος περιλαμβάνουν ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, τηλεχειριστήρια σε παιχνίδια, φορητές τηλεοράσεις και φωτογραφικά φλας.

Τρίτον, θα πρέπει να σκεφτείτε τη διάρκεια ζωής ή τις απαιτήσεις αποθήκευσης. Εάν μια μπαταρία που περιέχει η συσκευή μπορεί να επαναφορτίζεται εύκολα και συχνά, τότε μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία μπορεί να είναι μια πιθανή πηγή ενέργειας για την εφαρμογή. Από την άλλη πλευρά, αν η μπαταρία πρέπει να είναι σε θέση να διατηρήσει την ισχύ της για μεγάλες χρονικές περιόδους αδράνειας, τότε πρέπει να επιλεγεί μια μπαταρία με μεγάλη διάρκεια ζωής.

Τέταρτον, σκεφτείτε το κόστος. Για ορισμένες εφαρμογές, υπάρχουν λογικές εναλλακτικές λύσεις και στις περιπτώσεις αυτές, το κόστος θα πρέπει να εκτιμηθεί.

Μετά από αυτήν την διαδικασία λήψης αποφάσεων, θα έχουμε ως αποτέλεσμα την επιλογή της καλύτερης μπαταρίας για μια συγκεκριμένη εφαρμογή και προϋπολογισμό. Αυτό δεν σημαίνει ωστόσο ότι αντιμετωπίστηκαν και τα περιβαλλοντικά ζητήματα σχετικά με την απόρριψη των μπαταριών και την ανακύκλωση.

Το τελευταίο περιλαμβάνει ερωτήσεις σχετικά με το αν οι χρησιμοποιημένες μπαταρίες είναι επικίνδυνες και αν για την επιλογή μας υπάρχει διαθέσιμη ανακύκλωση.

10. Το μέλλον της τεχνολογίας των μπαταριών

10.1 Το μέλλον της τεχνολογίας των μπαταριών

Ο αριθμός των διαφορετικών εφαρμογών ηλεκτρονικών συσκευών οδηγεί στην ανάγκη για νέες τεχνολογίες μπαταρίας που θα αποδίδουν γρηγορότερα και περισσότερο. Η ώθηση για την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας και την χωρητικότητα ισχύος συνεχίζεται για εφαρμογές στην αποθήκευση ηλεκτρικής ισχύος, στα ηλεκτρικά οχήματα, στα εμφυτεύσιμα ιατρικά βοηθήματα, και σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές όπως ασύρματα τηλέφωνα και φορητοί υπολογιστές.

Οι ηλικίες της ανθρώπινης ιστορίας έχουν ταξινομηθεί σύμφωνα με τις καινοτομίες της τεχνολογίας που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια όλης αυτής της περιόδου. Υπήρχε η Εποχή του Λίθου (λίθινη εποχή) περίπου από τις αρχές του πρώιμου ανθρώπου μέσω περίπου το 3000 π.Χ., η εποχή του Χαλκού από το 3000 π.Χ. έως το 1200 π.Χ. και η Εποχή του Σιδήρου από το 1200 π.Χ. μέχρι το 500 μ.Χ..

Οι άνθρωποι που κάνουν αυτή την κατηγοριοποίηση μπορεί να καταλήξουν να ονομάσουν την εποχή μας η εποχή της Επιστήμης των Υλικών, λόγω της επιτάχυνσης της ανάπτυξης της τεχνολογίας υλικών.

Αν και το μέγεθος είναι σχετικό, οι τεχνολογίες κατευθύνονται προς τις μικρές μπαταρίες και σε εφαρμογές που απαιτούν χαμηλή ισχύ σε ένα μικρό πακέτο, όπως μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS), αισθητήρες, «έξυπνες» κάρτες, και οι ετικέτες RFID (Αναγνώριση μέσω Ραδιοφωνικών Συχνοτήτων-Radio Frequency Identification). Διακριτά στοιχεία μπορεί να γίνουν αρκετά λεπτά, σε περίπου 0,01 χιλιοστά και εμβαδόν πάχους 1 mm².

Μικρές μπαταρίες θα μπορούν να συνδυαστούν με μικρές ενεργειακές πηγές που μπορούν να δημιουργήσουν ή να μετατρέψουν την ενέργεια, αλλά χρειάζονται ένα μέρος για να αποθηκεύσουν την ενέργεια που δημιουργούν ή εάν μια εφαρμογή απαιτεί περισσότερη ενέργεια από την πηγή ενέργειας να μπορούν να παρέχουν.

Χαμηλή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θα μπορούσε να γίνει με ένα μικρό φωτοβολταϊκό στοιχείο. Ένα άλλο παράδειγμα είναι η απολαβή της ενέργειας. Μηχανική ενέργεια μπορεί να παραχθεί από δονήσεις από το ανθρώπινο σώμα με εθελοντικές κινήσεις όπως το περπάτημα ή ακούσιες κινήσεις όπως η έκταση και η χαλάρωση των πνευμόνων, το διάφραγμα, ή στο στήθος, κατά την αναπνοή ή το ρυθμικό χτύπημα της καρδιάς. Πιεζοηλεκτρικές συσκευές μπορούν να μετατρέψουν αυτά τα είδη της κίνησης σε ηλεκτρικό ρεύμα που φορτίζει μια μπαταρία. Θερμοηλεκτρική απολαβή ενέργειας συνεπάγεται τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος από την αύξηση της θερμοκρασίας. Κάθε μία από αυτές τις μεθόδους θα μπορούσε να αποθηκεύσει την ενέργεια της σε μικρές μπαταρίες που είναι φορητές ή ενσωματωμένες σε ένα μικρό κύκλωμα που είναι εγκατεστημένο σε φορητή συσκευή.

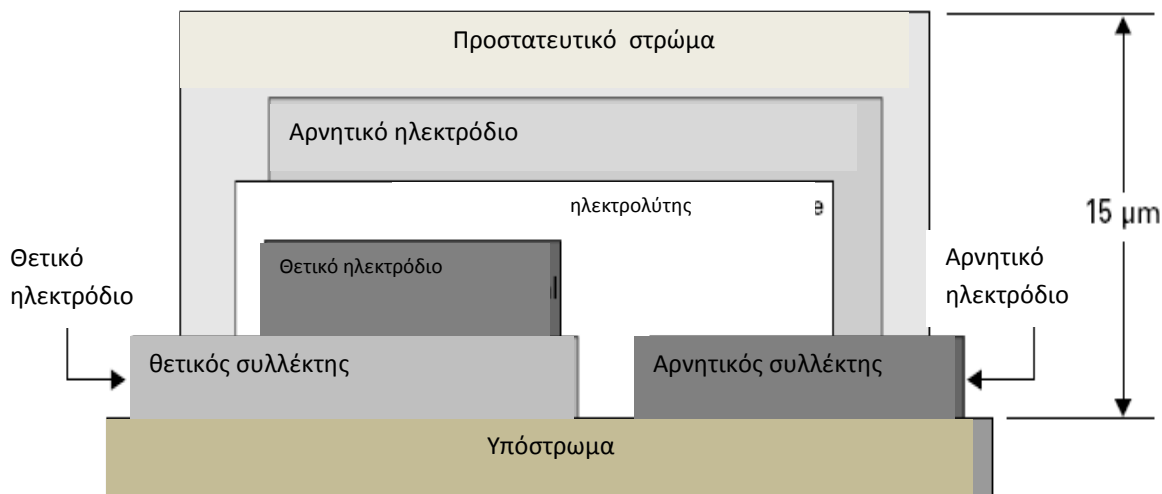
Μπαταρίες λεπτού φιλμ

Μπαταρίες λεπτού φιλμ έχουν εμφανιστεί εδώ και αρκετό καιρό, από τη δεκαετία του 1980, αλλά μόλις πρόσφατα έχουν γίνει εμπορικά διαθέσιμες. Συνήθως είναι κατασκευασμένες με λεπτές στρώσεις υλικών, όπως ηλεκτροδίων μπαταριών και άλλων στοιχείων (σχήμα 10.1) με ειδικές τεχνικές. Ολόκληρη η διάταξη μπορεί να γίνει από 10 μm έως 15 μm πάχος με επιμέρους στρώματα πάχους από 1 μm . Παχύτερες στρώσεις μπορεί να γίνουν με την απόθεση πολλαπλών στρωμάτων.

Τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων είναι συνήθως λίθιο για το αρνητικό ηλεκτρόδιο και LiCoO_2 για το θετικό ηλεκτρόδιο, αν και άλλες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μπορούν να χρησιμοποιούν LiM_2O_4 και πεντοξείδιο βανადίου (V_2O_5).

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένας στερεάς κατάστασης με βάση Li^+ . Καθώς οι ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης έχουν υψηλή αντίσταση, όταν οι στρώσεις είναι της τάξης των μικρομέτρων, η απόσταση που τα ιόντα Li^+ πρέπει να ταξιδέψουν είναι πολύ μικρή. Αυτό επιτρέπει στα στοιχεία να φορτίζονται και να αποφορτίζονται σύντομα.

Η θεωρητική πυκνότητα της ενέργειας μπορεί να πάρει υψηλές τιμές όσο 1.000 Wh / dm^3 , αλλά οι πυκνότητες ενέργειας των στοιχείων είναι πρακτικά περίπου από 10 έως 50 Wh / dm^3 . Όλα τα άλλα συστατικά (συνδέσεις ηλεκτροδίων, προστατευτική συσκευασία) προσθέτουν ένα σημαντικό ποσό στον όγκο του στοιχείου.



Σχήμα 10.1: Εγκάρσια τομή μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας λιθίου

Η πιο λεπτή μπαταρία λιθίου!

Ιάπωνες ερευνητές εφηύραν μια μπαταρία λιθίου-πολυμερούς, η οποία μπορεί να παραχθεί με την χρήση μόνο εκτυπωτικών τεχνολογιών. Η καινοτομική μπαταρία είναι εύκαμπτη και σχεδιασμένη για χρήση σε εύκαμπτους ηλιακούς συλλέκτες, εύκαμπτες οθόνες και γενικά είναι κατάλληλες για να προσαρτηθούν σε οποιαδήποτε καμπύλη επιφάνεια.

Επειδή «εκτυπώνεται», είναι πολύ λεπτή (έχει πάχος γύρω στα 500 μικρόμετρα, δηλαδή όσο πέντε ανθρώπινες τρίχες), ενώ έχει αυξημένη επιφάνεια σε σχέση με τις συμβατικές μπαταρίες. Μπορεί να παραχθεί με χαμηλό κόστος, είναι επαναφορτιζόμενη, ενώ μπορούν να συνενωθούν πολλές τέτοιες μπαταρίες μαζί. Οι δύο πρώτες (πρωτότυπες) μπαταρίες που έχουν ήδη παραχθεί, έχουν τάση δύο και τεσσάρων V αντίστοιχα.

Η έρευνα πάνω στη νέα μπαταρία αναμένεται να ολοκληρωθεί μέσα στο 2012, καθώς οι ιάπωνες ερευνητές μελετούν τη βελτίωση της διαδικασίας παραγωγής της, ώστε η μπαταρία να είναι κατάλληλη για εμπορική αξιοποίηση. Παράλληλα, αναζητούν συνεχώς νέες πρακτικές εφαρμογές της.

Οι μπαταρίες λιθίου-πολυμερούς αναπτύχθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του '90 από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου και αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση, επειδή

είναι πιο φθηνές στην παραγωγή τους και, παράλληλα, είναι πιο ανθεκτικές στις βλάβες σε σχέση με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, οι οποίες προς το παρόν είναι πολύ διαδεδομένες.

Η ιαπωνική μπαταρία δεν είναι η πρώτη διεθνώς που φτιάχτηκε με εκτυπωτική τεχνολογία. Είχε προηγηθεί μια εύκαμπτη μπαταρία που δημιούργησε το διάσημο γερμανικό ερευνητικό Ινστιτούτο Φραουνχόφερ, η οποία όμως δεν ήταν λιθίου-πολυμερούς, αλλά μαγγανίου-ψευδαργύρου.



Σχήμα 10.2: Απεικόνιση μπαταρίας ,εκτυπωτικής τεχνολογίας

10.2 Μετά το λίθιο, τι έπεται;

Ένας πολλά υποσχόμενος τύπος μπαταριών είναι ο **ψευδαργύρου-αέρα** (Zinc-air) ενώ υπάρχουν πολλές παραλλαγές με κύριο στοιχείο τον ψευδάργυρο που είναι πιο κοινό, συνηθισμένο και φτηνότερο από το λίθιο. Χονδρικά στις μπαταρίες μετάλλου-αέρα (Metal-air) η μετακίνηση ηλεκτρονίων δεν απαιτεί διάλυμα ή ηλεκτρολύτες. Φανταστείτε κάτι σαν τις **ενεργειακές κυψέλες**, όπου ο αέρας περνά από διάφορα στρώματα οξειδώνοντας τον ψευδάργυρο, όπου τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται δημιουργούν το ηλεκτρικό φορτίο.

Έχουν πολύ μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τις ιόντων λιθίου, είναι φτηνότερες κατασκευαστικά και πιο σταθερές στις μεταβολές φορτίου. Για να αντιληφθείτε το πλεονέκτημα των μπαταριών μετάλλου-αέρα, μία συστοιχία βάρους 100 kg μπορεί θεωρητικά να προσφέρει αυτονομία σε ένα μέσο ηλεκτρικό όχημα, της τάξης των 700 km! Το βασικό πρόβλημα που εμποδίζει την διάδοσή τους στην ηλεκτροκίνηση είναι ο μικρός κύκλος ζωής (περίπου έως 500) ενώ ο χρόνος φόρτισης/εκφόρτισης είναι παρόμοιος με τις ιόντων λιθίου.

10.3 Συμπεράσματα

Οι καταναλωτές βρίσκονται σε συνεχή ζήτηση για μπαταρίες λεπτότερες, ελαφρύτερες, αποτελεσματικού χώρου και ευέλικτης μορφής, με μεγαλύτερη αυτονομία και χαμηλότερο κόστος. Αυτή η ζήτηση θα συνεχίσει να οδηγεί σε σημαντική ερευνητική δραστηριότητα για την ανάπτυξη νέων στοιχείων και να διαμορφώνει νέες χημείες. Το πεδίο της αποθήκευσης της ενέργειας προχωρεί πιο γρήγορα από ό,τι ίσως έχει γίνει ποτέ στο παρελθόν.

Η μπαταρία με βάση το λίθιο είναι σχετικά νέα, και ως τέτοια είναι μια πηγή φιλοδοξίας, καθώς και πολλών συναρπαστικών προκλήσεων.

Η τελευταία δεν περιορίζεται σε χημεία στερεάς κατάστασης. Η προσπάθεια πρέπει να είναι ιδιαίτερα διεπιστημονική με ισχυρές ρίζες στους τομείς της οργανικής και ανόργανης χημείας, της φυσικής, της επιστήμης επιφανείας και της διάβρωσης. Μέσω του σχεδιασμού καινοτόμων υλικών μπορούμε να αναμένουμε σημαντικές βελτιώσεις σε ενεργειακή πυκνότητα.

Και αν ο σχεδιασμός νέων υλικών μπορεί να είναι έξυπνος ή βασίζεται σε έννοιες χημικών, η σύζευξη αυτών των προσπαθειών με αυτές των θεωρητικών που είναι σε θέση να εκτελέσουν σύνθετους υπολογισμούς ή να σκεφτούν πολυσύνθετες ενώσεις, θα αποδειχθεί εξαιρετικά επωφέλης. Εξίσου σημαντική είναι και η καλύτερη κατανόηση της διασύνδεσης των ηλεκτροδίων-ηλεκτρολυτών για να διευκολυνθεί ο σχεδιασμός των νέων διασυνδέσεων.

Καθώς οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου διανύουν την εφηβεία τους, οι επιστήμονες και οι μηχανικοί προβλέπουν πως ένα ακόμη λαμπρότερο μέλλον βρίσκεται μπροστά τους.

Βιβλιογραφία

- 1)Advanced Batteries: Materials Science Aspects / R. Huggins ISBN: 978-0-387-76424-5
- 2)Handbook of batteries / David Linden, Thomas B. Reddy Third Edition
ISBN: 0-07-135978-8
- 3)Industrial Applications of Batteries ISBN-13: 978-0-444-52160-6
- 4)Lithium Batteries /S. Surampudi ISBN: 1-56677-210-9
- 5)Lithium Batteries Science and technology/ G. Nazri, G. Pistoia. ISBN: 978-0-387-92675
- 6)Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance /M. Wakihara, O. Yamamoto ISBN: 3-527-29569-0
- 7)Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies/M. Yoshio, R. Brodd, A. Kozawa ISBN: 978-0-387-34445-4
- 8)Lithium Ion Rechargeable Batteries. /K. Ozawa .ISBN: 978-3-527-31983-1
- 9)The Tab battery/Michael Root . ISBN: 978-0-07-173991-7
- 10)Understanding batteries / R. Dell, D. Rand. ISBN: 0-85404-605-4
- 11)Used battery collection and recycling ISBN: 0-444-50562-8

Πηγές

1)<http://books.google.com>

2)<http://batteryuniversity.com>

3)<http://en.wikipedia.org>

4)<http://www.ieeeahn.org>