



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



Συσσωρευτές ηλεκτρικής ενέργειας στις
ηλεκτρονικές συσκευές

Σπουδαστής:

Ζερβάκης Μιχάλης

A.M.: 4058

Επιβλέπων Καθηγητής:

Βερνάρδου Δήμητρα

Περιεχόμενα

<i>Εικόνες</i>	3
<i>Διαγράμματα</i>	4
<i>Πίνακες</i>	6
<i>Περίληψη</i>	7
<i>Abstract</i>	8
<i>Ευχαριστίες</i>	9
1. Γενικά περί συσσωρευτών	10
1.1 Εισαγωγή.....	10
1.2 Ορολογία.....	11
1.3 Είδη συσσωρευτών και προέλευση	14
2. Συσσωρευτές Νικελίου	15
2.1 Εισαγωγή.....	15
2.2 Συσσωρευτές Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd)	16
2.3 Συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).....	18
2.3.1 Οι βασικές χημικές διαδικασίες των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).	21
2.3.2 Η κατασκευή των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).	22
2.3.3 Θετικό ηλεκτρόδιο.	26
2.3.4 Αρνητικό ηλεκτρόδιο.	26
2.3.5 Διμεταλλικές χημικές ενώσεις	27
2.3.6 Το στοιχείο του συσσωρευτή.	28
2.3.7 Τα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).	28
2.3.8 Αποφόρτιση των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).	29
2.3.8 Φόρτιση των συσσωρευτών.	37
3. Συσσωρευτές Λιθίου	42
3.1 Γενικά	42
3.1.1 Φυσικές Ιδιότητες – Χημική διαδικασία.....	43
3.1.2 Υλικά καθόδου	45

3.1.3 Ηλεκτρολύτες.....	45
3.1.3 Είδη συσσωρευτών λιθίου.....	46
3.2 Συσσωρευτές Ιόντων Λιθίου (Li-On).....	60
3.2.1 Γενικά.....	60
3.2.2 Χαρακτηριστικά μπαταριών ιόντων λιθίου.....	61
3.2.3 Χημική διαδικασία.....	64
3.2.4 Υλικά θετικού ηλεκτροδίου.....	65
3.2.5 Υλικά Αρνητικού Ηλεκτροδίου.....	66
3.2.6 Ηλεκτρολύτες.....	67
3.2.7 Υλικά διαχωριστών.....	68
3.2.8 Πρόσθετα ηλεκτρολυτών.....	68
3.2.6 Χαρακτηριστικά Φόρτισης των Μπαταριών Li-ion.....	70
3.3 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου Πολυμερών (Polymer Li-ion Batteries - LiPO).....	72
3.3.1 Πυκνότητα Ενέργειας των Μπαταριών LiPO.....	72
3.3.2 Χαρακτηριστικά Φόρτισης Μπαταριών LiPO.....	73
3.3.3 Δυνατότητες Μπαταριών LiPO ανάλογα με τον Ρεύμα Αποφόρτισης.....	74
3.4 Οι Μπαταρίες LiFePO₄ (Lithium Iron Phosphate).....	76
<i>Συμπεράσματα.....</i>	<i>78</i>
<i>Παράρτημα I.....</i>	<i>79</i>
<i>Αναφορές.....</i>	<i>81</i>

Εικόνες

Εικόνα 1. Εφέ μνήμης (<i>memory effect</i>) στους συσσωρευτές.....	13
Εικόνα 2. Δομή ενός συσσωρευτή Νικελίου - Καδμίου (<i>Ni-Cd</i>).....	17
Εικόνα 3. Δομή ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (<i>NiMH</i>).....	23
Εικόνα 4. Δομή ενός πρισματικού συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (<i>NiMH</i>).	24
Εικόνα 5. Δομή ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (<i>NiMH</i>) μορφής κουμπιού (<i>button</i>).	24
Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση του στοιχείου του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (<i>NiMH</i>).....	28
Εικόνα 7. Διατομή συσσωρευτή <i>Li/SOCl₂</i>	47
Εικόνα 8. Διατομές διαφόρων τύπων μπαταριών <i>Li/MnO₂</i>	51
Εικόνα 9. Τομή μιας κυλινδρικής μπαταρίας Λιθίου-δισουλφιδίου Σιδήρου (<i>Li/FeS₂</i>).....	54
Εικόνα 10. Στοιχεία Λιθίου-Οξειδίου του αργύρου/βαναδίου (<i>Li/Ag₂V₄O₁₁</i>).	57
Εικόνα 11. Διατομή εγκάρσια του στοιχείου λιθίου- οξειδίου του αργύρου/βαναδίου (<i>Li/Ag₂V₄O₁₁</i>) για απινιδωτές.	57
Εικόνα 12. Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροχημικής διεργασίας που λαμβάνει χώρα σε ένα στοιχείο ιόντων λιθίου.	64
Εικόνα 13. Διάφοροι τύποι συσσωρευτών λιθίου.	70
Εικόνα 14. Σχηματική απεικόνιση μπαταριών ιόντων λιθίου πολυμερούς.	72

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1: Τάση στα άκρα ενός συσσωρευτή Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) κατά την διάρκεια φόρτισης και αποφόρτισης συναρτήσει του ποσοστού επιπέδου φόρτισης σε %.....	17
Διάγραμμα 2: Καμπύλη αυτοεκφόρτισης (self-discharge) των συσσωρευτών Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd).....	18
Διάγραμμα 3: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Ni-MH στους 20 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης: a - 0,2 C; b - 1 C; c - 2 C; d - 3 C.....	30
Διάγραμμα 4: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Ni-MH στους 45 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης: a - 0,2 C; b - 1 C; c - 2 C; d - 3 C.....	30
Διάγραμμα 5: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Ni-MH στους 0 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης: a - 0,2 C; b - 1 C; c - 2 C; d - 3 C.....	31
Διάγραμμα 6: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Ni-MH στους -20 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης: a - 0,2 C; b - 1 C; c - 2 C; d - 3 C.....	31
Διάγραμμα 7: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός πρισματικού συσσωρευτή Ni-MH στους 20 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης.....	32
Διάγραμμα 8: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός πρισματικού συσσωρευτή Ni-MH σε διάφορες θερμοκρασίες, με ρεύματα αποφόρτισης 0,2 C.....	32
Διάγραμμα 9: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός συσσωρευτή κουμπιού (button battery) Ni-MH στους 20 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης.....	33
Διάγραμμα 10: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός συσσωρευτή κουμπιού (button battery) Ni-MH σε διάφορες θερμοκρασίες, με ρεύματα αποφόρτισης 0,2 C.....	33
Διάγραμμα 11: Ηλεκτρικό φορτίο του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) συναρτήσει της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος με διάφορα ρεύματα αποφόρτισης και τάση αποκοπής στα 1,0 V ανά στοιχείο.....	34
Διάγραμμα 12: Ηλεκτρικό φορτίο (% του 0,2C βαθμού) του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) συναρτήσει του ρυθμού αποφόρτισης (C βαθμού) σε διάφορες θερμοκρασίες του περιβάλλοντος και τάση αποκοπής στα 1,0 V ανά στοιχείο.....	34
Διάγραμμα 13: Χρόνος λειτουργίας συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) υπό διάφορες θερμοκρασίες και ρυθμό αποφόρτισης. Βασίζεται σε ενεργειακή πυκνότητα των 60 Ah/kg και 200 Ah/L υπό ονομαστικές συνθήκες στους 20 °C και τάση αποκοπής 1,0 V ανά στοιχείο.....	35
Διάγραμμα 14: Η απώλεια του ηλεκτρικού φορτίου σε συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) της εταιρίας Sanyo Electrical Co. Ltd. κατά την αποθήκευση σε διάφορες θερμοκρασίες.....	36
Διάγραμμα 15: Σύγκριση συνηθισμένης συμπεριφοράς φόρτισης ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) (συμπαγής γραμμή) και ενός Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd) (διακεκομμένη γραμμή) ως προς την τάση.....	38

Διάγραμμα 16: Σύγκριση συνηθισμένης συμπεριφοράς φόρτισης ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) (συμπαγής γραμμή) και ενός Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) (διακεκομμένη γραμμή) ως προς την θερμοκρασία.....	38
Διάγραμμα 17: Θερμοκρασία του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) συναρτήσει του ρυθμού φόρτισης.....	39
Διάγραμμα 18: Επίδραση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος στη διάρκεια ζωής ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).....	40
Διάγραμμα 19: Αριθμός κύκλων φόρτισης-αποφόρτισης ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) συναρτήσει του βάθους αποφόρτισης.	41
Διάγραμμα 20. Καμπύλες αποφόρτισης διάφορων τύπων διαλυτών πρωτογενών συσσωρευτών λιθίου.	47
Διάγραμμα 21. Σύγκριση διαδικασίας αποφόρτισης μπαταριών Li /SO_2 και $Li /SOCl_2$ (100-mA discharge load at 20°C)	48
Διάγραμμα 22. Τυπικές καμπύλες αποφόρτισης πρωτογενών συσσωρευτών λιθίου με στερεά υλικά καθόδου. ...	50
Διάγραμμα 23. Τυπικές καμπύλες αποφόρτισης διαφόρων τύπων πρωτογενών συσσωρευτών λιθίου.	52
Διάγραμμα 24. Τάση αποφόρτισης και εσωτερική αντίσταση ενός στοιχείου Li/I_2	56
Διάγραμμα 25. Καμπύλη αποφόρτισης συσσωρευτών $Li/Ag_2V_4O_{11}$	58
Διάγραμμα 26. Εξέλιξη της ζήτησης σε συνάρτηση με την τιμή των μπαταριών ιόντων λιθίου.	60
Διάγραμμα 27. Συγκριτική ικανότητα χωρητικότητας με τη χρήση ή χωρίς πρόσθετου.	69
Διάγραμμα 28. Τυπικές καμπύλες φόρτισης μπαταριών Li-On.	71
Διάγραμμα 29. Διαδικασία φόρτισης μπαταριών τύπου LiPO.....	73
Διάγραμμα 30. Τάση μπαταρίας LiPO 0.57Ah κατά την αποφόρτιση με 0.57 A. Η μπαταρία είχε φορτιστεί με CCCV στα 0.57 A/4.2V (κάτω όριο ρεύματος στα 0.028 A).....	75
Διάγραμμα 31. Απόδοση χωρητικότητας κατά την αποφόρτιση μπαταρίας LiPO C/LiCoO ₂ . Η μπαταρία είχε φορτιστεί στους 21°C.	75

Πίνακες

Πίνακας 1. Σύγκριση χαρακτηριστικών συσσωρευτών Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) και Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).....	20
Πίνακας 2. Υδρίδια του μετάλλου που χρησιμοποιούνται στους συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).	27
Πίνακας 3. Βασικά χαρακτηριστικά κύριων υλικών ανόδου.....	44
Πίνακας 4. Βασικά χαρακτηριστικά μπαταριών ιόντων λιθίου.....	61
Πίνακας 5. Βασικά χαρακτηριστικά κυριότερων υλικών θετικού ηλεκτροδίου.	66
Πίνακας 6.Βασικά χαρακτηριστικά κυριότερων υλικών αρνητικού ηλεκτροδίου	67

Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία έχει ως αντικείμενο την καταγραφή και περιγραφή των κυριότερων ηλεκτρικών συσσωρευτών εστιάζοντας στις τελευταίες τεχνολογίες επαναφορτιζόμενων μπαταριών και συγκεκριμένα σε εκείνων που χρησιμοποιούνται στις φορητές ηλεκτρικές συσκευές .

Αρχικά στο 1ο Κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στην ορολογία των συσσωρευτών και την προέλευση τους καθώς και μια περιγραφή των διαφόρων ειδών μπαταριών.

Ακολουθεί το 2ο Κεφάλαιο όπου περιγράφονται οι ηλεκτρικοί συσσωρευτές Νικελίου. Γίνεται αναφορά στους κυριότερους τύπους, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τις αρχές λειτουργίας τους καθώς και άλλες ιδιότητές τους.

Στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή και ανάλυση των ηλεκτρικών συσσωρευτών λιθίου με έμφαση στις μπαταρίες Ιόντων Λιθίου (Li-On) και Ιόντων Λιθίου Πολυμερών (LiPo).

Abstract

The case study of this final year thesis is listing and analyzing the main types of electronic batteries focusing on the latest technology of rechargeable batteries, especially those that are used in portable electronic devices.

A short reference to terminology of accumulators, their origins and description of their main properties is made in Chapter 1.

Nickel electrical accumulators, specifically their main types, working principles, physiochemical and other properties are described in Chapter 2.

A description and analysis of electrical lithium accumulators with an emphasis on Lithium Ion (Li-On) and Lithium Ion Polymer (LiPo) batteries is written in Chapter 3.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την έμπρακτη στηριξή τους, καθηγητές/τριές που ήταν θετική επιρροή στη διάρκεια των σπουδών μου και ιδιαίτερα την Βερνάρδου Δήμητρα που μου εμπιστεύτηκε το παρών θέμα.

1. Γενικά περί συσσωρευτών

1.1 Εισαγωγή

Φορητή ενέργεια, είναι ο λόγος ύπαρξης των μπαταριών. Μας προσφέρουν μια πηγή ενέργειας οπουδήποτε και αν βρισκόμαστε. Ωστόσο, το κυρίως πρόβλημα με τις μπαταρίες είναι ότι η ενέργεια που μπορούν να συσσωρεύσουν και έπειτα να αποδώσουν είναι πολύ περιορισμένη κάτι που έχει ως αποτέλεσμα αυτές να αποφορτίζονται γρήγορα και στο μεγαλύτερο ποσοστό των περιπτώσεων να χρειάζεται να ανακυκλωθούν. Εξαιρέση αποτελούν οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, οι οποίες μπορούν να φορτιστούν και να αποφορτιστούν πολλές φορές. Οι δύο καλύτερες και οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες στις ηλεκτρονικές συσκευές σήμερα, αυτή των Ιόντων Λιθίου (Li-Ion) και η Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

Είναι αδύνατον να φανταστούμε τον σημερινό κόσμο χωρίς κάποια μορφή ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Τα εξαρτήματα αυτά έχουν μπει τόσο βαθιά μες την καθημερινότητα μας, που πλέον φαίνεται αδύνατον να τα λειτουργήσουμε χωρίς αυτά. Αλλά δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι για να λειτουργήσουν οι ηλεκτρονικές συσκευές χρειάζονται φορητές πηγές ενέργειας, που να μπορούν να καλύψουν την όλο και μεγαλύτερη απαίτηση σε ηλεκτρονική ενέργεια. Οι τεχνολογίες εξελίσσονται και μας προσφέρουν όλο και διαφορετικές πηγές ενέργειας. Από την άλλη όμως, είναι πολύ περίεργο που με τέτοια πρόοδο που έχει γίνει ακόμα συνεχίζουμε να μένουμε από μπαταριά στις συσκευές μας όπως τηλεφώνά, smartphones, tablets και άλλα.

Στις μέρες μας, υπάρχουν πέντε είδη μπαταριών που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή και χρήση που είναι οι Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd), Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH), οι σφραγισμένες μπαταρίες Μολύβδου Οξέος (Sealed Lead Acid, SLA), Ιόντων Λιθίου (Li-Ion) και Πολυμερών Λιθίου (Li-Polymer). Καθοριστικός παράγοντας για όλα τα

παραπάνω είναι όχι μόνο η φορητότητα που προσφέρει ευκολία μεταφοράς, αλλά και η υψηλή ασφάλεια και μεγάλος χρόνος λειτουργίας. Βασικά χαρακτηριστικά μιας μπαταρίας είναι η ενεργειακή πυκνότητα (ή ειδική ενέργεια), ο αριθμός των κύκλων λειτουργίας (φόρτισης/αποφόρτισης), η ταχύτητα φόρτισης και ο χρόνος αποφόρτισης χωρίς φορτίο.

Οι μπαταρίες Μολύβδου αποτελούνται από δυο πλάκες (ηλεκτρόδια) τοποθετημένες μέσα σε ηλεκτρολύτη (διάλυμα νερού και θειϊκού οξέος). Στις μπαταρίες Νικελίου - Καδμίου οι θετικές και οι αρνητικές πλάκες είναι τυλιγμένες και τοποθετημένες μέσα σε ένα μεταλλικό κύλινδρο. Η θετική πλακά αποτελείται από υδροξείδιο του Νικελίου, ενώ η αρνητική από υδροξείδιο του Καδμίου. Οι δυο πλάκες αυτές είναι απομονωμένες με ένα στοιχείο που έχει ηλεκτρολύτη. Οι μπαταρίες Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) κατασκευαστικά μοιάζουν με αυτές Νικελίου - Καδμίου, αλλά έχουν άλλη χημική σύνθεση ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίων. Στις μπαταρίες Ιόντων Λιθίου, τα ηλεκτρόδια και ο μονωτής είναι τοποθετημένοι σε ηλεκτρολύτη από άλας Λιθίου.

1.2 Ορολογία

Με τον όρο συσσωρευτής ή μπαταρία εννοούμε μια συσκευή για την αποθήκευση ενέργειας για χρήση της αργότερα. Η ηλεκτρική μπαταρία μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική, την αποθηκεύει και όταν χρειαστεί, την μετατρέπει πάλι σε ηλεκτρική. Η φόρτιση μιας μπαταρίας γίνεται με το πέρασμα από αυτήν ηλεκτρικού ρεύματος. Ως συνέπεια των χημικών αντιδράσεων, το ένα από τα ηλεκτρόδια έχει αρνητικό φορτίο, ενώ το άλλο θετικό, εξασφαλίζοντας έτσι μια διαφορά δυναμικού ανάμεσά τους.

Ένας συσσωρευτής ως ηλεκτρική συσκευή έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- το ηλεκτροχημικό σύστημα,
- τη διαφορά δυναμικού,
- την χωρητικότητα σε φορτίο,
- την εσωτερική αντίσταση,
- το ρεύμα αυτοεκφόρτισης και

- τη διάρκεια ζωής.

Χωρητικότητα μιας μπαταρίας είναι το ποσό ενέργειας που πρέπει να βρίσκεται σε μια πλήρως φορτισμένη μπαταρία. Οι μονάδες για την χωρητικότητα είναι τα Αμπερώρια Ah. Ο αριθμός Αμπερωρίων μας δείχνει το χρονικό διάστημα που θα λειτουργεί η δεδομένη μπαταρία όταν από αυτήν αντλείται ρεύμα ύψους ενός Αμπέρ. Πρέπει να σημειωθεί ότι στις σύγχρονες ηλεκτρονικές συσκευές χρησιμοποιούνται πολύ μικρότερα ρεύματα και έχει επικρατήσει το φορτίο να μετριέται σε Μιλιαμπερωρια mAh. Η ονομαστική χωρητικότητα πάντα αναγράφεται είτε πάνω στο σώμα της μπαταρίας ή πάνω στην συσκευασία της. Αλλά η πραγματική χωρητικότητα δεν είναι πάντοτε η ονομαστική. Πρακτικά, η πραγματική χωρητικότητα μιας μπαταρίας κυμαίνεται από 80% έως 110% της ονομαστικής της.

Ειδική χωρητικότητα είναι η σχέση χωρητικότητας μιας μπαταρίας ως προς τον όγκο ή την μάζα της.

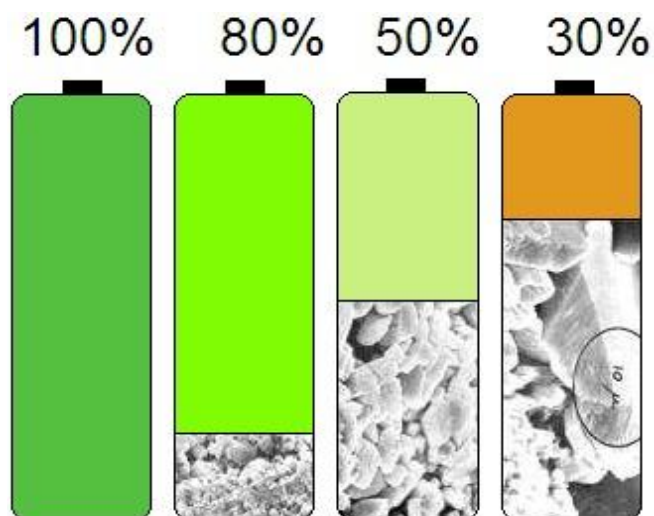
Κύκλος ονομάζεται ένα ολοκληρωμένο ζεύγος φόρτισης και αποφόρτισης μιας μπαταρίας.

Εφέ μνήμης (memory effect) είναι η μείωση της χωρητικότητας μιας μπαταρίας κατά την εκμετάλλευσή της. Το εφέ μνήμης είναι αποτέλεσμα της τάσης της μπαταρίας να προσαρμόζεται στον κύκλο λειτουργίας στον οποίο αυτή (μπαταρία) δούλεψε για κάποιο χρονικό διάστημα. Με άλλα λόγια, εάν μια μπαταρία φορτιστεί εκ νέου χωρίς εκ των προτέρων να έχει αποφορτιστεί πλήρως, τότε αυτή σαν να «θυμάται» την κατώτερη στάθμη και την επόμενη φορά δεν θα μπορεί να αποφορτιστεί πλήρως, μειώνοντας έτσι το φορτίο της. Με το πέρασμα των κύκλων λειτουργίας μιας μπαταρίας, το εφέ μνήμης γίνεται ακόμη και πιο αισθητό.

Υπό τέτοιες συνθήκες εκμετάλλευσής, στο εσωτερικό της μπαταρίας λαμβάνει χώρα μεγέθυνση των κρυστάλλων (στην δομή των μπαταριών θα αναφερθούμε αργότερα), με συνέπεια την μείωση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Με μικρές κρυσταλλικές διαμορφώσεις στα εσωτερικά μέρη-εξαρτήματα της μπαταρίας, η επιφάνεια των κρυστάλλων είναι η μέγιστη, που έχει ως αποτέλεσμα την μέγιστη δυνατή ποσότητα συσσωρευόμενης ενέργειας. Με την μεγέθυνση των κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της

εκμετάλλευσης η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνεται και συνεπώς μειώνεται και το πραγματικό φορτίο.

Παρακάτω στην εικόνα 1 απεικονίζεται το εφέ μνήμης.



Εικόνα 1. Εφέ μνήμης (*memory effect*) στους συσσωρευτές.

Αποφόρτιση υπό μηδενικό φορτίο (*self-discharge*) είναι το «χάσιμο» της αποθηκευμένης ενέργειας μέσα σε μια μπαταρία με τη πάροδο του χρόνου όταν σε αυτή δεν εφαρμόζεται φορτίο. Αυτό το φαινόμενο είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων επαναφοράς, που συμβαίνουν από μόνες τους σε όλα τα είδη μπαταριών ανεξαρτήτως του ηλεκτροχημικού τους συστήματος. Για την μέτρηση αυτού του χαρακτηριστικού χρησιμοποιείται η μονάδα «χαμένης» ενέργειας σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα εκφρασμένη σε ποσοστό της χωρητικότητας αμέσως μετά την φόρτιση. Η αποφόρτιση της μπαταρίας υπό μηδενικό φορτίο σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος στο οποίο αυτή βρίσκεται. Έτσι, με την αύξηση της θερμοκρασίας, ο ρυθμός αποφόρτισης μπορεί να διπλασιαστεί.

Τάση αποκοπής (*cut-off voltage* ή *end-voltage*) είναι η τάση στην οποία θεωρείται πως ο συσσωρευτής έχει αποφορτιστεί πλήρως, και η περαιτέρω λειτουργία του θα προκαλέσει ζημιά.

1.3 Είδη συσσωρευτών και προέλευση

Ηγετικές θέσεις στην παραγωγή συσσωρευτών στον κόσμο έχουν οι Ιαπωνία, Ταιβάν, Κίνα, και Νότια Κορέα. Παρά το γεγονός ότι ήδη έχουν στην κατοχή τους το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς, οι χώρες αυτές συνεχίζουν να μεγαλώνουν και να κάνουν πιο αισθητή την παρουσία τους.

Στην αγορά σήμερα είναι παρόντες δεκάδες διάφορες τεχνολογίες κατασκευής συσσωρευτών και η κάθε εταιρία παραγωγός προσπαθεί να πετύχει τον βέλτιστο συνδυασμό χαρακτηριστικών όπως μεγάλης χωρητικότητας, μικρού βάρους και διαστάσεων, υψηλής απόδοσης σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και ακραίων καταστάσεων.

Ταυτόχρονα, οι έρευνες δείχνουν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό (άνω των 65%) των χρηστών φορητών και κινητών συσκευών επιθυμούν να έχουν μπαταρίες ακόμα μεγαλύτερης χωρητικότητας στις συσκευές τους και είναι έτοιμοι να πληρώσουν σημαντικά ποσά ώστε να μπορούν να κάνουν μία εκτενέστερη χρήση του αγαπημένου παιχνιδιού ή gadget τους. Γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο, πολλοί χρήστες αγοράζουν μπαταρίες μεγαλύτερης χωρητικότητας από αυτή που έρχεται πακέτο μαζί με τη συσκευή.

Ως προς το ηλεκτροχημικό σύστημα, οι συσσωρευτές χωρίζονται στα εξής βασικά είδη:

- Οι σφραγισμένοι Μολύβδου Οξέος (Sealed Lead Acid, SLA)
- Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd)
- Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH)
- Ιόντων Λιθίου (Li-Ion)
- Πολυμερών Λιθίου (Li-Pol) και
- Κυψέλες Καυσίμων (Fuel Cells)

Καθώς η πτυχιακή αυτή εργασία αναφέρεται σε συσσωρευτές που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές συσκευές, θα αναλυθούν μόνο οι συσσωρευτές Νικελίου και οι Λιθίου.

2. Συσσωρευτές Νικελίου

2.1 Εισαγωγή

Οι συσσωρευτές Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) ήταν γενικά αυτοί που έθεσαν την αρχή για τους συσσωρευτές Νικελίου. Αυτό έγινε με την εφεύρεση τους το μακρινό 1899 από τον Ελβετό επιστήμονα Waldmar Jungner. Η αρχή λειτουργίας τους οφείλεται στο ότι το νικέλιο αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδο), ενώ το κάδμιο αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδο). Στα πρώτα στάδια της επινόησης του ήταν συσσωρευτής ανοικτού τύπου, στον οποίο το οξυγόνο που απελευθερωνόταν κατά την φόρτιση έφευγε κατευθείαν στην ατμόσφαιρα, πράγμα το οποίο δεν επέτρεπε την κατασκευή σφραγισμένης συσκευασίας. Αυτό μαζί με το πολύ υψηλό κόστος των απαραίτητων υλικών ήταν οι παράγοντες που καθυστέρησαν την μαζική παραγωγή των συσσωρευτών αυτών.

Από το 1932 γίνονταν προσπάθειες βελτίωσης τους προτείνοντας την ιδέα ενσωμάτωσης πορώδους ηλεκτροδίου νικελίου σε μορφή πλάκας από ενεργά μέταλλα, τα οποία θα εξασφάλιζαν καλύτερη μεταφορά φορτίου και θα μειώναν σημαντικά το κόστος παραγωγής συσσωρευτών.

Όμως, μόλις μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο (το 1947) ήταν που οι επιστήμονες κατασκεύασαν την σχεδόν σημερινή μορφή σφραγισμένων συσσωρευτών Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd). Με την κατασκευή αυτή, τα εσωτερικά αέρια που απελευθερώνονταν κατά την φόρτιση απορροφούνταν από ένα μέρος της καθόδου αντί να απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα όπως αυτό γινόταν πριν. Εάν για κάποιο λόγο (αύξηση του ρεύματος φόρτισης, πτώση της θερμοκρασίας) η ταχύτητα ανοδικού σχηματισμού οξυγόνου γινόταν μεγαλύτερη από την ταχύτητα του καθοδικού ιοντισμού, τότε η απότομη αύξηση της εσωτερικής πίεσης μπορούσε να οδηγήσει στην

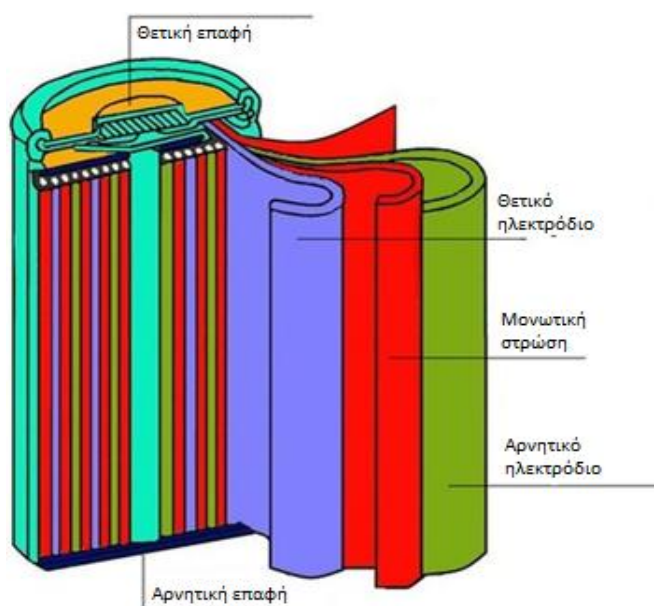
έκρηξη της μπαταρίας. Για να αποφεύγεται κάτι τέτοιο το πλαίσιο της μπαταρίας κατασκευάστηκε από ατσάλι, ενώ μερικές φορές ήταν και εξοπλισμένο με προστατευτική βαλβίδα.

Από τότε η κατασκευή των συσσωρευτών Ni-Cd δεν έχει υποστεί σημαντικές αλλαγές.

2.2 Συσσωρευτές Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd)

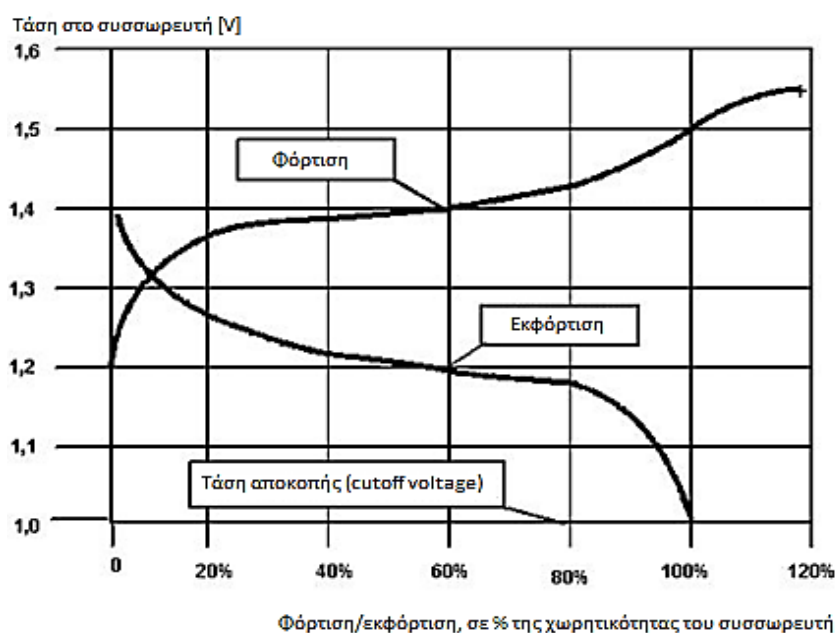
Οι συσσωρευτές Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd), όπως ειπώθηκε πριν, αποτέλεσαν την βάση για την παραγωγή όλων των συσσωρευτών Νικελίου. Αλλά λόγω της πολύ υψηλής τοξικότητας του Καδμίου, οι μπαταρίες αυτές πλέον δεν χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρονικές συσκευές και τείνουν να βγουν οριστικά από την αγορά. Πολύ σημαντικό ρόλο σε αυτό, στην Ευρώπη, έπαιξε η Οδηγία 2006/66/EC (Directive 2006/66/EC Battery Directive). Για τον λόγο αυτό στην παρούσα πτυχιακή εργασία δεν θα γίνει εκτενής ανάλυση των συσσωρευτών αυτών, παρά μία σύντομη αναφορά.

Την βάση κάθε συσσωρευτή την αποτελούν το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Στην προκειμένη περίπτωση, στις μπαταρίες Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd), το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) περιλαμβάνει υδροξείδιο (NiOOH) με γραφιτούχα σκόνη (5-8%), ενώ το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) – μεταλλικό Κάδμιο (Cd) σε μορφή σκόνης. Παρακάτω παρουσιάζεται η εικόνα 2 που απεικονίζει συσσωρευτή Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) σε τομή.



Συσσωρευτές αυτού του τύπου συχνά αποκαλούνται «τύπου ρολού» (jelly-roll) για τον λόγο ότι τα ηλεκτρόδια μαζί με το μονωτικό στρώμα είναι τυλιγμένα σε ένα κύλινδρο (ρολό), τοποθετημένα μέσα στο πλαίσιο και είναι εμβαπτισμένα σε ηλεκτρολύτη. Ο μονωτής είναι και αυτός εμβαπτισμένος στον ηλεκτρολύτη και χωρίζει τις πλάκες τη μια από την άλλη. Ως ηλεκτρολύτης συνήθως λειτουργεί το υδροξείδιο του Καλίου (KOH) με προσθήκη υδροξειδίου του Λιθίου (LiOH) που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της χωρητικότητας κατά 20%.

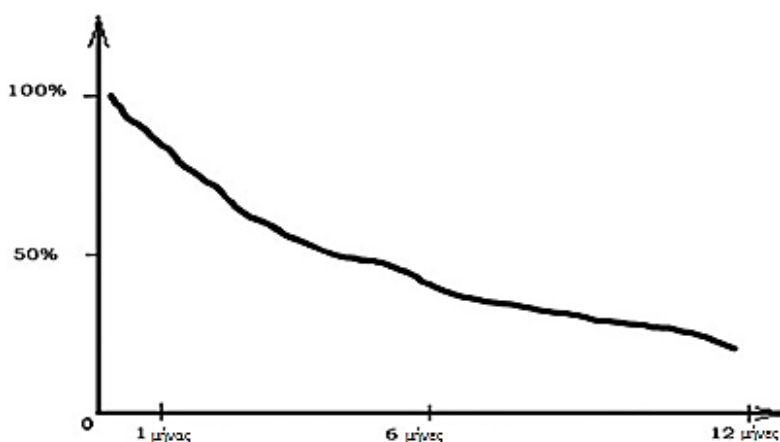
Κατά την αποφόρτιση το νικέλιο και το κάδμιο μετατρέπονται σε υδροξείδιο του Νικελίου $Ni(OH)_2$ και υδροξείδιο του Καδμίου $Cd(OH)_2$. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα 1 που περιγράφει το προφίλ που ακολουθεί η τάση ενός συσσωρευτή κατά την φόρτιση και την αποφόρτιση.



Διάγραμμα 1: Τάση στα άκρα ενός συσσωρευτή Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) κατά την διάρκεια φόρτισης και αποφόρτισης συναρτήσει του ποσοστού επιπέδου φόρτισης σε %.

Επίσης σημαντικό είναι να αναφερθεί και το φαινόμενο της απώλειας του ηλεκτρικού φορτίου στους συσσωρευτές Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd). Παρακάτω παρουσιάζεται το

διάγραμμα 2 που δείχνει το πώς μία μπαταρία Νικελίου – Καδμίου χάνει το ηλεκτρικό φορτίο της όταν αυτή δεν χρησιμοποιείται.



Διάγραμμα 2: Καμπύλη αυτοεκφόρτισης (self-discharge) των συσσωρευτών Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd).

Όπως επιώθηκε και προηγουμένως, ο αριθμός των παραγόμενων συσσωρευτών Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) μειώνεται σημαντικά και αυτοί αντικαθίστανται από τους συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

2.3 Συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH)

Για πολλές δεκαετίες οι μπαταρίες Νικελίου – Καδμίου (Ni-Cd) χρησιμοποιούνταν ευρέως σε διάφορους τομείς, αλλά η υψηλή τοξικότητα κατά την παραγωγή υποχρέωσε τους ανθρώπους να αναζητήσουν εναλλακτικές τεχνολογίες. Ως αποτέλεσμα της αναζήτησης αυτής δημιουργήθηκαν οι συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH), οι οποίοι κατασκευάζονται και σήμερα.

Παρά το γεγονός ότι οι έρευνες για την κατασκευή των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) ξεκίνησαν την δεκαετία του 1970, ευσταθείς δεσμοί Υδριδίου μετάλλου, που να είναι ικανοί να δένουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου, εφευρέθηκαν μόλις 10 χρόνια αργότερα.

Στις 15 Απριλίου το 1975 καταχωρήθηκε η πρώτη ευρεσιτεχνία από τους Gutjahr M.A., Schmid R. και Beccu K.D στην οποία περιγράφεται η πρώτη μπαταρία Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH), όπου ως βασικό δραστικό υλικό ηλεκτρόδιο υδριδίου μετάλλου χρησιμοποιήθηκε το κράμα LaNi₅. Στα πρώτα πειράματα με τα μεταλλικά υδρίδια, οι συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) έδειχναν μεγάλη αστάθεια και οι ερευνητές δεν μπορούσαν να πετύχουν την επιθυμητή χωρητικότητα. Γι' αυτό η βιομηχανική χρήση των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) άρχισε να γίνεται μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1980 μετά την δημιουργία του κράματος La-Ni-Co, που επέτρεπε την ηλεκτροχημικά επαναφερόμενη (restorable) απορρόφηση υδρογόνου για περισσότερους από 100 κύκλους. Από την εποχή εκείνη η κατασκευή των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) συνεχώς βελτιωνόταν με μεγάλη πρόοδο να παρατηρείται στην ενεργειακή πυκνότητα τους. Οι συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) στην κατασκευή τους είναι όμοιοι με τους συσσωρευτές Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd) (πίνακας 1). Ωστόσο, η ειδική ενέργεια των μπαταριών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι σημαντικά μεγαλύτερη αυτής των μπαταριών Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd).

Χαρακτηριστικό	Συσσωρευτές	
	Ni-Cd	Ni-MH
Ονομαστική τάση V	1,2	1,2
Ειδική ενέργεια:		
W*h/kg	20 - 40	50 - 80
W*h/dm ³	60 - 120	100 - 270
Ειδική ισχύς, W/kg	50 - 400	50 - 1100
Διάρκεια ζωής:		
Έτη	1 - 5	1 - 5
Κύκλοι	500 - 1000	500 - 2000
Αυτοεκφόρτιση, %	20 - 30 (σε 28 μέρες)	20 - 40 (σε 28 μέρες)

Θερμοκρασία λειτουργίας, °C	- 50 έως +60	- 40 έως +60
Βλαβερές ουσίες	Cd	καμία

Πίνακας 1. Σύγκριση χαρακτηριστικών συσσωρευτών Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) και Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

Μεγάλη διασπορά μερικών παραμέτρων στον πίνακα 1 οφείλεται στην διαφορετική κατασκευή του κάθε τύπου συσσωρευτή. Εξαιρετικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι η υψηλή χωρητικότητα, οι υψηλές ιδιότητες ισχύος (ικανότητα φόρτισης και αποφόρτισης με υψηλά ρεύματα), η ικανότητα αντοχής σε υπερβολικό φορτίο και η εξαιρετικά μεγάλη αποφόρτιση. Επίσης, ένα πολύ μεγάλο πλεονέκτημα των συσσωρευτών αυτών από εκείνων του Νικελίου Καδμίου (Ni-Cd) είναι η απουσία της πολύ βλαβερής ουσίας - καδμίου. Όσον αφορά την τάση, τις διαστάσεις και το βάρος καθώς και την κατασκευαστική τεχνολογία τα δύο παραπάνω είδη είναι πολύ όμοια και μπορούν να υποκαθιστούν το ένα το άλλο τόσο στην παραγωγή, όσο και στην χρήση τους.

Η αντικατάσταση του αρνητικού ηλεκτροδίου επέτρεψε την αύξηση της μάζας του δραστικού θετικού ηλεκτροδίου, που καθορίζει την χωρητικότητα του συσσωρευτή, κατά 1,3-2 φορές. Έτσι, οι συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη ειδική ενέργεια σε σχέση με τους συσσωρευτές Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd).

Λόγω της ομοιότητας των δύο αυτών συσσωρευτών, οι τομείς στους οποίους βρίσκουν εφαρμογή είναι πολύ κοντινοί, οι συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) χρησιμοποιούνται στα κινητά τηλέφωνα, ραδιοτηλέφωνα, scanners, φακούς, ραδιοσταθμούς, ηλεκτρικά ποδήλατα, ηλεκτρικά αυτοκίνητα, υβριδικά αυτοκίνητα, ηλεκτρονικούς μετρητές, συσκευές αντιγράφων ασφαλείας (MBU) και κεντρικούς επεξεργαστές (CP) υπολογιστών και λάπτοπ, συσκευές ανίχνευσης καπνού και φλόγας, συσκευές συναγερμού, συσκευές οικολογικής ανάλυσης νερού και αέρα, μονάδες μνήμης ηλεκτρονικά ελεγχόμενων μηχανημάτων κατεργασιών, κομπιουτεράκια, ηλεκτρικές ξυριστικές μηχανές, ακουστικές συσκευές, ηλεκτρονικά παιχνίδια κ.ο.κ.

Σε αντίθεση με τους συσσωρευτές Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd), στους Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH), ως άνοδος χρησιμοποιείται κράμα μετάλλων που απορροφά το υδρογόνο. Ο αλκαλικός ηλεκτρολύτης εδώ και πάλι δεν παίζει κάποιο

ρόλο στην αντίδραση που βασίζεται στη μεταφορά των ιόντων υδρογόνου μεταξύ των ηλεκτροδίων. Κατά την φάση της φόρτισης το υδροξείδιο του νικελίου Ni(OH)_2 μετατρέπεται σε NiOOH , δίνοντας έτσι το υδρογόνο στο κράμα του αρνητικού ηλεκτροδίου. Η απορρόφηση του υδρογόνου δεν είναι ισοθερμική αντίδραση, γι' αυτό τα μέταλλα για το κράμα πάντα επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε το ένα από αυτά κατά την «δέσμευση» του αερίου να εκπέμπει θερμότητα, ενώ το άλλο αντιθέτως να απορροφά. Θεωρητικά, αυτό έπρεπε να εξασφαλίζει θερμική ισορροπία, ωστόσο οι συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) θερμαίνονται περισσότερο απ' ό,τι αυτές του Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd).

Η επιτυχία των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) οφείλεται στην υψηλή ενεργειακή πυκνότητα τους και στην μη τοξικότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους.

2.3.1 Οι βασικές χημικές διαδικασίες των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

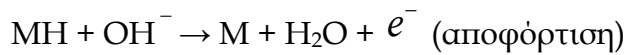
Στους συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH), όπως και στους συσσωρευτές Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd), ως θετικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο νικελίου, ενώ ως αρνητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο κράματος νικελίου και σπανίων μετάλλων που απορροφά υδρογόνο, σε αντίθεση με το αρνητικό ηλεκτρόδιο καδμίου που χρησιμοποιείται στους συσσωρευτές Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd).

Στο θετικό ηλεκτρόδιο νικελίου στους συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:



Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, το μέταλλο με το υδρογόνο που απορροφάται μετατρέπεται σε υδρίδιο του μετάλλου:



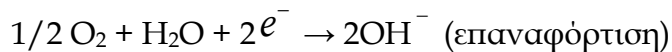
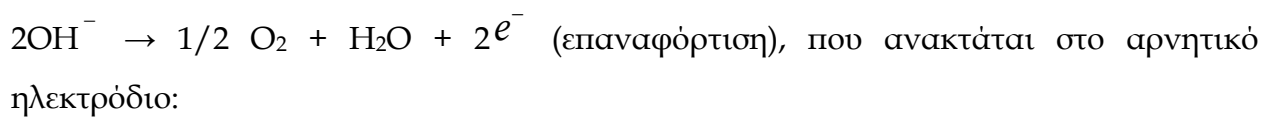


Η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στον συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι:



Ο ηλεκτρολύτης λαμβάνει μέρος στην κύρια αντίδραση κατά την οποία παράγεται το ρεύμα.

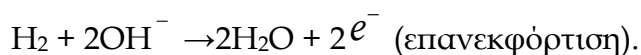
Μετά την μεταφορά του 70-80% της χωρητικότητας και κατά την επαναφόρτιση στο ηλεκτρόδιο νικελίου αρχίζει να απελευθερώνεται οξυγόνο:



Οι δύο τελευταίες αντιδράσεις εξασφαλίζουν ένα κλειστό κύκλο για το οξυγόνο. Επίσης, κατά την ανάκτηση του οξυγόνου εξασφαλίζεται επιπλέον χωρητικότητα του ηλεκτροδίου του υδριδίου του μετάλλου με τον σχηματισμό της ομάδας OH^- . Κατά την αποφόρτιση, μετά την εξάντληση της χωρητικότητας του θετικού ηλεκτροδίου (κατά την επανεκφόρτιση), σε αυτό λαμβάνει χώρα μία παράπλευρη αντίδραση απελευθέρωσης υδρογόνου:



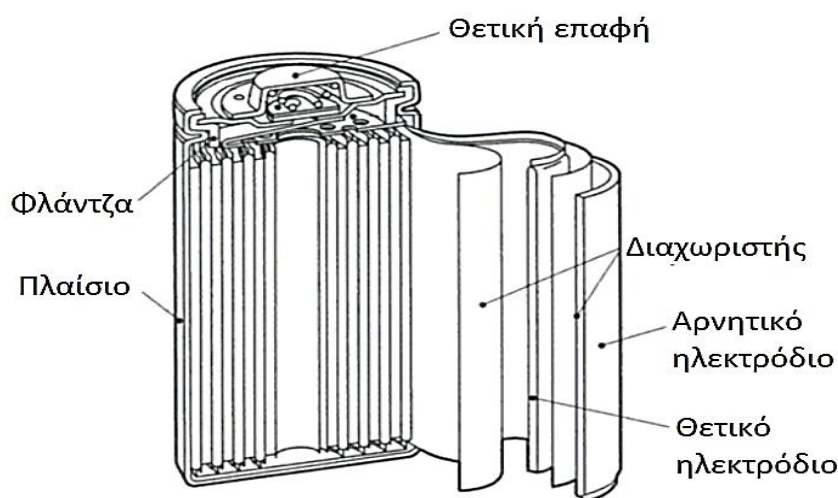
Το υδρογόνο μέσω του πορώδη διαχωριστή φτάνει στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και οξειδώνεται σε αυτό:



2.3.2 Η κατασκευή των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

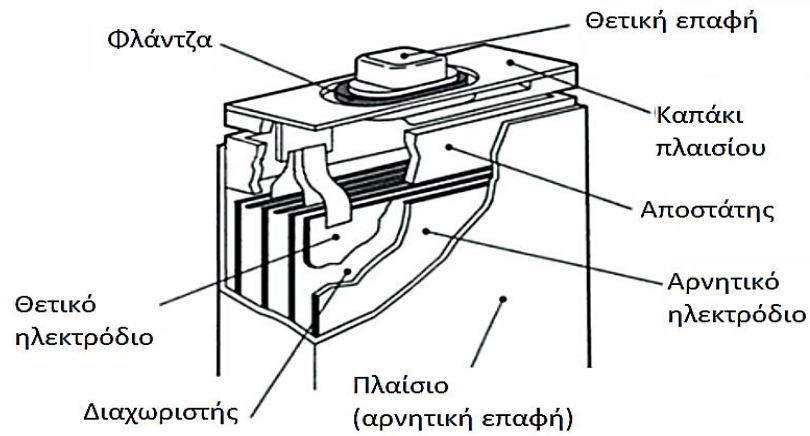
Οι συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) με βάση το σχήμα κατασκευής τους χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες. Δηλαδή:

σε συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) κυλινδρικής μορφής. Το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο σε αυτούς τους συσσωρευτές είναι χωρισμένα με τη βοήθεια του διαχωριστή (separator), τυλιγμένα σε μορφή ρολού, ο οποίος είναι τοποθετημένος στο πλαίσιο και σφραγισμένος με τη φλάντζα και το καπάκι (θετική επαφή). Το καπάκι έχει βαλβίδα ασφαλείας, η οποία σε περίπτωση εσφαλμένης λειτουργίας του συσσωρευτή, ενεργοποιείται σε πίεση 2-4 MPa. Παρακάτω στην εικόνα 3 απεικονίζεται ένας κυλινδρικός συσσωρευτής Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).



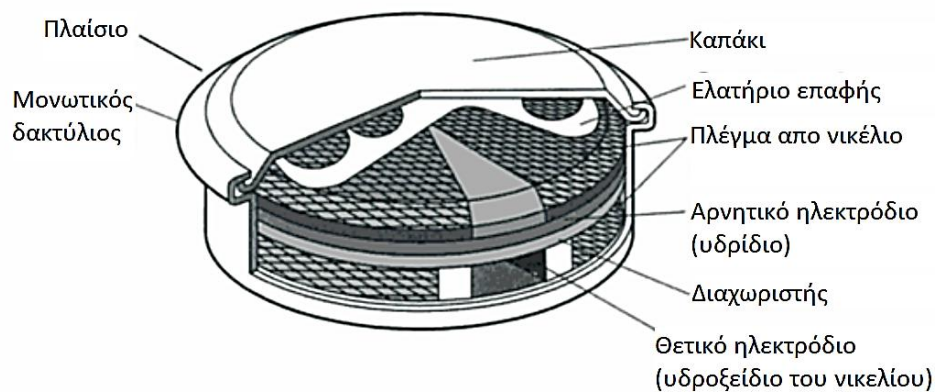
Εικόνα 3. Δομή ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

σε πρισματικούς συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH). Το θετικό και αρνητικό ηλεκτρόδιο σε αυτούς τους συσσωρευτές είναι τοποθετημένα εναλλάξ και μεταξύ τους βρίσκεται ο διαχωριστής (separator). Το όλο σύστημα τοποθετείται στο μεταλλικό ή πλαστικό πλαίσιο και σφραγίζεται με τη φλάντζα και το καπάκι. Στο πόμα συνήθως εγκαθίσταται ασφαλιστική βαλβίδα και όργανο μέτρησης πίεσης. Παρακάτω στην εικόνα 4 απεικονίζεται ένας πρισματικός συσσωρευτής Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).



Εικόνα 4. Δομή ενός πρισματικού συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

σε συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) μορφής κουμπιού (button configuration). Το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο σε αυτούς τους συσσωρευτές, που είναι συνήθως φτιαγμένα από «συμπιεσμένα» πλακίδια, τοποθετούνται εναλλάξ και μεταξύ τους βρίσκεται ο διαχωριστής (separator). Το «sandwich» των ηλεκτροδίων τοποθετείται μέσα στο πλαίσιο - ποτήρι (cup casing) και σφραγίζεται με τη φλάντζα και το καπάκι. Οι συσσωρευτές αυτής της κατηγορίας δεν έχουν βαλβίδα ασφαλείας, αλλά η κατασκευή τους, τους επιτρέπει να διαστέλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε είτε να «οπάνε» το ηλεκτρικό κύκλωμα είτε να ανοίγουν το σφράγισμα και να εκτονώνουν την υπερβολική πίεση. Παρακάτω στην εικόνα 5 απεικονίζεται ένας συσσωρευτής Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) μορφής κουμπιού (button configuration).



Εικόνα 5. Δομή ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) μορφής κουμπιού (button).

Στους συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) χρησιμοποιείται αλκαλικός ηλεκτρολύτης, που αποτελείται από υδροξείδιο του καλίου (KOH) με προσθήκη υδροξειδίου του λιθίου (LiOH). Ως διαχωριστής στους συσσωρευτές αυτούς συνήθως χρησιμοποιείται πολυπροπυλένιο και πολυαμίδιο πάχους 0,12-0,25 mm που επεξεργάζονται με παράγοντα διαβροχής.

Το κυριότερο μέταλλο που καθορίζει τα χαρακτηριστικά ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι το κράμα που απορροφά το υδρογόνο, που μπορεί να απορροφά όγκο υδρογόνου 1000 φορές τον ίδιο του τον όγκο.

Την πιο ευρεία εφαρμογή έχουν βρει τα κράματα τύπου $LaNi_5$, στα οποία ένα μέρος νικελίου έχει αντικατασταθεί από μαγγάνιο, κοβάλτιο και αλουμίνιο για την βελτίωση ευστάθειας και δραστηριότητας του κράματος. Για να μειώσουν το κόστος παραγωγής ορισμένες εταιρίες χρησιμοποιούν αντί για λανθάνιο, σύμμικτο μέταλλο (mischmetall) που περιλαμβάνει εκτός από λανθάνιο και δημήτριο, πρασεοδύμιο και νεοδύμιο.

Κατά το κύκλο φόρτισης-αποφόρτισης λαμβάνει χώρα διαστολή και συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος κραμάτων που απορροφούν το υδρογόνο κατά 15-25% λόγω της απορρόφησης και εκρόφησης του υδρογόνου. Οι αλλαγές αυτές οδηγούν σε σχηματισμό ρωγμών στο κράμα λόγω της αύξησης των εσωτερικών τάσεων. Γι' αυτούς τους λόγους η μέγιστη «χωρητικότητα» του αρνητικού ηλεκτροδίου σταδιακά μειώνεται. Σε συσσωρευτή με περιορισμένη ποσότητα ηλεκτρολύτη, η μείωση της χωρητικότητας γεννά προβλήματα, που έχουν σχέση με ανακατανομή του ηλεκτρολύτη. Για την επιβράδυνση των μη επιθυμητών διαδικασιών διασποράς και διάβρωσης του κράματος, οι οποίες στην ουσία καθορίζουν την διάρκεια ζωής των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH), χρησιμοποιούνται (εκτός από την βελτίωση της σύνθεσης και μεθόδου παραγωγής του κράματος) δύο βασικές μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει την μικροενθυλάκωση των σωματιδίων του κράματος, δηλαδή κάλυψη της επιφάνειας του με πορώδη στρώση (5-10%) της μάζας του νικελίου ή χαλκού. Η δεύτερη μέθοδος, η οποία έχει πιο ευρεία εφαρμογή στις μέρες μας, περιλαμβάνει την επεξεργασία της επιφάνειας των σωματιδίων του κράματος σε αλκαλικά διαλύματα για τον σχηματισμό προστατευτικών στρώσεων (μεμβρανών), που όμως διαπερνιούνται από το υδρογόνο.

2.3.3 Θετικό ηλεκτρόδιο.

Στους συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) χρησιμοποιούνται θετικά ηλεκτρόδια υδροξειδίων Νικελίου. Είναι ένα πάρα πολύ καλά αναπτυγμένο υλικό με σχεδόν 100 χρόνια ιστορία καθώς είναι ίδιας σύνθεσης με αυτά που χρησιμοποιούνται στους συσσωρευτές Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd). Το υλικό αυτό είναι πολύ ελκυστικό για τους κατασκευαστές καθώς με αυτό μπορούν να παραχθούν ηλεκτρόδια με πολύ μεγάλες επιφάνειες, το οποίο οδηγεί σε μεγάλες χωρητικότητες και μεγάλες πυκνότητες ρευμάτων. Επίσης, το θετικό ηλεκτρόδιο είναι αδιάλυτο στον ηλεκτρολύτη - υδροξείδιο του Καλίου (KOH), πράγμα το οποίο σημαίνει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και καλύτερη αντοχή στην κατάχρηση. Επιπλέον, μόνο ένα πρωτόνιο παίρνει μέρος στην αντίδραση φόρτισης/αποφόρτισης, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τις πολύ μικρές μεταβολές στην πυκνότητα και τη βελτιωμένη μηχανική ευστάθεια του ηλεκτροδίου κατά τους κύκλους λειτουργίας. Και τέλος, οι βαρυμετρικές και ογκομετρικές πυκνότητες ενέργειας των ηλεκτροδίων από υδροξείδια του Νικελίου είναι πολύ καλές.

2.3.4 Αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Το ενεργό στοιχείο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο στους συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι ουσιαστικά το υδρογόνο. Το υδρίδιο του μετάλλου, ανάλογα με τις ιδιότητες του, μπορεί να «κρατήσει» από 1% έως 7% υδρογόνου κατά βάρος πράγμα το οποίο το καθιστά πολύ αποδοτικό υλικό. Πρακτικά όμως σήμερα, τα υλικά των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) «κρατούν» μεταξύ 1% και 2% κατά βάρος.

Υπάρχουν πολλά στοιχειώδη υδρίδια του μετάλλου όμως τα περισσότερα δεν είναι πρακτικά για χρήση σε συσσωρευτές λόγω της υψηλής πίεσης ισορροπίας που αναπτύσσουν σε θερμοκρασίες δωματίου. Αυτό άλλαξε με την ανάπτυξη διαμεταλλικών

χημικών ενώσεων στις οποίες η αναλογία των «δυνατών» και «αδύναμων» στοιχείων ρυθμίζει την πίεση.

2.3.5 Διμεταλλικές χημικές ενώσεις

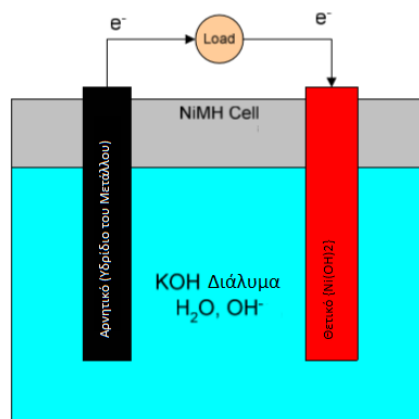
Διμεταλλικές χημικές ενώσεις είναι κράματα δύο ή περισσότερων μεταλλικών στοιχείων με στενές ζώνες ακέραιων στοιχειομετριών (narrow bands of integer stoichiometries). Οι χημικές αυτές ενώσεις χωρίζονται σε ομάδες που ταξινομούνται σε A_xB_y με βάση την σύνθεση και τη κρυσταλλική δομή. Τα A και B συστατικά με την σειρά τους μπορεί το καθένα τους να αποτελείται από διάφορα στοιχεία με διάφορες στοιχειομετρίες. Η παραλλαγή των συστατικών του υδριδίου μετάλλου επιτρέπει την κατασκευή υλικών με επιθυμητά χαρακτηριστικά για την χρήση τους σε συσσωρευτές όπως χαμηλή πίεση ισοροπίας, αντίσταση στη διάβρωση, μηχανική ευστάθεια, αντιστρεψιμότητα (reversibility), ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου και άλλα. Στον πίνακα 2 απεικονίζονται τα πιο κοινά υδρίδια του μετάλλου που έχουν βρει πρακτική εφαρμογή στους συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

A_xB_y κατηγορία (Βάσεις)	Συστατικά	Θεωρητική χωρητικότητα (mAh/g)	Χωρητικότητα που μετρήθηκε (mAh/g)	Σχολιασμοί
AB_5 ($LaNi_5$)	A: Mischmetal, La, Ce, Ti B: Ni, Co, Mn, Al	375	290-320	Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα σε NiMH μπαταρίες
AB_2 ($TiNi_2$)	A: V, Ti B: Zr, Ni (+Cr, Co, Fe, Mn)	756	300	Χρησιμοποιούνται σε μερικές NiMH μπαταρίες
AB (ZrNi)	A: Zr, Ti B: Ni, Fe, Cr, V	503		Χρησιμοποιούνται σε αρχικά στάδια ανάπτυξης αποθήκευσης υδρογόνου
A_2B (Ti_2Ni)	A: Mg, Ti B: Ni	1007	750	

Πίνακας 2. Υδρίδια του μετάλλου που χρησιμοποιούνται στον συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

2.3.6 Το στοιχείο του συσσωρευτή.

Το πλήρες στοιχείο του συσσωρευτή καθώς και η αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε αυτό αναπαρίσταται σχηματικά στην εικόνα 6.



Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση του στοιχείου του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

2.3.7 Τα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

Η ειδική χωρητικότητα των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι 0,24-0,3 Ah/g ή 1,2-1,5 Ah/cm³ τιμή η οποία είναι 3 φορές μεγαλύτερη της αντίστοιχης των συσσωρευτών Νικελίου - καδμίου (Ni-Cd). Επιπλέον, η ειδική ενέργεια των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) κυμαίνεται από 50-60 Wh/kg ή 100-200 Wh/lit. Η διάρκεια ζωής των περισσότερων συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) υπό την τήρηση των κανονισμών της IEC (International Electrotechnical Commission) - βάθος αποφόρτισης 60%, βρίσκεται ανάμεσα στο διάστημα των 500-1000 κύκλων λειτουργίας. Μερικές εταιρίες έχουν καταφέρει να αυξήσουν την διάρκεια ζωής των συσσωρευτών τους μέχρι και 2000-2500 κύκλους λειτουργίας και χρόνο λειτουργίας μέχρι 3-5 έτη. Επιπρόσθετα, η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι πολύ δύσκολο να μετρηθεί λόγω της εξάρτησης του δυναμικού

ισορροπίας (equilibrium potential) του ηλεκτροδίου υδροξειδίων νικελίου από τον βαθμό διάβρωσης του νικελίου, όπως και της εξάρτησης του δυναμικού (equilibrium potential) του ηλεκτροδίου υδριδίου του μετάλλου από τον βαθμό κορεσμού του σε υδρογόνο. Παρ' όλαυτα, με προσεγγιστική τιμή δυναμικού $-0,49\text{ V}$ για το ηλεκτρόδιο $\text{Ni}(\text{OH})_2 \mid \text{NiOOH}$ και με τιμή $-0,828\text{ V}$ για το ηλεκτρόδιο υδριδίου του μετάλλου, το οποίο έχει πίεση ισορροπίας υδρογόνου $0,1\text{ MPa}$, η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος θα είναι ίση με $1,318\text{ V}$. Η μείωση της πίεσης ισορροπίας του υδρογόνου κατά 10 φορές θα οδηγήσει στην αύξηση του θεωρητικού δυναμικού ηλεκτροδίου (που έχει ως συνέπεια την μείωση της τάσης ανοικτού κυκλώματος) μόλις κατά 29 mV . Η τάση ανοικτού κυκλώματος για τις πρώτες 24 ώρες μετά την φόρτιση του συσσωρευτή βρίσκεται στο διάστημα των $1,30\text{-}1,35\text{ V}$. Η ονομαστική τάση μεν, για τους συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) έχει επικρατήσει να είναι στα $1,2\text{ V}$.

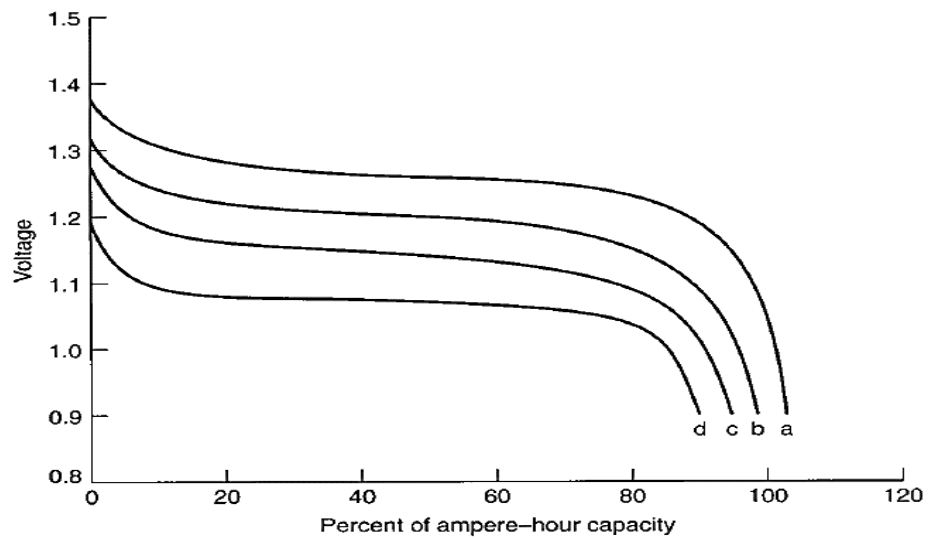
2.3.8 Αποφόρτιση των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

Τα χαρακτηριστικά αποφόρτισης των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι πολύ όμοια αυτών των συσσωρευτών Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd). Καθώς υπάρχουν τρία βασικά είδη κατασκευής τους, παρακάτω τα χαρακτηριστικά αποφόρτισης θα περιγραφούν χωριστά για το καθένα.

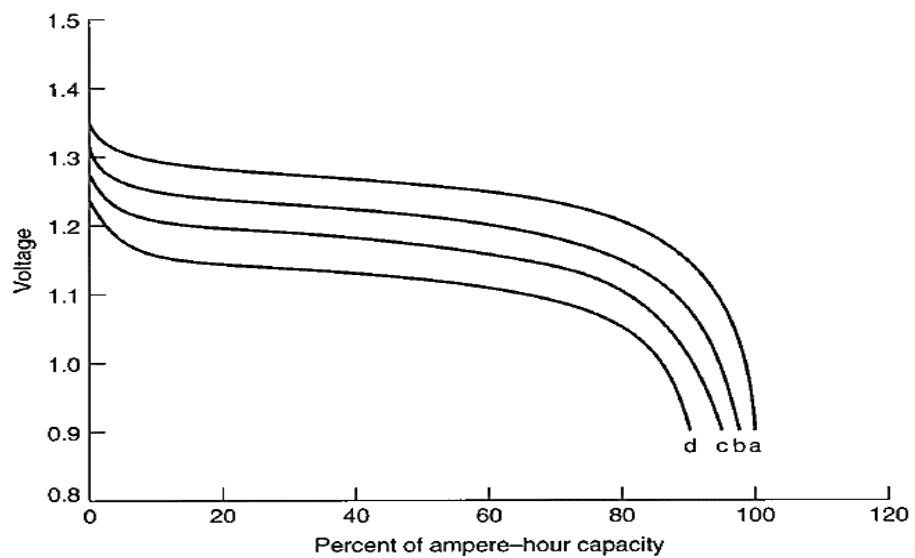
- **Κυλινδρικοί συσσωρευτές.**

Συνηθισμένες καμπύλες αποφόρτισης κυλινδρικών συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) υπό διάφορα σταθερά ρεύματα και θερμοκρασίες απεικονίζονται παρακάτω στα διαγράμματα 3-6.

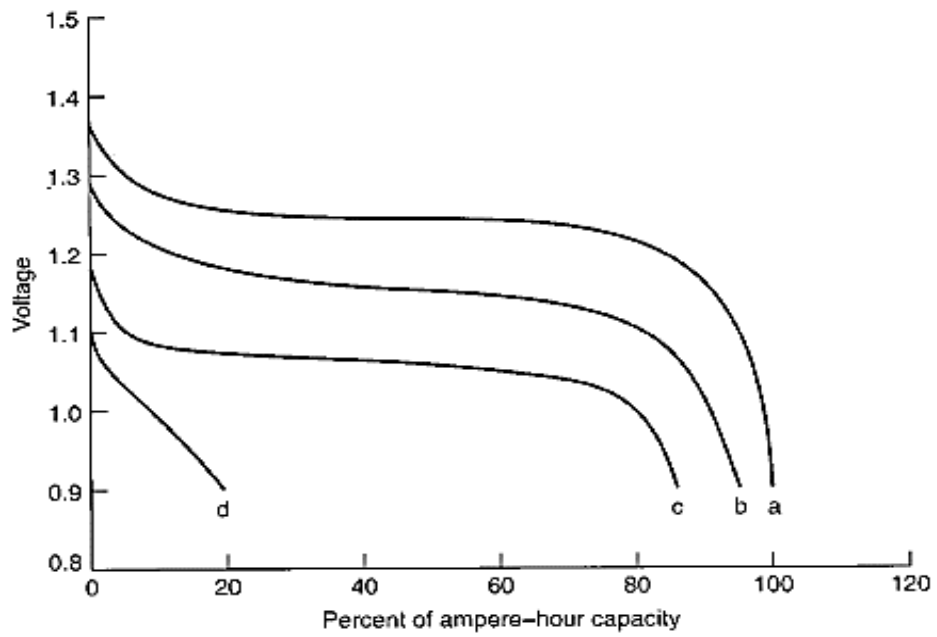
Πρέπει να σημειωθεί, ότι όταν αναφέρεται ρεύμα φόρτισης/αποφόρτισης π.χ. $0,2\text{C}$ αυτό σημαίνει ότι το ρεύμα αυτό είναι συναρτήση της χωρητικότητας του συσσωρευτή και υπολογίζεται από το γινόμενο των δυο αυτών παραγόντων.



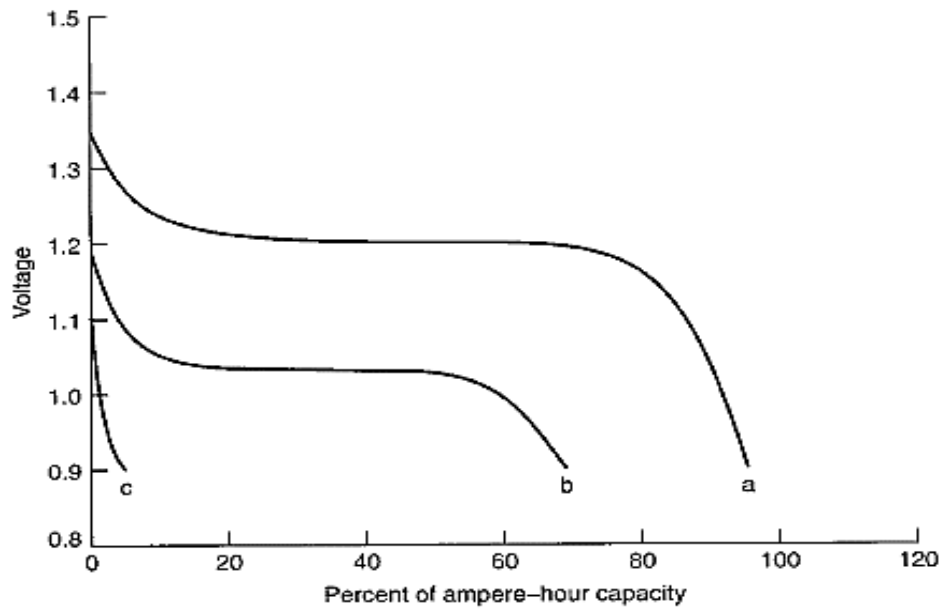
Διάγραμμα 3: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Ni-MH στους 20 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης: a - 0,2 C; b - 1 C; c - 2 C; d - 3 C.



Διάγραμμα 4: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Ni-MH στους 45 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης: a - 0,2 C; b - 1 C; c - 2 C; d - 3 C.



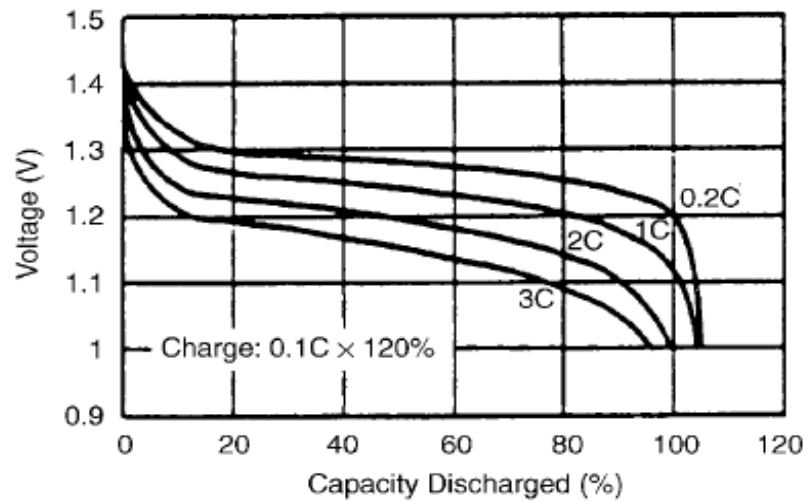
Διάγραμμα 5: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Ni-MH στους 0 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης: a - 0,2 C; b - 1 C; c - 2 C; d - 3 C.



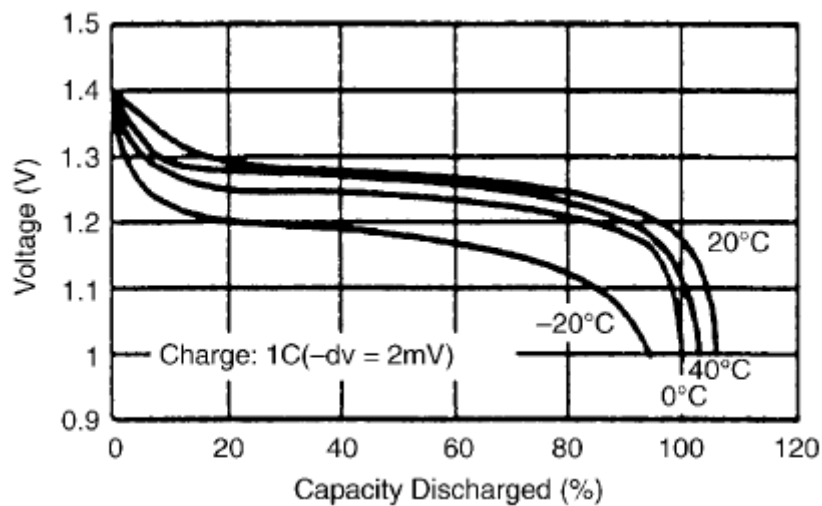
Διάγραμμα 6: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός κυλινδρικού συσσωρευτή Ni-MH στους -20 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης: a - 0,2 C; b - 1 C; c - 2 C; d - 3 C.

- Πρισματικοί συσσωρευτές

Συνηθισμένες καμπύλες αποφόρτισης πρισματικών συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) υπό διάφορα σταθερά ρεύματα και θερμοκρασίες απεικονίζονται παρακάτω στα διαγράμματα 7 και 8.



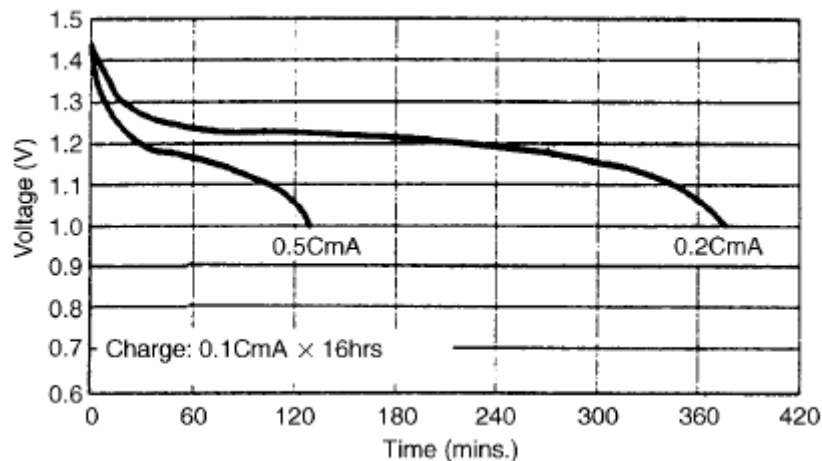
Διάγραμμα 7: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός πρισματικού συσσωρευτή Ni-MH στους 20 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης.



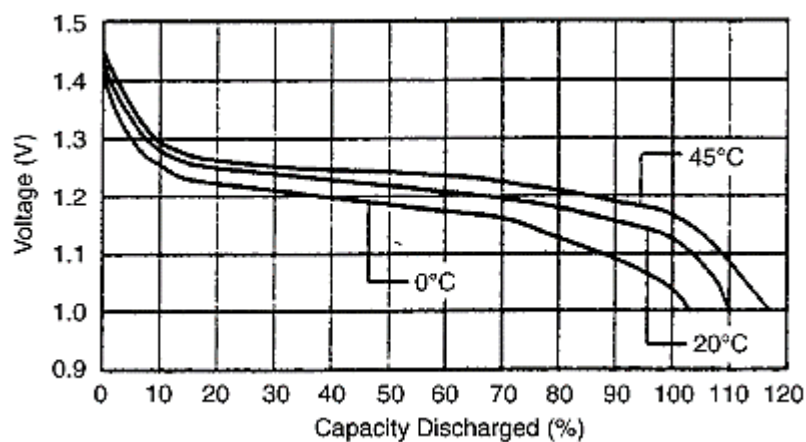
Διάγραμμα 8: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός πρισματικού συσσωρευτή Ni-MH σε διάφορες θερμοκρασίες, με ρεύματα αποφόρτισης 0,2 C.

- **Συσσωρευτές κουμπιά (button batteries)**

Συνηθισμένες καμπόλες αποφόρτισης συσσωρευτών κουμπιών (button batteries) Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) σε διάφορα σταθερά ρεύματα και θερμοκρασίες απεικονίζονται παρακάτω στα διαγράμματα 9 και 10.



Διάγραμμα 9: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός συσσωρευτή κουμπιού (button battery) Ni-MH στους 20 °C με διαφορετικά ρεύματα αποφόρτισης.

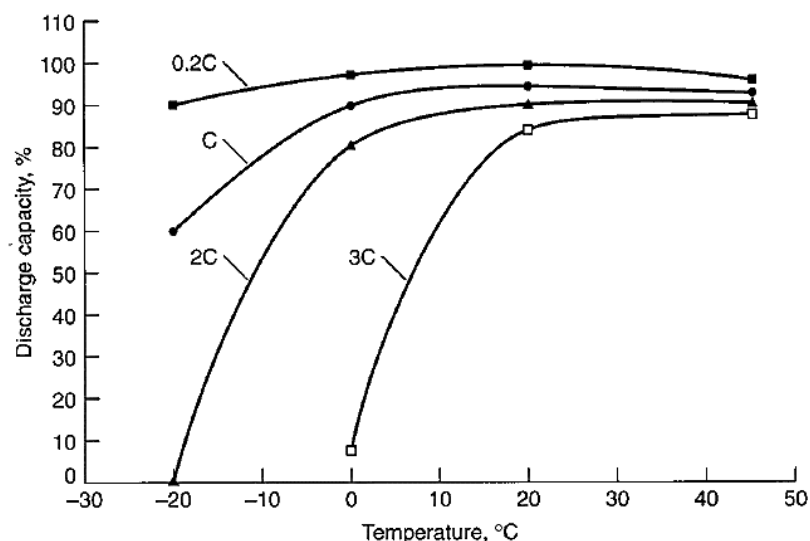


Διάγραμμα 10: Χαρακτηριστικά αποφόρτισης ενός συσσωρευτή κουμπιού (button battery) Ni-MH σε διάφορες θερμοκρασίες, με ρεύματα αποφόρτισης 0,2 C.

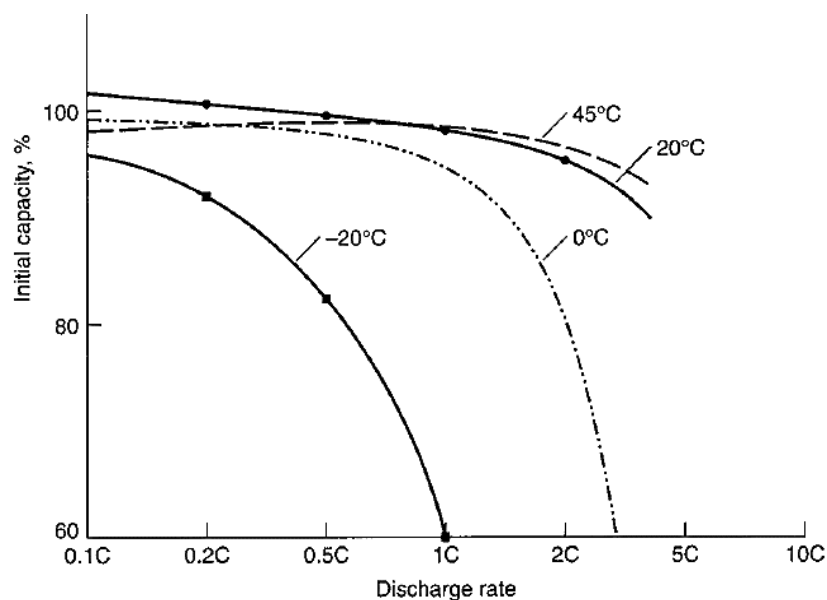
Όπως ήταν αναμενόμενο, η τάση αποφόρτισης εξαρτάται από το ρεύμα αποφόρτισης και τη θερμοκρασία αποφόρτισης. Συνήθως, όσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα και όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο χαμηλότερη είναι η τάση λειτουργίας. Αυτό οφείλεται στην υψηλότερη πτώση της εσωτερικής αντίστασης με αυξανόμενο ρεύμα και αυξανόμενη αντίσταση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, εξαιτίας της σχετικά

χαμηλής αντίστασης των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) (όπως και των συσσωρευτών Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd)), αυτή η πτώση της τάσης είναι μικρότερη από τις αντίστοιχες πτώσεις που εμφανίζουν τα άλλα είδη συσσωρευτών.

Όπως η τάση αποφόρτισης, έτσι και το ηλεκτρικό φορτίο του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) εξαρτάται από το ρεύμα αποφόρτισης και τη θερμοκρασία αποφόρτισης. Αυτό είναι εύκολο να παρατηρηθεί από τα παρακάτω διαγράμματα 11 και 12.



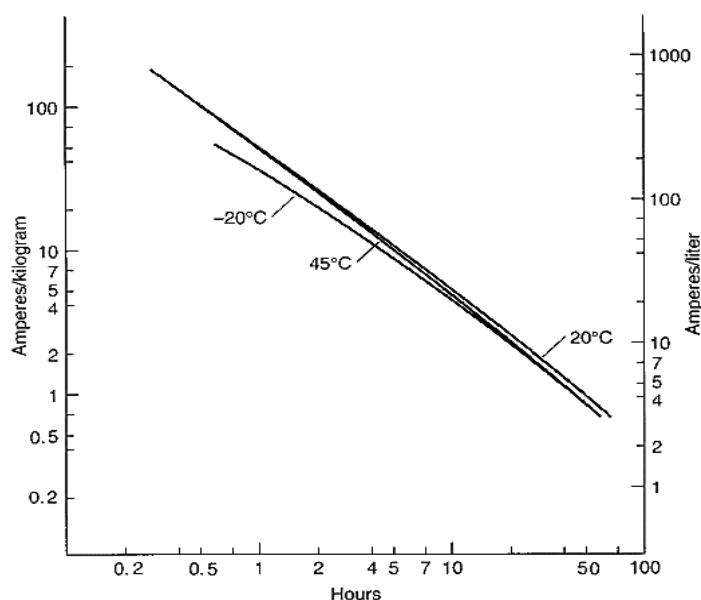
Διάγραμμα 11: Ηλεκτρικό φορτίο του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) συναρτήσει της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος με διάφορα ρεύματα αποφόρτισης και τάση αποκοπής στα 1,0 V ανά στοιχείο.



Διάγραμμα 12: Ηλεκτρικό φορτίο (% του 0,2C βαθμού) του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) συναρτήσει του ρυθμού αποφόρτισης (C βαθμού) σε διάφορες θερμοκρασίες του περιβάλλοντος και τάση αποκοπής στα 1,0 V ανά στοιχείο.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι το ηλεκτρικό φορτίο που ανακτάται από την μπαταρία εξαρτάται από την τάση αποκοπής (cutoff voltage). Έτσι, το φορτίο που ανακτάται μπορεί να αυξηθεί εάν μειωθεί η τάση αποκοπής (cutoff voltage), ειδικά στις περιπτώσεις, που το ρεύμα αποφόρτισης είναι υψηλό και η θερμοκρασία χαμηλή, η τάση τότε πέφτει πιο γρήγορα. Ωστόσο, ένας συσσωρευτής δεν θα έπρεπε να αποφορτίζεται μέχρι την πολύ χαμηλή τάση αποκοπής (cutoff voltage) αφού αυτό μπορεί να βλάψει πολύ σοβαρά τα στοιχεία. Η συνηθισμένη τάση αποκοπής (cutoff voltage) για συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι ίση με 1,0 V.

Τα παραπάνω διαγράμματα μαζί με αυτό που παρουσιάζεται παρακάτω (διάγραμμα 13), αν είναι γνωστή η ονομαστική χωρητικότητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμηθεί το ηλεκτρικό φορτίο και ο χρόνος λειτουργίας συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) που θα δουλέψει υπό κάποια θερμοκρασία και με κάποιο ρυθμό αποφόρτισης. Το ποσοστό του ονομαστικού ηλεκτρικού φορτίου που μπορεί να ανακτηθεί υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να οριστεί κατευθείαν από τα προηγούμενα διαγράμματα.

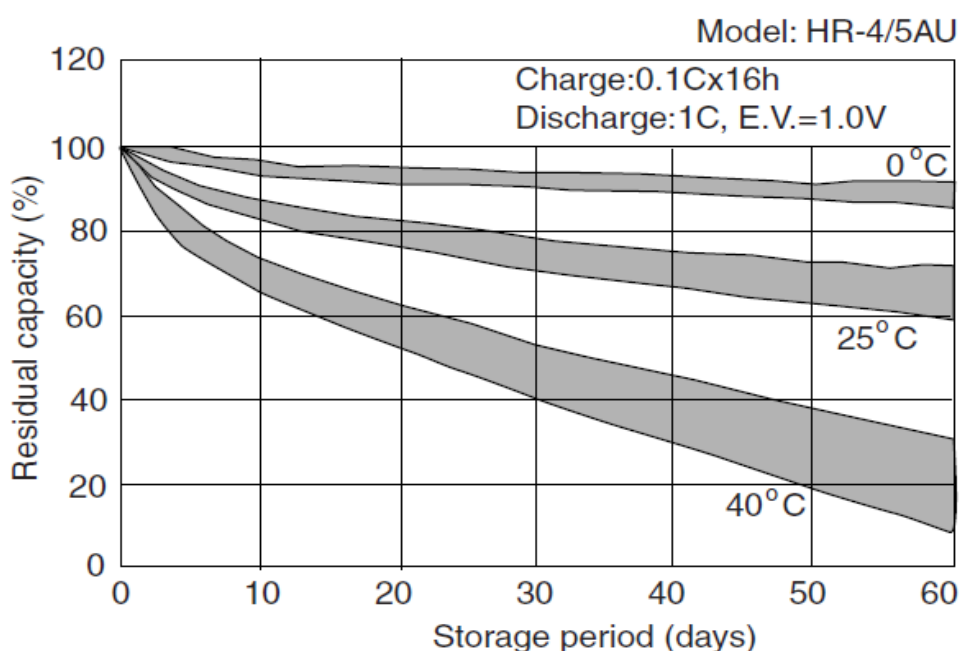


Διάγραμμα 13: Χρόνος λειτουργίας συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) υπό διάφορες θερμοκρασίες και ρυθμό αποφόρτισης. Βασίζεται σε ενεργειακή πυκνότητα των 60 Ah/kg και 200 Ah/L υπό ονομαστικές συνθήκες στους 20 °C και τάση αποκοπής 1,0 V ανά στοιχείο.

Η εκτίμηση πάνω στα διαγράμματα αυτά είναι έγκυρη για συσσωρευτές με δομή και συμπεριφορά όμοια των πρότυπων συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-μετάλλου (NiMH). Για πιο ακριβής εκτιμήσεις θα πρέπει να χρησιμοποιούνται διαγράμματα του κατασκευαστή.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) έχουν μια ιδιότητα, την λεγόμενη αποφόρτιση υπό κενό φορτίο / αυτοεκφόρτιση (Self-Discharge). Αυτό οφείλεται στις αντιδράσεις των κατάλοιπων υδρογόνου μέσα στο στοιχείο (η ατμόσφαιρα μέσα στο στοιχείο είναι υδρογόνο) με το θετικό ηλεκτρόδιο αλλά και την αργή (αλλά αναστρέψιμη με τη φόρτιση) διάσπαση/αποσύνθεση (decomposition) των δύο ηλεκτροδίων.

Ο ρυθμός της αποφόρτισης υπό κενό φορτίο εξαρτάται από την θερμοκρασία στην οποία αποθηκεύεται ο συσσωρευτής και τον χρόνο: όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερος ο ρυθμός της αυτοεκφόρτισης. Αυτό απεικονίζεται στο διάγραμμα 14 που παρουσιάζεται παρακάτω.



Διάγραμμα 14: Η απώλεια του ηλεκτρικού φορτίου σε συσσωρευτές Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) της εταιρίας Sanyo Electrical Co. Ltd. κατά την αποθήκευση σε διάφορες θερμοκρασίες.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός της αποφόρτισης υπό κενό φορτίο (self-discharge) εξαρτάται από το μέγεθος και την κατασκευή του στοιχείου, τις συνθήκες φόρτισης και αποφόρτισης κ.α. Επίσης, όσο πιο ακραίες είναι οι συνθήκες αποφόρτισης του συσσωρευτή, π.χ. υψηλός ρυθμός αποφόρτισης, τόσο μεγαλύτερη είναι η απώλεια του ηλεκτρικού φορτίου στον συσσωρευτή όταν μείνει αδρανής για κάποιο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, μακροπρόθεσμη αποθήκευση συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH), σε ήπιες θερμοκρασίες, είτε σε φορτισμένη ή μη φορτισμένη κατάσταση και η τυχόν απώλεια του φορτίου, δεν έχουν μόνιμη επίδραση στην χωρητικότητα της μπαταρίας. Η ονομαστική χωρητικότητα επαναφέρεται με δύο ή τρεις ολοκληρωμένους κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης. Ωστόσο, η αποθήκευση όπως και η λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να χαλάσει τα σφραγίσματα και τους διαχωριστές με αποτέλεσμα να χειροτερέψουν σημαντικά τα χαρακτηριστικά του συσσωρευτή όπως η χωρητικότητα, ο χρόνος λειτουργίας και η διάρκεια ζωής του. Οι προτεινόμενες θερμοκρασίες λειτουργίας και αποθήκευσης των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι από 20 έως 30 °C. Η συμπεριφορά των άλλων ειδών συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι ίδια με αυτή του κυλινδρικού που απεικονίζεται πιο πάνω.

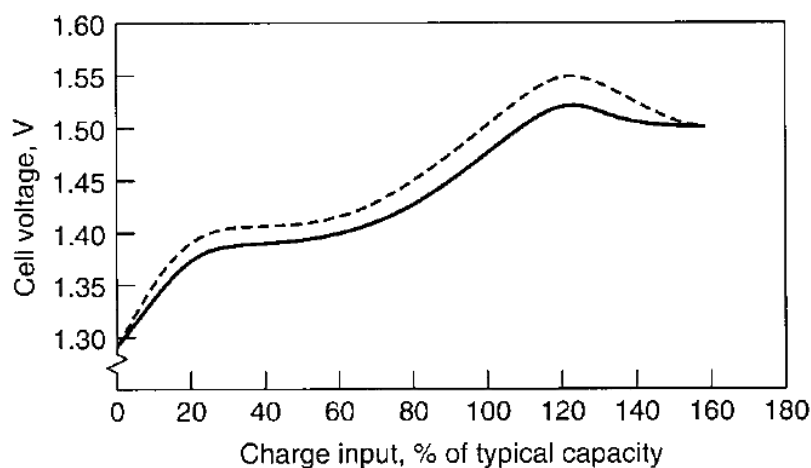
2.3.8 Φόρτιση των συσσωρευτών.

Φόρτιση είναι η αποθήκευση ενέργειας μέσα στον πυκνωτή για μελλοντική χρήση. Η μετέπειτα απόδοση του όπως και γενικά η διάρκεια ζωής του εξαρτάται από την ορθότητα της διαδικασίας φόρτισης. Τα κύρια κριτήρια για μία ορθή φόρτιση ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) είναι:

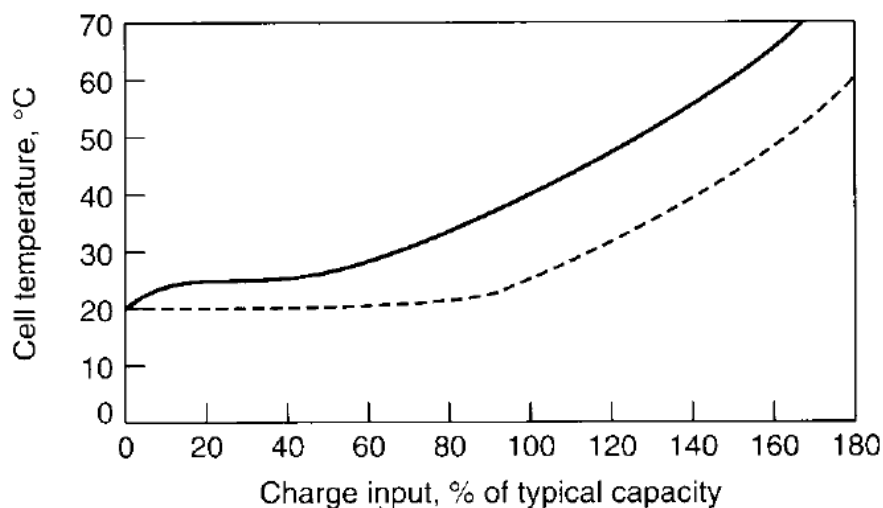
- Να φορτίζεται μέχρι το μέγιστο της χωρητικότητας του,
- Να περιορίζεται η υπερφόρτιση,
- Να αποφεύγονται οι υψηλές θερμοκρασίες.

Η συμπεριφορά των συσσωρευτών Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) κατά την φόρτιση είναι σχεδόν ίδια με αυτή των Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd) με την διαφορά ότι η πρώτοι είναι πιο ευαίσθητοι στις υπερφορτίσεις, γεγονός στο οποίο πρέπει να δίνεται

μεγάλη προσοχή κατά την φόρτιση. Η πιο κοινή μέθοδος φόρτισης των συσσωρευτών αυτών είναι φόρτιση με σταθερό ρεύμα, όπου η τιμή του ρεύματος θα πρέπει να περιορίζεται για αποφυγή υπερθερμάνσεων. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα 15 και 16, τα οποία περιγράφουν την συμπεριφορά φόρτισης ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) και ενός Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd).

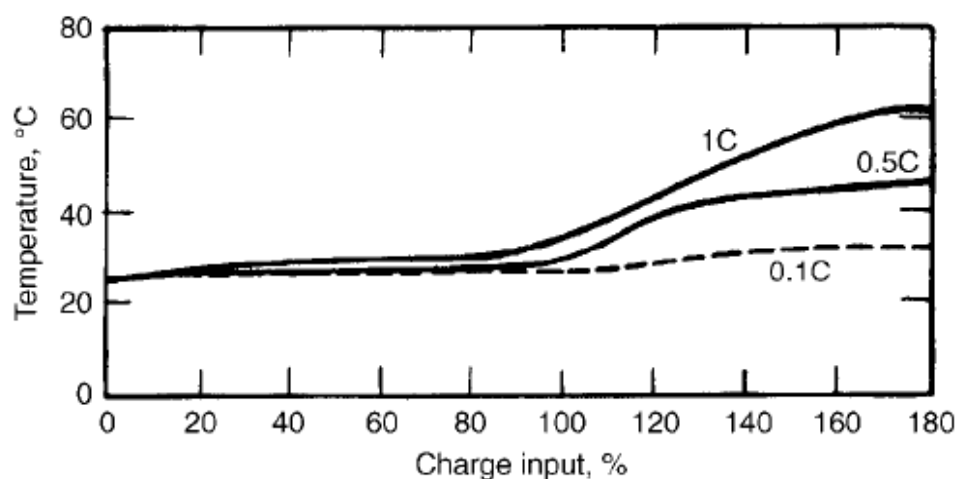


Διάγραμμα 15: Σύγκριση συνηθισμένης συμπεριφοράς φόρτισης ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) (σμπλαγής γραμμής) και ενός Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd) (διακεκομμένη γραμμή) ως προς την τάση.



Διάγραμμα 16: Σύγκριση συνηθισμένης συμπεριφοράς φόρτισης ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) (σμπλαγής γραμμής) και ενός Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) (διακεκομμένη γραμμή) ως προς την θερμοκρασία.

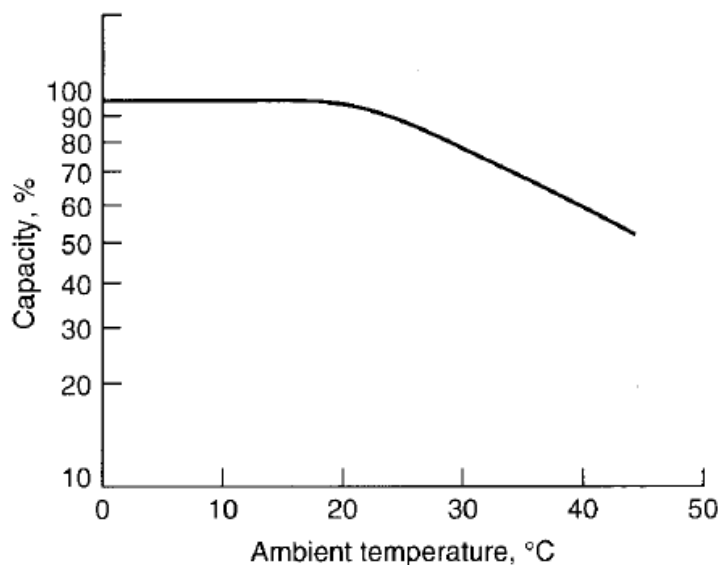
Η τάση και των δύο συσσωρευτών αυξάνεται όσο αυτοί δέχονται ηλεκτρικό φορτίο. Κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης φόρτισης, η θερμοκρασία του συσσωρευτή Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd) παραμένει σχετικά σταθερή επειδή η αντίδραση της φόρτισης του είναι ενδοθερμική. Η θερμοκρασία του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH), από την άλλη, αυξάνεται σταδιακά, επειδή η αντίδραση της φόρτισης του είναι εξωθερμική. Όταν ο συσσωρευτής πλησιάζει τα 75-80% της φόρτισης, η τάση αυξάνεται πιο απότομα λόγω της δημιουργίας οξυγόνου στο θετικό ηλεκτρόδιο και η θερμοκρασία, και στις δύο περιπτώσεις, αυξάνεται λόγω της εξωθερμικής αντίδρασης ανασυνδυασμού οξυγόνου (oxygen-recombination). Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας του στοιχείου προκαλεί την πτώση τάσης όταν η μπαταρία φτάνει στην πλήρη φόρτιση της και μπαίνει στην υπερφόρτιση. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα 17 που απεικονίζει την αύξηση της θερμοκρασίας ανάλογα το ρυθμό φόρτισης.



Διάγραμμα 17: Θερμοκρασία του συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) συναρτήσει του ρυθμού φόρτισης.

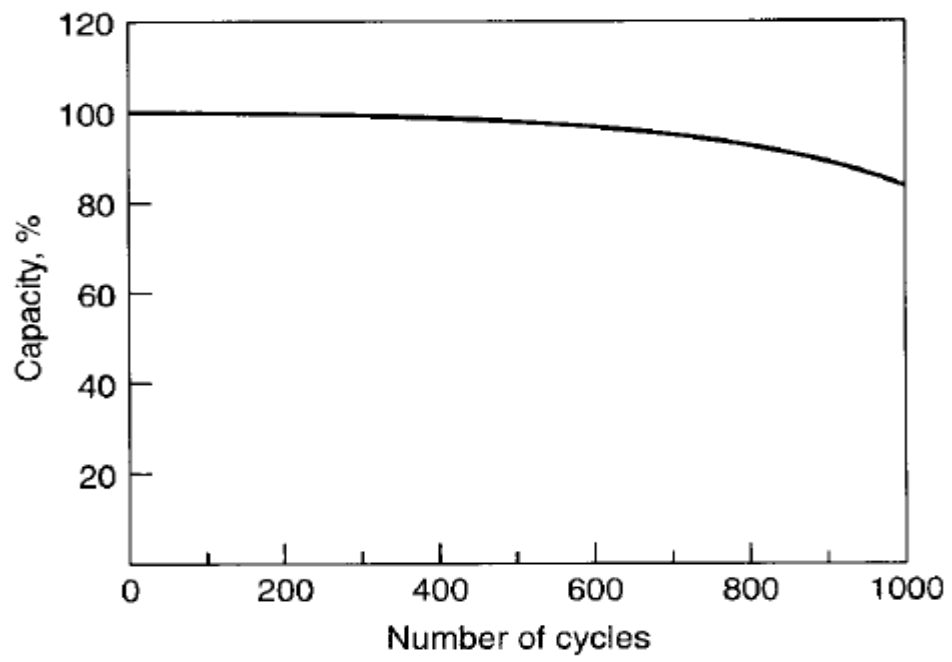
Όπως είναι ξεκάθαρο από το διάγραμμα, το ρεύμα φόρτισης έχει πολύ μεγάλη επίδραση στην θερμοκρασία που θα αναπτυχθεί στο συσσωρευτή κατά τη φόρτιση. Ομοίως επηρεάζεται και η πίεση μέσα στον συσσωρευτή. Αυτή η υψηλή αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης κάνει ξεκάθαρη την ανάγκη για σωστό έλεγχο της φόρτισης για αποφυγή ζημιών στον συσσωρευτή.

Για την βέλτιστη απόδοση και τον μεγαλύτερο αριθμό κύκλων ζωής, ένας συσσωρευτής Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) πρέπει να λειτουργεί και να αποθηκεύεται σε θερμοκρασία δωματίου. Η λειτουργία σε ακραίες θερμοκρασίες θα επηρεάσει δυσμενώς την απόδοση του. Αυτό φαίνεται από το διάγραμμα 18.



Διάγραμμα 18: Επίδραση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος στη διάρκεια ζωής ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH).

Ο ρυθμός φόρτισης και το επίπεδο μέγιστης τάσης υπερφόρτισης είναι επίσης καθοριστικά για την διάρκεια ζωής ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH). Όπως φάνηκε στα διαγράμματα προηγουμένως, η φόρτιση με υψηλούς ρυθμούς (υψηλό ρεύμα) συνεπάγεται την αύξηση της θερμοκρασίας του συσσωρευτή, η οποία με την σειρά της μειώνει την διάρκεια ζωής του. Τέλος, η διάρκεια ζωής ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) εξαρτάται και από το βάθος αποφόρτισης του. Περίπου 500 κύκλοι φόρτισης-αποφόρτισης μπορούν να επιτευχθούν με τον συσσωρευτή να αποφορτίζεται πλήρως (βάθος αποφόρτισης 100%). Σημαντικά υψηλότερος αριθμός κύκλων μπορεί να επιτευχθεί εάν το βάθος αποφόρτισης μειωθεί. Για παράδειγμα, με ρυθμό αποφόρτισης 0,25C και βάθος αποφόρτισης 60%, ο αριθμός των κύκλων φόρτισης-αποφόρτισης αυξάνεται στους 1000. Το παράδειγμα αυτό φαίνεται στο διάγραμμα 19.



Διάγραμμα 19: Αριθμός κύκλων φόρτισης-αποφόρτισης ενός συσσωρευτή Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH) συναρτήσει του βάθους αποφόρτισης.

3. Συσσωρευτές Λιθίου

3.1 Γενικά

Οι συσσωρευτές λιθίου αποκτούν όλο και περισσότερες χρήσεις τα τελευταία χρόνια χάρη στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του λιθίου. Είναι μέταλλο ελκυστικό σαν υλικό ανόδου στην μπαταρία λόγω του μικρού του βάρους, της υψηλής τάσης που παρουσιάζει, της υψηλής ηλεκτροχημικής ισοδυναμίας, και της καλής αγωγιμότητάς του.

Οι συσσωρευτές λιθίου χρησιμοποιήθηκαν αρχικά περίπου το 1970 σε επιλεγμένες στρατιωτικές εφαρμογές, αλλά η χρήση τους περιορίστηκε καθώς έπρεπε να επιλυθούν προβλήματα σχετικά με την ασφάλεια, αλλά και τη δομή των στοιχείων. Έκτοτε, συσσωρευτές λιθίου κατασκευάστηκαν με διάφορα υλικά για την κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη, σε διάφορα σχήματα και μεγέθη. Έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μπαταριών, τα σημαντικότερα των οποίων είναι:

- *Υψηλή τάση.* Οι συσσωρευτές λιθίου έχουν υψηλή τάση (μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 4V, ανάλογα με το υλικό της καθόδου) συγκριτικά με την τάση που δίνουν οι υπόλοιποι συσσωρευτές (περίπου 1,5V).
- *Υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα.* Η αποδιδόμενη ενέργεια των μπαταριών λιθίου είναι 2 με 4 φορές καλύτερη σε σχέση με τις μπαταρίες που χρησιμοποιούν ψευδάργυρο για την άνοδο.
- *Λειτουργία σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.* Πολλές από τις μπαταρίες λιθίου έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες από 70°C έως -40°C,

ενώ κάποιες μπορούν να λειτουργήσουν και σε υψηλότερες (έως τους 150°C) και κάποιες άλλες σε χαμηλότερες (έως τους -80°C) θερμοκρασίες.

- *Καλή πυκνότητα ισχύος.* Αρκετοί συσσωρευτές λιθίου είναι σχεδιασμένοι να αποδίδουν την ενέργειά τους σε υψηλά επίπεδα ρεύματος και ισχύος.
- *Επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης.* Η επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης (σταθερή τάση και αντίσταση στο μεγαλύτερο μέρος της αποφόρτισης) είναι ένα τυπικό χαρακτηριστικό των συσσωρευτών λιθίου.
- *Υψηλότερος χρόνος αποθήκευσης.* Οι συσσωρευτές λιθίου μπορούν να αποθηκευθούν για μεγάλες περιόδους ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχει επιτευχθεί αποθήκευση έως και 10 έτη σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά και αποθήκευση ενός έτους στους 70°C. Από έγκυρες πηγές, έχουν προβλεφθεί έως και 20 έτη αποθήκευσης.

Οι συσσωρευτές λιθίου μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το υλικό της καθόδου και τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν (Πίνακας Π1 Παραρτήματος).

Για το υλικό του ηλεκτροδίου της καθόδου χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά όπως το διοξείδιο του θείου, το διοξείδιο του μαγγανίου, ο διθειούχος σίδηρος (ή σιδηροπυρίτης) και το χλωριούχο θειονύλιο (SOCl₂). Ο ηλεκτρολύτης είναι μη υδατικό διάλυμα εξαιτίας της δραστηριότητας του λιθίου με τα υδατικά διαλύματα. Οι συσσωρευτές είναι διαθέσιμοι σε διάφορα σχήματα και μεγέθη με πιο κοινό ίσως, το σχήμα κουμπιού με τάση 3V.

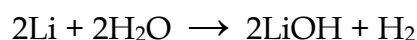
3.1.1 Φυσικές Ιδιότητες – Χημική διαδικασία

Το λίθιο είναι ένα εξαιρετικό υλικό. Το σταθερό του ηλεκτροχημικό ισοδύναμο είναι το υψηλότερο από όλα τα μέταλλα, έχει άριστη σταθμική ενεργειακή πυκνότητα και, με το υψηλό δυναμικό του, είναι κατώτερο μόνο από το αλουμίνιο και το μαγνήσιο σε ογκομετρική ενεργειακή βάση (Wh / lt). Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του λιθίου και των άλλων υλικών ανόδου.

Material	Atomic weight, g	Standard potential at 25°C, V	Density, g/cm ³	Melting point, °C	Valence change	Electrochemical equivalence		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³
Li	6.94	-3.05	0.534	180	1	3.86	0.259	2.08
Na	23.0	-2.7	0.97	97.8	1	1.16	0.858	1.12
Mg	24.3	-2.4	1.74	650	2	2.20	0.454	3.8
Al	26.9	-1.7	2.7	659	3	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	-2.87	1.54	851	2	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	-0.44	7.85	1528	2	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	-0.76	7.1	419	2	0.82	1.22	5.8
Cd	112	-0.40	8.65	321	2	0.48	2.10	4.1
Pb	207	-0.13	11.3	327	2	0.26	3.87	2.9

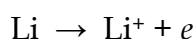
Πίνακας 3. Βασικά χαρακτηριστικά κύριων υλικών ανόδου.

Επιπλέον, το λίθιο προτιμάται από τα άλλα αλκαλικά μέταλλα λόγω των καλύτερων μηχανικών χαρακτηριστικών του και της χαμηλής αντιδραστικότητας του. Είναι το ελαφρύτερο από όλα τα μεταλλικά στοιχεία, με μια πυκνότητα περίπου το μισό του νερού. Είναι μαλακό και ελατό, μπορεί εύκολα να αποκοπεί σε λεπτές ταινίες, και είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Αντιδρά έντονα με το νερό, απελευθερώνοντας υδρογόνο και δημιουργώντας υδροξείδιο του λιθίου:



Η αντίδραση δεν είναι τόσο έντονη όσο αυτή του Νατρίου με το νερό, πιθανόν λόγω της αρκετά χαμηλής διαλυτότητας και της προσκόλλησης του υδροξείδιου του λιθίου στην μεταλλική επιφάνεια σε ορισμένες περιπτώσεις.

Ο μηχανισμός αποφόρτισης της ανόδου λιθίου είναι η οξείδωση του λιθίου για να σχηματίσει ιόντα λιθίου (Li^+) με την απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου,



Το ηλεκτρόνιο κινείται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου αντιδρά με το υλικό της καθόδου, το οποίο είναι σε μικρές συγκεντρώσεις. Την ίδια στιγμή, το

ιών Li^+ , το οποίο είναι μικρό (0.06 nm σε ακτίνα), κινείται μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, όπου αντιδρά για να σχηματίσει μια ένωση λιθίου.

3.1.2 Υλικά καθόδου

Τα υλικά καθόδου μπορεί να είναι είτε οργανικές είτε ανόργανες ουσίες και επιλέγονται με κριτήρια την επίτευξη υψηλής τάσης, υψηλής πυκνότητας ενέργειας και τη συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη. Κατά προτίμηση θα πρέπει να είναι αγωγίμα, κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα δύσκολο γι' αυτό και τα διαθέσιμα στερεά υλικά καθόδου αναμειγνύονται συνήθως με αγωγίμο υλικό όπως ο άνθρακας. Αν τα προϊόντα της αντίδρασης καθόδου είναι ένα μέταλλο και ένα διαλυτό άλας αυτό μπορεί να βελτιώσει την αγωγιμότητα της καθόδου κατά τη διαδικασία της αποφόρτισης. Άλλοι βασικοί παράγοντες που συνυπολογίζονται στην επιλογή του υλικών καθόδου είναι το χαμηλό κόστος, η διαθεσιμότητα, η μη-τοξικότητα και η μη-αναφλεξιμότητα. Στον Πίνακα Π2 του Παραρτήματος παρατίθενται μερικά από τα υλικά καθόδου.

3.1.3 Ηλεκτρολύτες

Η αντιδραστικότητα του λιθίου σε υδατικά διαλύματα απαιτεί τη χρήση μη υδατικών ηλεκτρολυτών για τις μπαταρίες ανόδου λιθίου. Τα πολικά οργανικά υγρά είναι οι πιο κοινοί διαλυτοί ηλεκτρολύτες για τους συσσωρευτές λιθίου, εκτός από το θειονυλοχλωρίδιο (SOCl_2) και τις κυψέλες σουλφουρυλοχλωρίδιου (SO_2Cl_2), όπου αυτές οι ανόργανες ενώσεις χρησιμεύουν τόσο ως διαλύτες όσο και ως ενεργά υλικά καθόδου. Οι σημαντικότερες ιδιότητες του ηλεκτρολύτη είναι:

- Πρέπει να μην περιέχει άτομα υδρογόνου,
- Πρέπει να έχει χαμηλή αντιδραστικότητα με το λίθιο (ή να σχηματίζει μια προστατευτική επικάλυψη στην επιφάνεια του λιθίου ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω αντίδραση) και στην κάθοδο,

- Πρέπει να είναι καλής ιοντικής αγωγιμότητας,
- Πρέπει να είναι υγρός σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασίας,
- Πρέπει να έχει χαμηλή τάση ατμών, σταθερότητα, μη τοξικότητα, και να μην είναι εύφλεκτος.

3.1.3 Είδη συσσωρευτών λιθίου

Υπάρχουν πολλές κατηγορίες μπαταριών λιθίου με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη. Οι δυο βασικές κατηγορίες είναι οι διαλυτές και οι μη διαλυτές, όπως περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω:

Διαλυτές:

αυτές χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια υλικά καθόδου όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2) ή το θειονυλοχλωρίδιο (SOCl_2), τα οποία διαλύονται στον ηλεκτρολύτη ή είναι τα ίδια διαλυτικά μέσα. Το SO_2 δρα σαν ενεργό υλικό καθόδου διαλυμένο σε έναν οργανικό διαλυτό ηλεκτρολύτη το SOCl_2 και το SO_2Cl_2 σαν ανόργανος διαλύτης ο οποίος χρησιμεύει τόσο ως δραστικό υλικό καθόδου όσο και ως διαλυτός ηλεκτρολύτης.

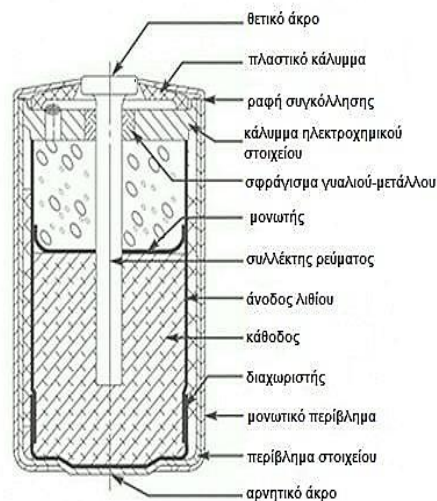
Αυτά τα υλικά σχηματίζουν ένα παθητικό στρώμα προστατευτικής μεμβράνης των προϊόντων αντίδρασης επί της επιφάνειας του λιθίου, η οποία αναστέλλει περαιτέρω αντίδραση. Παρόλο που το ενεργό υλικό καθόδου είναι σε επαφή με την άνοδο λιθίου, η αυτοεκφόρτιση αναστέλλεται από την προστατευτική μεμβράνη, η οποία λειτουργεί σε πολύ χαμηλές τιμές και η διάρκεια ζωής αυτών των μπαταριών είναι εξαιρετική.

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 αποφόρτιση των στοιχείων. Και πάλι παρόμοια με ένα στοιχείο ψευδαργύρου-αέρος, η κάθοδος σε στοιχείο υγρής καθόδου είναι συνήθως

κατασκευασμένη από πορώδες άνθρακα, όπως το μαύρο ακετυλένιο και ένα συνθετικό υλικό, π.χ. το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE ή Teflon).

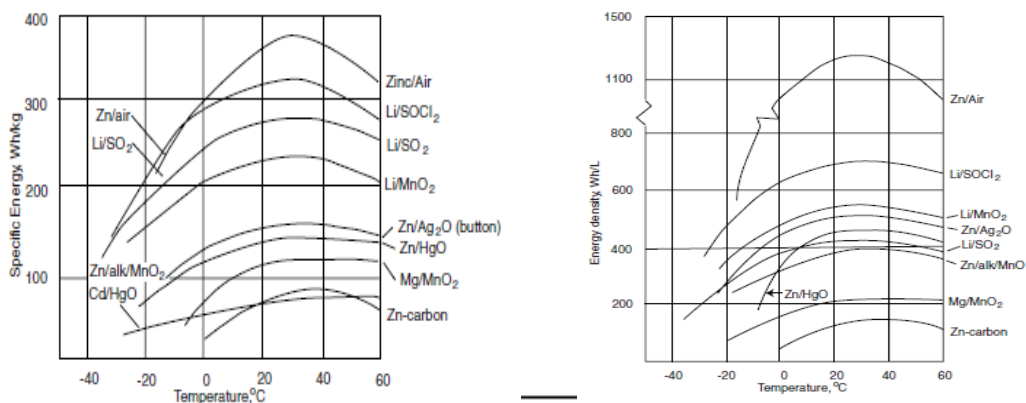
Τα στοιχεία Λιθίου-χλωριούχου θειονόλιου (Li/SOCl₂) έχουν μια από τις υψηλότερες τάσεις μεταξύ των στοιχείων λιθίου, 3,6V έως 3,9V, και μία από τις υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας. Το χλωριούχο θειονόλιο είναι ένα ανόργανο υγρό, που σημαίνει ότι δεν περιέχει άνθρακα. Χρησιμοποιείται τόσο ως υλικό για 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).

Η μπαταρία λιθίου/διοξειδίου του θείου (Li/SO₂) θεωρείται η πιο προηγμένη από τους συσσωρευτές λιθίου. Στην εικόνα 7 παρουσιάζεται η διατομή της:

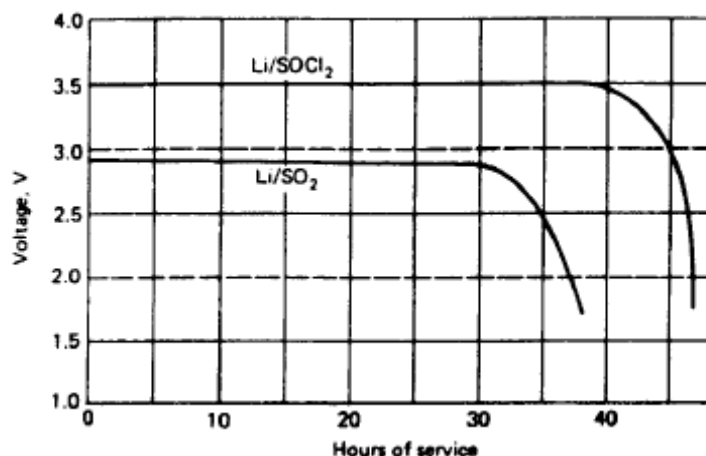


Εικόνα 7. Διατομή συσσωρευτή Li/SOCl₂.

Η μπαταρία λιθίου/θειονοχλωρίδιου (Li/SOCl₂) έχει μια από τις υψηλότερες ειδικές ενέργειες όλων των συστημάτων μπαταριών. Το διάγραμμα 20 απεικονίζει τα πλεονεκτήματα των μπαταριών Li/SOCl₂ σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασίας. Τα



παραπάνω διαγράμματα συγκρίνουν τη διαδικασία αποφόρτισης των μπαταριών Li/SOCl₂ και Li/SO₂. Στους 20°C, σε μέτρια επίπεδα αποφόρτισης, η μπαταρία Li/SOCl₂ έχει υψηλότερη τάση και περίπου 25% περισσότερη διάρκεια ζωής. Ενώ, η μπαταρία Li/SO₂, έχει καλύτερη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλά επίπεδα αποφόρτισης (διάγραμμα 21).



Διάγραμμα 21. Σύγκριση διαδικασίας αποφόρτισης μπαταριών Li/SO₂ και Li/SOCl₂ (100-mA discharge load at 20°C).

Μη διαλυτές:

Αυτός ο τύπος χρησιμοποιεί στερεά αντί για διαλυτά αέρια ή υγρά υλικά καθόδου. Οι κυψέλες έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν είναι υπό πίεση και δεν απαιτούνται ερμητικά σφραγίσματα, αλλά δεν έχουν την ικανότητα επίτευξης υψηλής πυκνότητας ρεύματος. Έχουν σχεδιαστεί γενικά για εφαρμογές χαμηλής και μεσαίας έντασης όπως εφεδρική μνήμη, συσκευές ασφαλείας, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές φωτογραφικού εξοπλισμού, ρολόγια και αριθμομηχανές, μικρά φώτα. Κατασκευάζονται κυρίως σε επίπεδα ή κυλινδρικά σχήματα που κυμαίνονται σε χωρητικότητα από 30 mAh έως 5 Ah, ανάλογα με το συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό σύστημα. Ο ρυθμός αποφόρτισης τους δεν είναι τόσο σταθερός όσο των διαλυτών συσσωρευτών, αλλά σε χαμηλότερα επίπεδα αποφόρτισης και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορούν να επιτύχουν υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας από εκείνη των κυψελών διοξειδίου του λιθίου/θείου.

Οι μεγαλύτερες μπαταρίες παράγονται σε κυλινδρικές και πρισματικές διαμορφώσεις. Οι μπαταρίες στερεάς καθόδου έχουν το πλεονέκτημα, σε σύγκριση με τις διαλυτές καθόδου, να μην είναι υπό πίεση και ως εκ τούτου δεν απαιτείται να είναι σφραγισμένες ερμητικά. Πολλά από τα χαρακτηριστικά είναι παρόμοια, όπως η υψηλή ειδική ενέργεια, η ενεργειακή πυκνότητα και η μεγάλη διάρκεια ζωής. Ορισμένα υλικά καθόδου έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως σε σχήματα κερμάτων ή κουμπιού, ενώ άλλα, όπως το διοξείδιο του μαγγανίου, σε σχήματα κέρματος, κυλινδρικά και πρισματικά. Αν και υπάρχουν αρκετά διαφορετικά είδη μπαταριών λιθίου στερεάς καθόδου, η πιο πρόσφατη τάση είναι η μείωση τους. Οι μπαταρίες διοξειδίου του λιθίου/μαγγανίου (Li/MnO_2) ήταν από τις πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν για εμπορικούς σκοπούς και εξακολουθούν να είναι οι πιο δημοφιλείς. Είναι σχετικά φθηνές, με υψηλή διάρκεια ζωής, υψηλό ρυθμό και απόδοση σε χαμηλή θερμοκρασία, σε σχήματα κερμάτων και κυλινδρικά.

Οι μονοφθορικές μπαταρίες λιθίου/άνθρακα ($\text{Li}\{\text{CF}\}$) είναι επίσης από τις πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν και είναι ιδιαίτερα ελκυστικές λόγω της μεγάλης χωρητικότητας και των χαρακτηριστικών αποφόρτισης. Οι κυριότερες χρήσεις τους είναι στην βιοιατρική, στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές όπου το κόστος δεν είναι σημαντικός παράγοντας.

Η φωσφορικού οξέος λιθίου/χαλκού ($\text{Li}/\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$) μπαταρία έχει σχεδιαστεί για υψηλές θερμοκρασίες και ειδικές εφαρμογές. Έχει μια υψηλή ειδική ενέργεια και μεγάλη διάρκεια ζωής κάτω από αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες, αλλά δεν κατασκευάζεται πλέον.

Οι χρωμικές μπαταρίες λιθίου/ασημιού ($\text{Li}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$) εμφανίζουν υψηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα. Ωστόσο, το υψηλό κόστος έχει περιορίσει τη χρήση τους σε ειδικές εφαρμογές.

Οι μπαταρίες λιθίου/πεντοξειδίου του βαναδίου ($\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$) έχουν υψηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα, αλλά με μια διαδικασία αποφόρτισης δύο σταδίων.

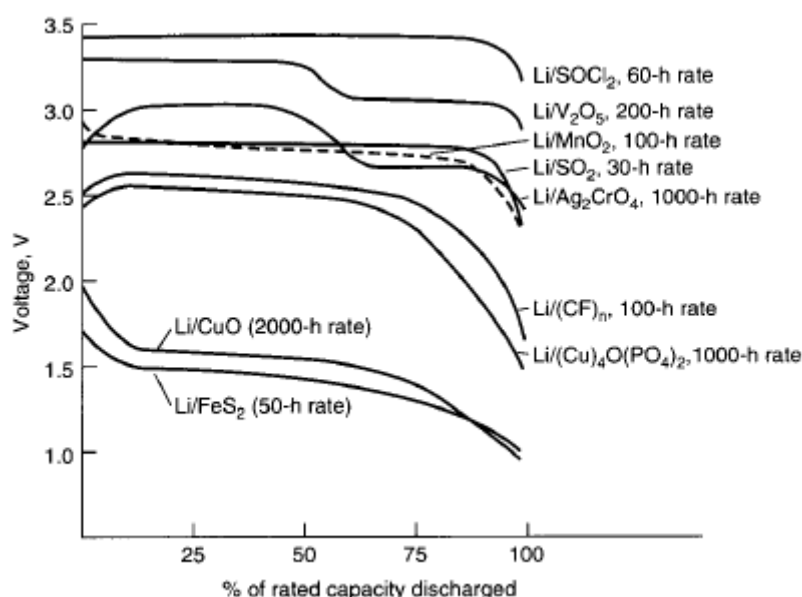
Οι μπαταρίες οξειδίου του λιθίου/αργύρου βαναδίου ($\text{Li}/\text{AgV}_2\text{O}_{5.5}$) χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές που έχουν απαιτήσεις υψηλού φορτίου.

Οι άλλες μπαταρίες λιθίου στερεάς καθόδου λειτουργούν στη ζώνη των 1,5V και αναπτύχθηκαν για να αντικαταστήσουν τις συμβατικές σχήματος κουμπιού 1,5V ή τις κυλινδρικές.

Οι μπαταρίες οξειδίου του λιθίου/χαλκού (Li/CuO) είναι γνωστές για την υψηλή πυκνότητα ενέργειας και έχουν το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης χωρητικότητας και μικρότερου βάρους σε σύγκριση με τις συμβατικές κυλινδρικές μπαταρίες. Έχουν υψηλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλη διάρκεια ζωής κάτω από αντίξοες συνθήκες.

Οι μπαταρίες διθειούχου σιδήρου (Li/FeS₂) έχουν παρόμοια πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μπαταριών, συν το πλεονέκτημα της απόδοσης υψηλής συχνότητας.

Στο διάγραμμα 22 παρουσιάζονται οι τυπικές καμπύλες αποφόρτισης για τα κυριότερα είδη μπαταριών λιθίου στερεών υλικών καθόδου.



Διάγραμμα 22. Τυπικές καμπύλες αποφόρτισης πρωτογενών συσσωρευτών λιθίου με στερεά υλικά καθόδου.

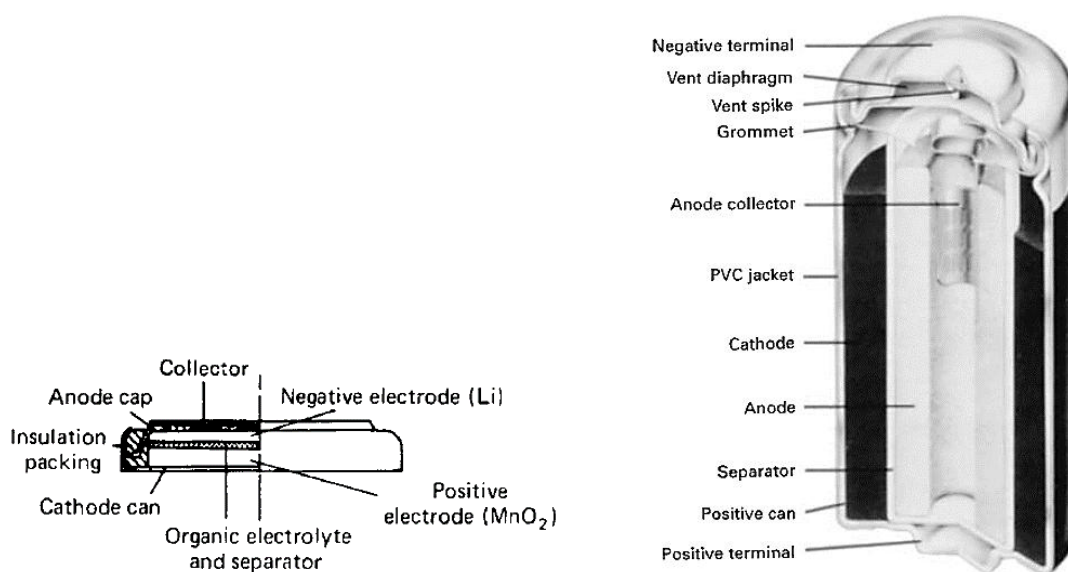
Παρακάτω, περιγράφονται οι πιο διαδεδομένοι και εμπορικοί συσσωρευτές λιθίου στερεών υλικών καθόδου

Στοιχείο Λιθίου-διοξειδίου του μαγγανίου

Στα στοιχεία λιθίου με στερεά υλικά καθόδου ανήκει και το στοιχείο λιθίου διοξειδίου του μαγγανίου (Li/MnO_2), το οποίο ήταν από τα πρώτα που χρησιμοποιήθηκε. Το MnO_2 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 MnO_2 και αλλάζει την μορφή του. Αν αυτό δεν γίνει σωστά, τα στοιχεία λιθίου που συνδυάζονται με το MnO_2 θα τείνουν να σχηματίζουν αέρια υποπροϊόντα που προκύπτουν από εσωτερική συσσώρευση πίεσης και θα οδηγήσει το στοιχείο σε ακραίες συνθήκες.

Το MnO_2 αναμιγνύεται με αγώγιμη σκόνη άνθρακα, όπως το μαύρο ακετυλένιο ή τον γραφίτη και συνδετικό υλικό, συνήθως από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE ή Teflon).

Οι διατομές ενός στοιχείου Li/MnO_2 σε μορφή κέρματος και σε μορφή κυλινδρική φαίνονται στην εικόνα [8](#).

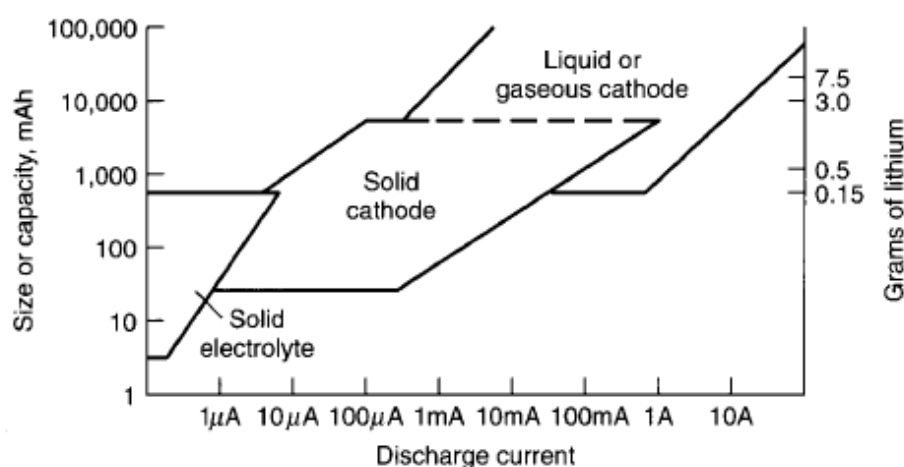


Εικόνα 8. Διατομές διαφόρων τύπων μπαταριών Li/MnO_2 .

Στερεών ηλεκτρολυτών

Αυτός ο τύπος συσσωρευτών χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά μεγάλη διάρκεια ζωής, πέραν των 20 ετών, αλλά είναι ικανοί μόνο για χαμηλά επίπεδα αποφόρτισης στο εύρος μA . Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως εφεδρική μνήμη, καρδιακοί βηματοδότες, και παρόμοιο εξοπλισμό όπου οι απαιτήσεις είναι χαμηλές, αλλά η

μεγάλη διάρκεια ζωής είναι κρίσιμος παράγοντας. Στο διάγραμμα 23 αποτυπώνεται η κατηγοριοποίηση των παραπάνω τύπων σε συνάρτηση με το μέγεθος, τα επίπεδα αποφόρτισης και την κατά προσέγγιση ποσότητα του λιθίου.



Διάγραμμα 23. Τυπικές καμπόλες αποφόρτισης διαφόρων τύπων πρωτογενών συσσωρευτών λιθίου.

Στοιχείο Μονοφθορικό ανθρακικό λίθιο

Οι περισσότερες χημικές ενώσεις καθόδου είναι οξειδία μετάλλου (MnO_2 , AgO και CuO) ή ακόμη και αμέταλλα οξειδία του θείου (SO_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , με τα δυο τελευταία να είναι επίσης γνωστά σαν οξυχλωρίδια) σε συνδυασμό με σουλφίδια μετάλλων κυρίως FeS_2 . Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι τέτοιες ενώσεις έχουν κατά κανόνα υψηλές δυνατότητες και είναι χημικά αρκετά σταθερές.

Ωστόσο, υπάρχει ένα άλλο είδος χημικής 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 5,9V. Όμως, ένα στοιχείο Li/F_2 δεν είναι ρεαλιστικό, αλλά χρησιμοποιώντας υλικά καθόδου κατασκευασμένα από φθόριο μπορεί να αλλάξει

την συμπεριφορά. Η τάση καταλήγει χαμηλότερη από εκείνη του Li/F₂, αλλά μπορεί να διατηρηθεί μια σχετικά υψηλή ενεργειακή πυκνότητα.

Ο μονοφθορικός άνθρακας (CF_x) είναι το καλύτερο παράδειγμα ενός πρακτικού υλικού καθόδου με βάση το φθόριο. Το CF_x χρησιμοποιείται στις μπαταρίες σήμερα και 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 αντιδραστικότητάς του, έτσι, λίγες εταιρείες έχουν τη δυνατότητα ή την επιθυμία να το κατασκευάσουν. Τα στοιχεία αυτά είναι κάπως ακριβά, λόγω του κόστους του F₂.

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 διαρθρωτικών διαταραχών όχι και τόσο τάξη μεταξύ των επιπέδων τους. Όταν αντιδρούν με F₂, 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 4mm και διατίθεται σε δύο μήκη 26mm και 36mm. Αυτά τα στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν αρχικά σε λάμπες αλιευτικού εξοπλισμού στην Ιαπωνία.

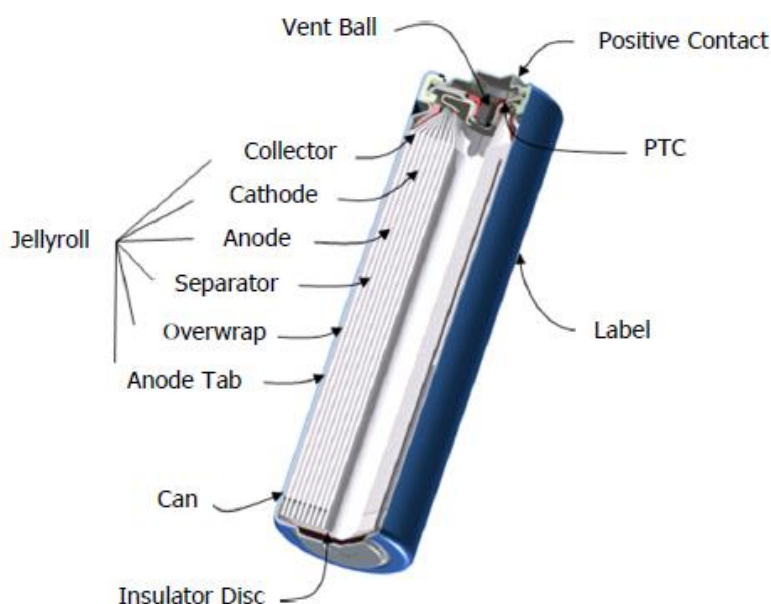
Στοιχείο Λιθίου-δισουλφιδίου Σιδήρου (Li/FeS₂)

Είναι η πιο πρόσφατη ανεπτυγμένη μπαταρία (εικόνα 9). Απαιτεί 1.5V τάση λειτουργίας, έχει υψηλή ενέργεια, και μικρό βάρος με καλή απόδοση σε συνθήκες

υψηλής ή χαμηλής θερμοκρασίας. Παρέχει υψηλά χαρακτηριστικά απόδοσης και ασφάλειας καθώς και μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης. Κατασκευάστηκε 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 άλλες συσκευές.

Χαρακτηριστικά:

- Άμεση συμβατότητα: μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε εφαρμογή των 1.5V μπαταριών.
- 6 φορές μεγαλύτερη από την κανονική αλκαλική μπαταρία κάτω από υψηλή εφαρμογή αποφόρτισης-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).



Εικόνα 9. Τομή μιας κυλινδρικής μπαταρίας Λιθίου-δισουλφιδίου Σιδήρου (Li/FeS₂).

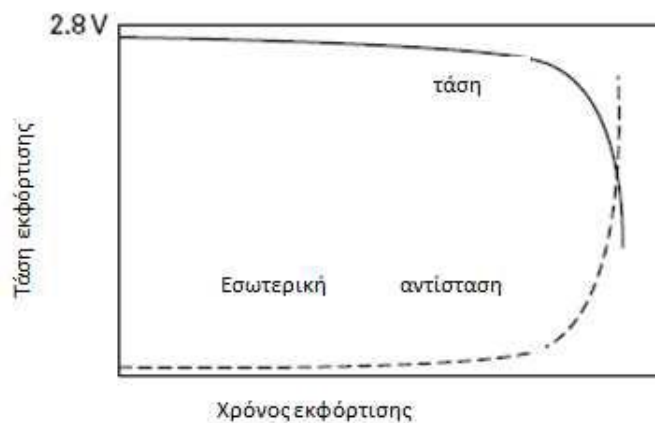
Μια εναλλακτική λύση για τα υλικά καθόδου τύπου μεταλλικού οξειδίου είναι οι ενώσεις σουλφιδίων που σχηματίζονται από το συνδυασμό ενός μετάλλου με άτομα θείου και όχι άτομα οξυγόνου. Ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι το δισουλφίδιο σιδήρου (FeS_2).

Το πλεονέκτημα των στοιχείων Li/FeS_2 είναι ότι μπορούν να προσφέρουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα σε υψηλότερα επίπεδα ισχύος από τις αλκαλικές μπαταρίες Li/MnO_2 που αντικαθιστούν. Τα στοιχεία Li/FeS_2 διατίθενται σε δύο μεγέθη κυλινδρικών στοιχείων.

Στοιχεία λιθίου-ιωδίου

Το στοιχείο λιθίου-ιωδίου (Li/I_2) είναι μεταξύ αυτών που χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης και είναι το πιο συνηθισμένο από αυτά που είναι σήμερα διαθέσιμα στο εμπόριο (διάγραμμα 24). Η βασική τους εφαρμογή είναι οι βηματοδότες. Το φορτίο έχει ισχύ της τάξης των δεκάδων mW. Οι 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/I_2 εμφυτεύθηκε το 1972. Για πάνω από 30 χρόνια, τα στοιχεία Li/I_2 είναι η βασική πηγή ενέργειας για τους εμφυτεύσιμους βηματοδότες.

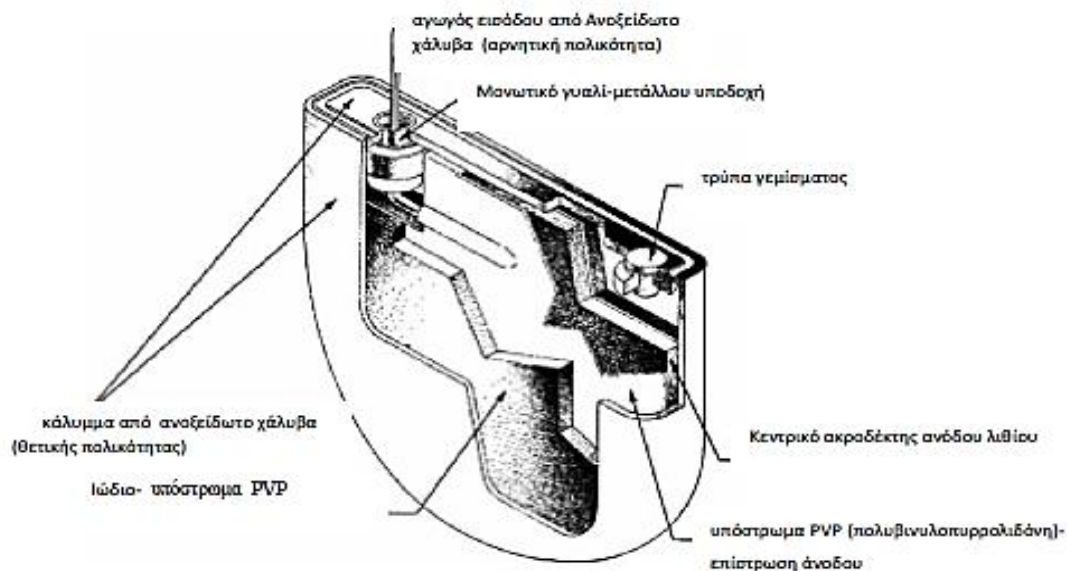
Το I_2 (ιώδιο), που είναι το υλικό καθόδου, σταθεροποιείται συνδυάζοντας το με ένα πολυμερές υλικό, συνήθως πολυ-2-βινυλοπυριδίνη (P2VP). Η άμεση αντίδραση της ανόδου λιθίου με την κάθοδο ιωδίου σχηματίζουν έναν στερεό ηλεκτρολύτη, ιωδιούχο λίθιο (LiI), το οποίο χρησιμεύει ως ηλεκτρολύτης και διαχωριστής. Η κίνηση των ιόντων μέσα σε στερεό LiI είναι μάλλον αργή, έτσι τα στοιχεία Li/I_2 περιορίζονται σε χαμηλά ποσοστά αποφόρτισης πράγμα ιδιαίτερα επιθυμητό για τη λειτουργία των βηματοδοτών.



Διάγραμμα 24. Τάση αποφόρτισης και εσωτερική αντίσταση ενός στοιχείου Li/I₂.

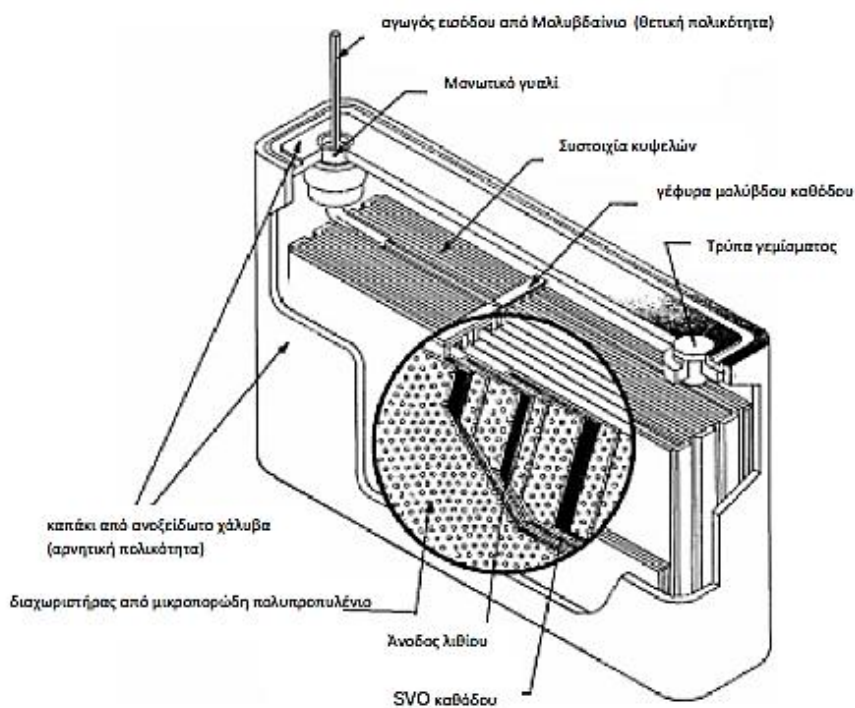
Η συμπεριφορά της τάσης και της εσωτερικής αντίστασης, παρέχει έναν τρόπο να προβλέψουμε πότε θα εξαντληθεί η μπαταρία. Αυτή είναι μια σημαντική ανησυχία για τη διάρκεια ζωής και πρόβλεψης καλής λειτουργίας των μπαταριών σε συσκευές εμφύτευσης. Η μακροζωία της μπαταρίας πρέπει να προβλεφθεί με ακρίβεια,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

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 χρησιμοποιούνται σε εμφυτεύσιμους απινιδωτές [\(εικόνα 10\)](#). 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).



Εικόνα 10. Στοιχεία Λιθίου-Οξειδίου του αργύρου/βαναδίου ($Li/Ag_2V_4O_{11}$).

Μια διατομή ενός στοιχείου $Li/Ag_2V_4O_{11}$ σε απινιδωτή φαίνεται στην εικόνα 11.

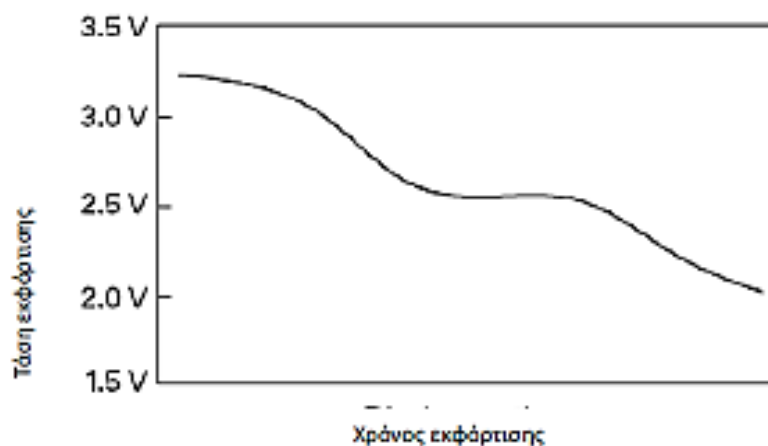


Εικόνα 11. Διατομή εγκάρσια του στοιχείου λιθίου- οξειδίου του αργύρου/βαναδίου ($Li/Ag_2V_4O_{11}$) για απινιδωτές.

Τα ιόντα του αργύρου και του βαναδίου μέσα στο $Ag_2V_4O_{11}$ μειώνονται διαδοχικά σε διαφορετικά σημεία κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης. 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 αποφόρτιση συνεπάγεται την αναγωγή των 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 αποφόρτισης (διάγραμμα 25).



Διάγραμμα 25. Καμπύλη αποφόρτισης συσσωρευτών $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$.

Μια από τις προκλήσεις με τα στοιχεία $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ είναι ότι παρουσιάζουν αύξηση στην εσωτερική αντίσταση κατά τη διάρκεια αποφόρτισης. 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 αποφόρτισης, αλλά προκαλεί την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης του στοιχείου. Η εσωτερική αντίσταση θα μειωθεί και πάλι εάν το στοιχείο επανειλημμένα αποφορτίζεται αποδίδοντας υψηλό ρεύμα παλμών.

Στοιχείο Λιθίου-οξειδίου του χαλκού (Li/CuO)

Όπως οι μπαταρίες Li/FeS_2 , τα στοιχεία λιθίου-οξειδίου του χαλκού (Li/CuO) αναπτύχθηκαν ως εναλλακτική λύση των υδατικών στοιχείων. Τα στοιχεία λιθίου-οξειδίου του χαλκού έχουν μια αρχική τάση 2,25V, αλλά γρήγορα μειώνεται σε περίπου 1,5V ή χαμηλότερα κατά τη διάρκεια της χρήσης. Αυτά τα στοιχεία χρησιμοποιούνται

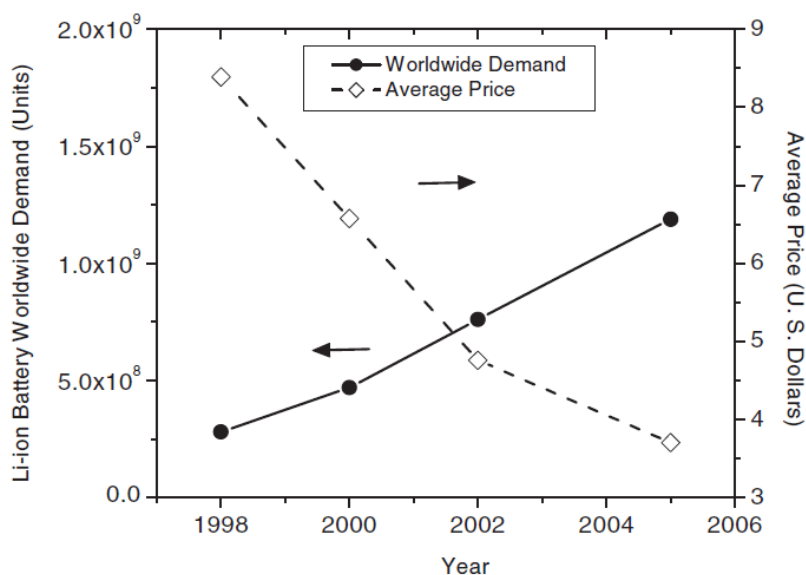
για εφαρμογές χαμηλής ισχύος. Το οξείδιο του χαλκού αναπτύχθηκε εμπορικά στη δεκαετία του 1970, αλλά δεν είναι πλέον διαθέσιμο.

3.2 Συσσωρευτές Ιόντων Λιθίου (Li-On)

3.2.1 Γενικά

Η τεχνολογία μπαταριών ιόντων λιθίου (Lithium-ion battery ή LIB) είναι η ταχύτερα αναπτυσσόμενη στο χώρο των μπαταριών τα τελευταία χρόνια. Μετά την τεράστια επιτυχία και επικράτησή τους στο χώρο των φορητών συσκευών, όπως είναι τα κινητά τηλέφωνα και τα laptops, τα τελευταία χρόνια πραγματοποιήθηκε η μετάβασή τους από τα μικρά στοιχεία στις μπαταρίες μεγάλου μεγέθους με σκοπό τη χρήση τους σε ένα πλήθος εφαρμογών.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου προσφέρουν μία από τις καλύτερες πυκνότητες ενέργειας, μηδενική σχεδόν εφέ μνήμης (memory effect) και μόνο μια αργή απώλεια φορτίου (loss of charge), όταν δεν είναι σε χρήση. Η αγορά των συσσωρευτών ιόντων λιθίου, σημείωσε αλματώδη ανάπτυξη ξεπερνώντας κατά το έτος 2006, το 1 δισεκατομμύριο πωλήσεις. Στο διάγραμμα 26 αποτυπώνεται η εξέλιξη ζήτησης των συσσωρευτών ιόντων λιθίου, αλλά και η μείωση του κόστους τους με την πάροδο του χρόνου.



Διάγραμμα 26. Εξέλιξη της ζήτησης σε συνάρτηση με την τιμή των μπαταριών ιόντων λιθίου.

Εκτός από τα ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν επίσης αυξανόμενη χρήση στις στρατιωτικές εφαρμογές, στα ηλεκτρικά οχήματα και στην αεροδιαστημική.

3.2.2 Χαρακτηριστικά μπαταριών ιόντων λιθίου

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των μπαταριών ιόντων λιθίου.

TABLE 35.11 General Performance Characteristics of Li-ion Batteries

Characteristic	Performance range
Operational cell voltage	4.2 to 2.5 V
Specific energy	100 to 158 Wh/kg
Energy density	245 to 430 Wh/L
Continuous rate capability	Typical: 1C High rate: 5C
Pulse rate capability	Up to 25C
Cycle life at 100% DOD	Typically 3000
Cycle life at 20 to 40% DOD	Over 20000
Calendar life	Over 5 years
Self discharge rate	2 to 10%/month
Operable temperature range	-40°C to 65°C
Memory effect	None
Power density	2000 to 3000 W/L
Specific power	700 to 1300 W/Kg

Πίνακας 4. Βασικά χαρακτηριστικά μπαταριών ιόντων λιθίου.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους αναλύονται παρακάτω:

Άριστη απόδοση

Η μεγάλη επιτυχία που γνώρισαν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου στις φορητές εφαρμογές, οφείλεται κυρίως στην πολύ καλή απόδοσή τους. Οι μπαταρίες λιθίου έχουν πολύ μικρότερο μέγεθος και πολύ χαμηλότερο βάρος για δεδομένη αποθηκευμένη ενέργεια σε σχέση με τις μπαταρίες μολύβδου οξέος και τις μπαταρίες νικελίου καδμίου.

Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα

Η υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, οφείλεται κυρίως στην τάση λειτουργίας των περισσότερων ηλεκτροχημικών ζευγών με βάση το λίθιο. Το λίθιο, έχοντας το

μεγαλύτερο δυναμικό από τα μέταλλα της ηλεκτροχημικής σειράς (electromotive series), παρέχει μια τάση λειτουργίας περίπου διπλάσια από αυτή των παραδοσιακών συστημάτων. Λόγω της πολύ υψηλής ενεργειακής πυκνότητάς τους και της αντιδραστικότητας του μεταλλικού λιθίου, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι δυνητικά επικίνδυνες. Λανθασμένος χειρισμός μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας λιθίου μπορεί να προκαλέσει θέρμανση, έκρηξη ή πυρκαγιά. Ως εκ τούτου, είναι πάρα πολύ σημαντικό, όταν έχουμε να κάνουμε με αυτό τον τύπο μπαταριών, να εξασφαλίζεται η προστασία από υπερφόρτιση, υπερεκφόρτιση, πολύ μεγάλα ρεύματα, βραχυκυκλώματα καθώς και η λειτουργία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Συνήθως, οι μπαταρίες λιθίου παρέχονται με ένα ενσωματωμένο ηλεκτρονικό έλεγχο, ως συσκευή προστασίας. Λειτουργεί ανεξάρτητα από τους εξωτερικούς φορτιστές ή συσκευές παρακολούθησης και επομένως είναι πλήρως ελεγχόμενη από τον κατασκευαστή της μπαταρίας.

Ανώτερη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες

Εξαιτίας της μη υδάτινης φύσης των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούνται στα συστήματα λιθίου, η αγωγιμότητα αυτών των συστημάτων στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι πολύ καλύτερη από αυτή των συστημάτων αποθήκευσης που προϋπήρχαν.

Μεγάλη διάρκεια ζωής υπό μηδενικό φορτίο («ραφιού»)

Ερμητικά κλειστά στοιχεία, που έχουν κατασκευαστεί από συστήματα που δεν παράγουν αέρια κατά την αποφόρτιση, προστατεύουν το στοιχείο από προσμίξεις και από το εξωτερικό περιβάλλον, και προλαμβάνουν τη διαρροή του ηλεκτρολύτη από το στοιχείο. Αυτό, σε συνδυασμό με την απουσία αντιδράσεων αυτοεκφόρτισης ή το χαμηλό ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται, δίνει στα συστήματα λιθίου τη δυνατότητα παραμονής στο ράφι για 5-10 χρόνια χωρίς να χρειάζεται κάποιο ειδικό περιβάλλον για την αποθήκευσή τους.

Ικανοποιητική συμπεριφορά επαναφόρτισης

Οι μπαταρίες λιθίου απαιτούν φόρτιση σταθερής τάσης/σταθερού ρεύματος (CC/CV) και η συμπεριφορά επαναφόρτισής τους είναι πολύ καλή. Για την επίτευξη επαρκών χρόνων ζωής δεν είναι τόσο σημαντική η πλήρης επαναφόρτιση της μπαταρίας, όπως είναι για τις μπαταρίες μολύβδου οξέος.

Χωρητικότητα

Στις μπαταρίες ιόντων λιθίου, η διαθέσιμη χωρητικότητα δεν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ρυθμό αποφόρτισης.

Εφέ μνήμης - Ανεπαρκής φόρτιση

Δεν εμφανίζεται το εφέ μνήμης (memory effect). Μπορούν να αποθηκεύονται ή να χρησιμοποιούνται σε οποιαδήποτε στάθμη φόρτισης και μπορούν να επαναφορτίζονται όποτε χρειάζεται. Ωστόσο, δε θα πρέπει να παραμένουν σε πολύ υψηλές στάθμες και πολύ υψηλές θερμοκρασίες καθώς αυτό αυξάνει το πάχος του λεπτού φιλμ που καλύπτει τα σωματίδια στα δύο ηλεκτρόδια (solid – electrolyte – interphase, SEI).

Συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες

Τα στοιχεία ιόντων λιθίου είναι πολύ αποδοτικά και δεν θερμαίνονται τόσο πολύ. Δεν υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις και έτσι δε θερμαίνονται σχεδόν καθόλου κατά το τέλος της φόρτισης. Στην πραγματικότητα, αυτό που συμβαίνει είναι ότι δροσίζονται ελαφρώς κατά τη φόρτιση.

Αντοχή σε χαμηλές θερμοκρασίες

Το οργανικό διάλυμα στα στοιχεία τους δεν παγώνει σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Δεν υφίστανται αεριοποίηση

Τα στοιχεία ιόντων λιθίου είναι σφραγισμένα και δεν υπάρχει αεριοποίηση, επομένως δεν υπάρχει κίνδυνος εκρήξεων.

Ευαισθησία σε δυσμενείς συνθήκες

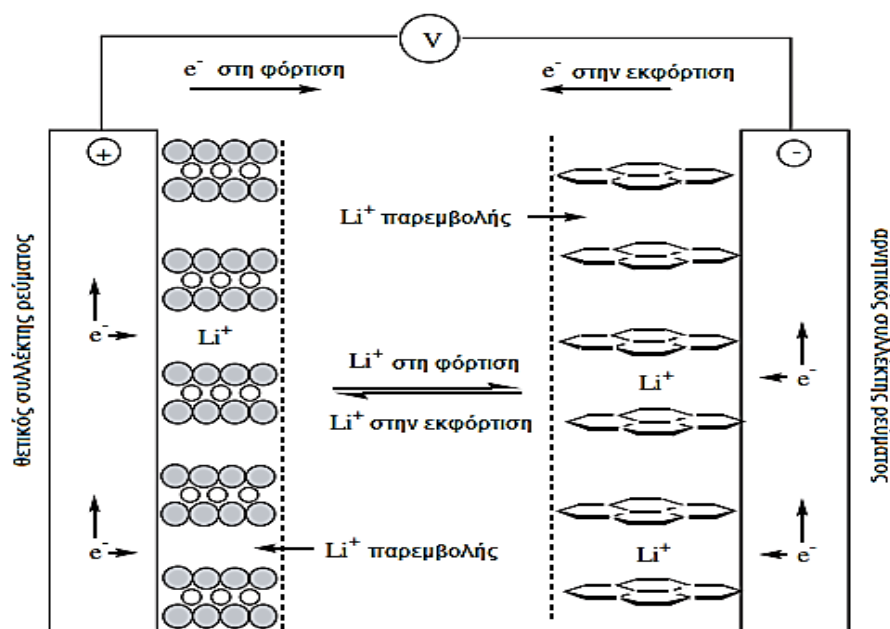
Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι πιο ευαίσθητες σε δυσμενείς συνθήκες. Η κακομεταχείρισή τους μπορεί να προκαλέσει επικίνδυνες καταστάσεις όπως πυρκαγιά.

Καλή λειτουργία σε συνθήκες υψηλής πίεσης

Οι μπαταρίες λιθίου πολυμερούς είναι πλήρως σφραγισμένες και δεν περιέχουν συμπιεστό όγκο. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν κάτω από συνθήκες πολύ υψηλής πίεσης χωρίς να εμφανίσουν απώλεια χωρητικότητας.

3.2.3 Χημική διαδικασία

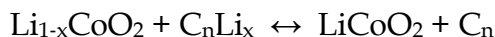
Η λειτουργία της επαναφορτιζόμενης μπαταρίας ιόντων λιθίου, βασίζεται στη μετακίνηση ιόντων λιθίου, μεταξύ της καθόδου και της ανόδου και ως εκ τούτου είναι ουσιώδης η διαφορά τους με τις μπαταρίες μολύβδου-οξέος και νικελίου-καδμίου, στις οποίες η βασική μορφή των υλικών καθόδου και ανόδου παραμένει αμετάβλητη. Τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου είναι μεταλλικό οξείδιο λιθίου για το θετικό ηλεκτρόδιο και ενώσεις γραφίτη (άνθρακα) για το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Τα υλικά αυτά είναι συνδεδεμένα με ένα μεταλλικό φύλλο συλλογής ρεύματος με συνδετικό υλικό και με ένα αγώγιμο αραιωτικό, συνήθως μαύρο άνθρακα ή γραφίτη μεγάλης επιφάνειας. Τα ηλεκτρόδια μονώνονται ηλεκτρικά με τη βοήθεια μικροπορώδους πολυαιθυλενικού ή πολυπροπυλενικού διαχωριστικού φύλλου, το οποίο περιέχει υγρό ηλεκτρολύτη και ένα στρώμα πολυμερών σε μορφή gel ή ένα στρώμα στερεού ηλεκτρολύτη, ανάλογα με τον τύπο του συσσωρευτή.



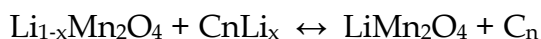
Εικόνα 12. Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροχημικής διεργασίας που λαμβάνει χώρα σε ένα στοιχείο ιόντων λιθίου.

Οι χημικές αντιδράσεις για την αναστρέψιμη διαδικασία φόρτισης/αποφόρτισης (εικόνα 12) για τους δυο τύπους του θετικού ηλεκτροδίου φαίνονται παρακάτω:

Για τον τύπο κοβαλτίου:



Για τον τύπο μαγγανίου:



Η υψηλή ειδική ενέργεια (περίπου 150 Wh/kg) και ενεργειακή πυκνότητα (περίπου 400Wh/lit) των συσσωρευτών ιόντων λιθίου, τους καθιστά μια από τις καλύτερες επιλογές σε εφαρμογές όπου το βάρος και ο όγκος αποτελούν σημαντικά κριτήρια επιλογής. Επιπλέον, οι συγκεκριμένοι συσσωρευτές έχουν χαμηλό ρυθμό αυτοεκφόρτισης (περίπου 2% με 8% ανά μήνα), πολλούς κύκλους φόρτισης /αποφόρτισης (περισσότερους από 1000 κύκλους ζωής) και μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (φόρτιση: -20°C με +60°C, αποφόρτιση: -40°C με +65°C). Συσσωρευτές με μόνο ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, τυπικά δίνουν τάση από 2.5V έως 4.2V, περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη από την τάση που δίνουν τα στοιχεία Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd) και Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH), με αποτέλεσμα να απαιτούνται λιγότερα ηλεκτροχημικά στοιχεία για να παραχθεί η ίδια τάση από ένα συσσωρευτή ιόντων λιθίου.

3.2.4 Υλικά θετικού ηλεκτροδίου

Τα θετικά ηλεκτρόδια, τα οποία χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες Li-ion είναι μεταλλικά οξειδία του λιθίου. Οι πρώτες μπαταρίες που εμφανίστηκαν στην αγορά χρησιμοποιούσαν οξείδιο λιθίου-κοβαλτίου, το οποίο έχει καλή ηλεκτρική συμπεριφορά, παρασκευάζεται εύκολα, έχει καλές ιδιότητες ασφαλείας και μένει αρκετά ανεπηρέαστο από την υγρασία και κατά τις διάφορες διεργασίες. Το οξείδιο λιθίου-

μαγγανίου χρησιμοποιήθηκε αργότερα ως υλικό του θετικού ηλεκτροδίου προσφέροντας χαμηλότερο κόστος και βελτιωμένη απόδοση. Πλέον αναπτύσσονται στοιχεία, τα οποία χρησιμοποιούν μικρότερου κόστους υλικά ή υλικά με μεγαλύτερη χωρητικότητα φορτίου. Προκειμένου ένα υλικό να είναι κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως θετικό ηλεκτρόδιο, θα πρέπει να πληροί κάποιες προδιαγραφές όπως:

- Μεγάλη τιμή ελεύθερης ενέργειας κατά την αντίδραση με το λίθιο,
- Ικανότητα ενσωμάτωσης μεγάλων ποσοτήτων λιθίου,
- Ικανότητα ενσωμάτωσης αντιστρεπτού λιθίου χωρίς να υποστεί αλλαγές στη δομή του,
- Μεγάλο βαθμό διάχυσης ιόντων λιθίου,
- Καλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων,
- Αδιάλυτο στον ηλεκτρολύτη.

Παρακάτω στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων υλικών θετικού ηλεκτροδίου

Material	Specific Capacity (mAh/g)	Midpoint V vs. Li (at 0.05C)	Advantages or disadvantages
LiCoO ₂	155	3.88	Most common commercially, Co is expensive
LiNi _{0.7} Co _{0.3} O ₂	190	3.70	Intermediate cost
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	205	3.73	Intermediate cost
LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	220	3.76	Highest specific capacity
LiNiO ₂	200	3.55	Most exothermic decomposition ¹⁷
LiMn ₂ O ₄	120	4.00	Mn is inexpensive, low toxicity, least exothermic decomposition

Πίνακας 5. Βασικά χαρακτηριστικά κυριότερων υλικών θετικού ηλεκτροδίου.

3.2.5 Υλικά Αρνητικού Ηλεκτροδίου

Οι πρώτες μπαταρίες Li-ion χρησιμοποιούσαν οπτάνθρακα (κωκ) πετρελαίου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Τα υλικά αυτά, προσφέρουν καλή χωρητικότητα, 180 mAh/g, και είναι σταθερά κατά τη συνύπαρξή τους με τους ηλεκτρολύτες που έχουν ως βάση το ανθρακικό προπυλένιο (PC), ωστόσο κατά την παρουσία του ανθρακικού προπυλενίου, ακιδώνουν τα διάφορα στρώματα αναστέλλοντας κάθε αντίδραση. Πλέον, οι μπαταρίες Li-ion χρησιμοποιούν διάφορους τύπους άνθρακα στα αρνητικά ηλεκτρόδια. Κάποια στοιχεία χρησιμοποιούν φυσικό γραφίτη, ο οποίος είναι διαθέσιμος με πολύ μικρό κόστος, ενώ άλλα χρησιμοποιούν σκληρούς άνθρακες, οι οποίοι προσφέρουν

χωρητικότητες μεγαλύτερες από αυτές των γραφητικών υλικών. Η πλειοψηφία των μπαταριών Li-ion που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικά προϊόντα σήμερα χρησιμοποιούν LiCoO_2 (οξειδίο του κοβαλτιούχου λιθίου) ως υλικό αρνητικού ηλεκτροδίου. Άλλα είδη μπαταριών Li-ion χρησιμοποιούν LiMn_2O_4 και LiNiO_2 . Τα τελευταία χρόνια έχει εμφανιστεί το LiFePO_4 (iron phosphate) ως υλικό καθόδου. Οι μπαταρίες με αυτό το υλικό καθόδου είναι πολύ δημοφιλείς σε εφαρμογές ηλεκτρικών αυτοκινήτων λόγω των flat καμπύλων αποφόρτισης και της μεγάλης πυκνότητας ισχύος που διαθέτουν. Παρακάτω παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων υλικών αρνητικού ηλεκτροδίου (πίνακας 6).

Carbon	Type	Specific capacity (mAh/g)	Irreversible capacity (mAh/g)	Particle size $D_{50}(\mu\text{m})$	BET surface area (m^2/g)
KS6	Synthetic graphite	316	60	6	22
KS15	Synthetic graphite	350	190	15	14
KS44	Synthetic graphite	345	45	44	10
MCMB 25-28	Graphite sphere	305	19	26	0.86
MCMB 10-28	Graphite sphere	290	30	10	2.64
Sterling 2700	Graphitized Carbon Black	200	152	.075	30
XP30	Petroleum coke	220	55	45	N/A
Repsol LQNC	Needle coke	234	104	45	6.7
Grasker	Carbon fiber	363	35	23	11
Sugar carbon	Hard carbon	575	215	N/A	40

Πίνακας 6. Βασικά χαρακτηριστικά κυριότερων υλικών αρνητικού ηλεκτροδίου

3.2.6 Ηλεκτρολύτες

Στις μπαταρίες Li-ion χρησιμοποιούνται τέσσερις τύποι ηλεκτρολυτών: υγροί ηλεκτρολύτες, ηλεκτρολύτες σε μορφή γέλης, ηλεκτρολύτες πολυμερών και κεραμικοί ηλεκτρολύτες. Οι υγροί ηλεκτρολύτες είναι διαλύματα άλατος λιθίου σε οργανικούς διαλύτες, συνήθως ανθρακικά άλατα. Ο ηλεκτρολύτης πολυμερών είναι ένα υλικό το οποίο δεν είναι ούτε υγρό, ούτε διαλυτό. Στους ηλεκτρολύτες αυτούς, ιοντικά αγώγιμη φάση σχηματίζεται από διάλυση άλατος σε πολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους. Από την άλλη, στους ηλεκτρολύτες μορφής γέλης, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα ιοντικά αγώγιμο υλικό όπου άλας και διαλύτης διαλύονται ή αναμιγνύονται σε πολυμερές υψηλού

μοριακού βάρους. Οι κεραμικοί ηλεκτρολύτες αναφέρονται σε ανόργανα υλικά στερεής κατάστασης, τα οποία είναι ιοντικός αγωγίμα.

3.2.7 Υλικά διαχωριστών

Τα στοιχεία Li-ιον χρησιμοποιούν λεπτές μικροπορώδεις ταινίες, (10 έως 30 μm), έτσι ώστε να απομονώσουν ηλεκτρικά τα θετικά με τα αρνητικά ηλεκτρόδια. Σήμερα, όλα τα στοιχεία του εμπορίου, τα οποία έχουν υγρό ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιούν μικροπορώδη υλικά πολυολεφίνης καθώς προσφέρουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, χημική ευστάθεια και αποδεκτό κόστος. Οι απαιτήσεις για τα υλικά των διαχωριστών είναι οι παρακάτω:

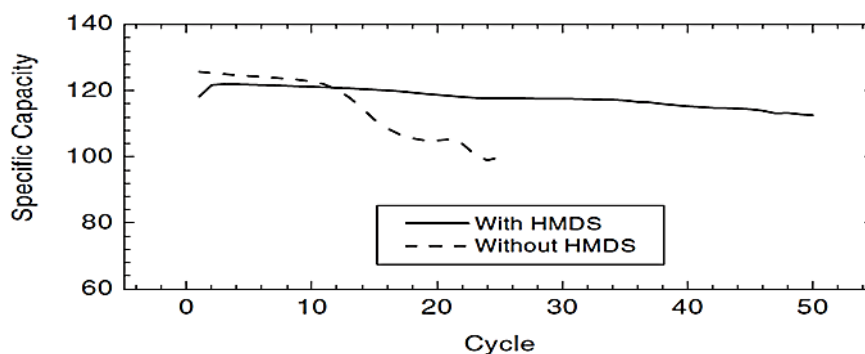
- Μεγάλη μηχανική κατευθυντική δύναμη έτσι ώστε να επιτρέπει την αυτοματοποιημένη περιέλιξη.
- Να μην συρρικνώνεται σε πλάτος.
- Αντοχή στο τρύπημα από τα υλικά των ηλεκτροδίων.
- Αποτελεσματικό μέγεθος πόρων μικρότερο από 1 μm .
- Εύκολη διαβροχή από τον ηλεκτρολύτη.
- Συμβατότητα κατά την επαφή με τον ηλεκτρολύτη και τα υλικά των ηλεκτροδίων.

3.2.8 Πρόσθετα ηλεκτρολυτών

Προκειμένου να βελτιωθούν περαιτέρω οι επιδόσεις των μπαταριών, έχουν αναπτυχθεί διάφορα πρόσθετα ηλεκτρολυτών. Κάποια πρόσθετα, όπως το BF_3 , και τα συγγενή σύμπλοκα, είναι σχεδιασμένα έτσι, ώστε να παθητικοποιούν την επιφάνεια των υλικών των ηλεκτροδίων και με αυτόν τον τρόπο να μειώνουν τη ροπή τους για υποβιβασμό. Άλλα πρόσθετα, όπως το εξαμεθυλοδιισιλαζάνιο (HMDS), χρησιμοποιούνται για να

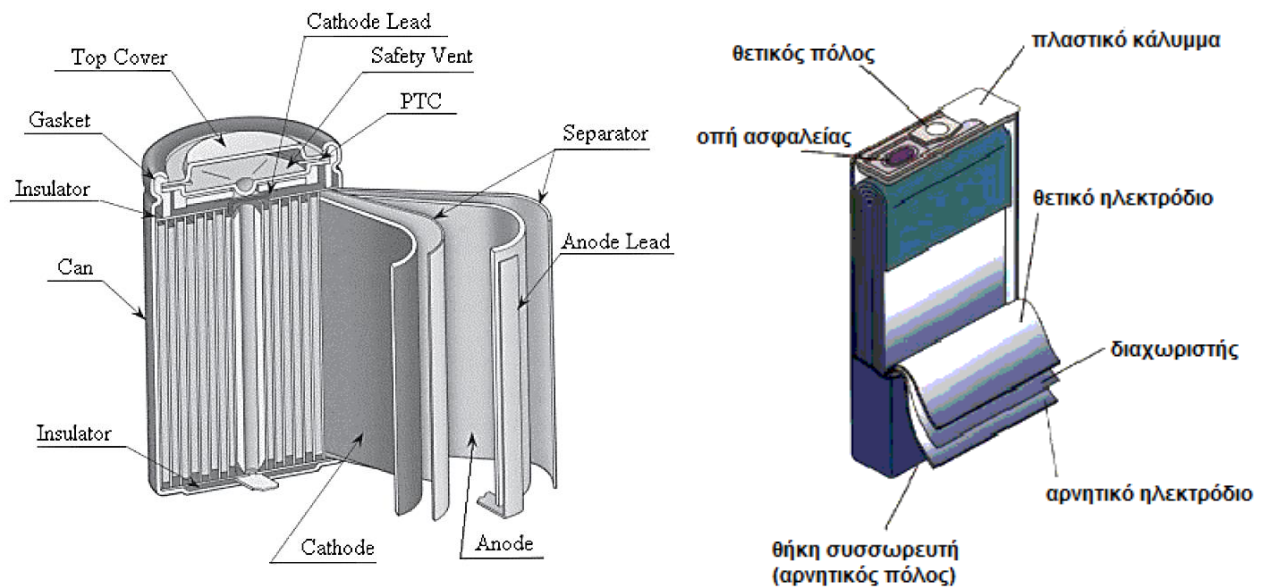
μειώσουν τη διεπιφανειακή αντίσταση και αντιδρούν με το νερό, βελτιώνοντας έτσι την επίδοση του στοιχείου.

Για να αναδειχθεί η χρησιμότητα ενός τέτοιου προσθέτου, στην εικόνα 13 φαίνεται η ειδική χωρητικότητα μπαταρίας Li/LiMn₂O₄, η οποία χρησιμοποιείται στους 55°C με πρόσθετο HMDS ως ηλεκτρολύτη αλλά και χωρίς αυτό (διάγραμμα 27). Όπως αναδεικνύεται, το στοιχείο με το πρόσθετο HMDS παρουσιάζει μικρότερη βύθιση χωρητικότητας.



Διάγραμμα 27. Συγκριτική ικανότητα χωρητικότητας με τη χρήση ή χωρίς πρόσθετου.

Έχουν κατασκευαστεί κυλινδρικοί και πρισματικοί συσσωρευτές ιόντων λιθίου. Για μικρά μεγέθη (λιγότερα από 4Ah), η πιο συχνή δομή είναι η κυλινδρική με σπειροειδής περιέλιξη των ηλεκτροδίων, ενώ για μεγάλα μεγέθη η πιο συχνή δομή είναι η πρισματική διάταξη με επίπεδες πλάκες. Στους Πίνακες Π3 και Π4 του Παραρτήματος I περιγράφονται τα κυριότερα φυσικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά για τους κυλινδρικούς και πρισματικούς συσσωρευτές. Οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου κατασκευάζονται στην κατάσταση αποφόρτισης και για το λόγο αυτό πρέπει να φορτίζονται πριν από την πρώτη χρήση. Σήμερα, ένας πολύ διαδεδομένος τύπος συσσωρευτή ιόντων λιθίου είναι ο συσσωρευτής ιόντων λιθίου πολυμερούς (polymer Li-ion).



3.2.6 Χαρακτηριστικά Φόρτισης των Μπαταριών Li-ion

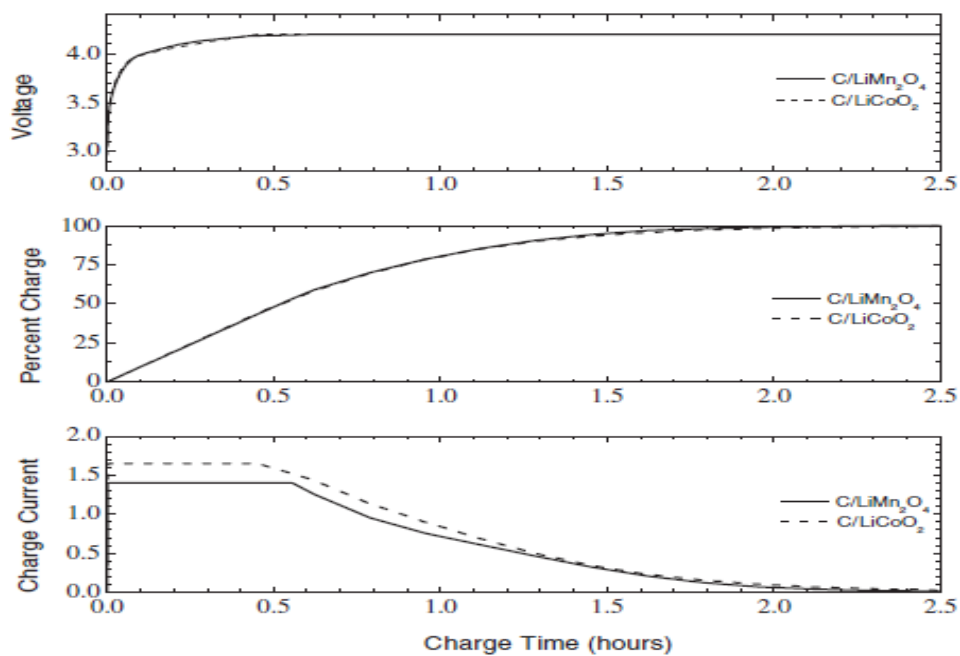
Τα στοιχεία Li-ion κατασκευάζονται σε μη φορτισμένη κατάσταση κι έτσι πρέπει να φορτιστούν πριν από τη χρήση τους (διάγραμμα 28). Φορτίζονται τυπικά είτε χρησιμοποιώντας φόρτιση σταθερού ρεύματος (Constant Current), είτε φόρτιση

Εικόνα 13. Διάφοροι τύποι συσσωρευτών λιθίου.

σταθερού ρεύματος με φόρτιση σταθερής τάσης (Constant Current-Constant Voltage). Αυτό το σύστημα φόρτισης επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης του κυκλώματος διαχείρισης της μπαταρίας. Σε μικρά ρεύματα φόρτισης (C/5), το σύστημα CC προσεγγίζει το σύστημα CCCV καθώς το στοιχείο είναι πλήρως φορτισμένο όταν επιτευχθεί το άνω όριο τάσης.

Τα στοιχεία Li-ion μπορούν να καταστραφούν από την υπερφόρτιση ή την υπερεκφόρτιση, και να εκλύσουν αέρια αν υπερφορτιστούν. Γι' αυτό το λόγο, οι μπαταρίες συνήθως χρησιμοποιούν ένα σύστημα διαχείρισης της μπαταρίας (Battery Management System) έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ασφαλής λειτουργία και να αποφευχθεί τυχόν

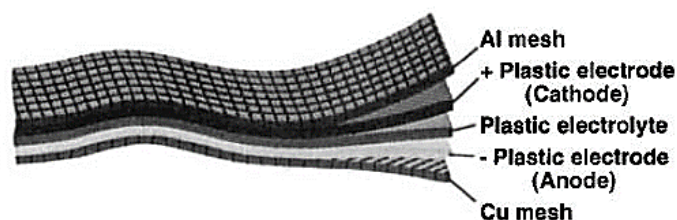
υπερφόρτιση. Αυτό το σύστημα μπορεί να προσφέρει και επιπλέον λειτουργίες, όπως επιτήρηση της κατάστασης φόρτισης (State Of Charge) και επιτήρηση της θερμοκρασίας. Πολλοί κατασκευαστές συνιστούν φόρτιση με μικρά ρεύματα (μικρότερα από 0.1C) αν η τάση του στοιχείου πέσει κάτω από 2.5V.



Διάγραμμα 28. Τυπικές καμπόλες φόρτισης μπαταριών Li-On.

3.3 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου Πολυμερών (Polymer Li-ion Batteries - LiPO)

Οι μπαταρίες LiPO προσφέρουν χαρακτηριστικά όπως υψηλή ειδική ενέργεια και υψηλή πυκνότητα ενέργειας, σε ένα σχήμα μικρού πάχους με μεγάλο συντελεστή επιφάνειας. Οι κυψέλες LiPO χρησιμοποιούν τα ίδια ενεργά στοιχεία όπως τα κυλινδρικά ή πρισματικά στοιχεία Li-ion. Ωστόσο, στα στοιχεία LiPO χρησιμοποιούνται επίπεδα, συνδεδεμένα μεταξύ τους ηλεκτρόδια έτσι ώστε να γίνεται δυνατή η παραγωγή λεπτών στοιχείων τα οποία είναι συσκευασμένα μέσα σε ταινία, εν αντίθεση με τις μεταλλικές ή αλουμινένιες θήκες στοιχείων που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες Li-ion. Αυτός ο τύπος κατασκευής φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 14, όπου παρουσιάζονται τα διάφορα επίπεδα κατασκευής.



Εικόνα 14. Σχηματική απεικόνιση μπαταριών ιόντων λιθίου πολυμερούς.

Μια ιδιαίτερα ελκυστική ιδιότητα των μπαταριών LiPO (συγκεκριμένα των C/LiMn₂O₄) είναι η ικανότητά τους να αντέχουν τη φυσική καταπόνηση. Επίσης, οι συγκεκριμένες μπαταρίες, σύμφωνα με τους κατασκευαστές τους, μπορούν να υποστούν μηχανικό τρύπημα, ενώ είναι πλήρως φορτισμένες ή ακόμα και υπερφορτισμένες, χωρίς να εκδηλώσουν φωτιά ή έκρηξη.

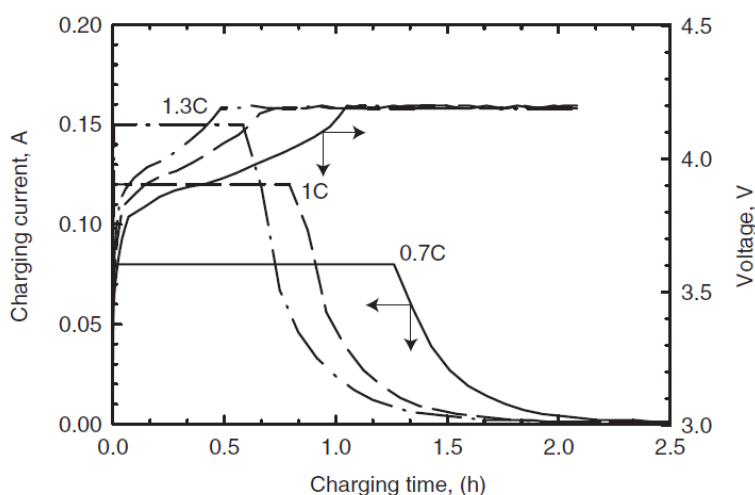
3.3.1 Πυκνότητα Ενέργειας των Μπαταριών LiPO

Οι μπαταρίες LiPO μπορούν να φτάσουν σε υψηλές τιμές ειδικής ενέργειας και πυκνότητας ενέργειας, οι οποίες μάλιστα είναι υψηλότερες από αυτές των μπαταριών

Li-ιον υγρού ηλεκτρολύτη. Εφόσον η ηλεκτροχημεία, όπως επίσης η ποσότητα και το βάρος των διάφορων συστατικών σε αυτές τις δυο τεχνολογίες (Li-ιον υγρού ηλεκτρολύτη και LiPO) είναι παρόμοιες, η διαφορά που παρουσιάζεται έγκειται στα ελαφρύτερα και λεπτότερα υλικά συσκευασίας, τα οποία χρησιμοποιούνται σε επίπεδες (flat) μπαταρίες συνδεδεμένων ηλεκτροδίων (bonded electrodes), άρα και στην πιο αποδοτική χωρική εκμετάλλευση.

3.3.2 Χαρακτηριστικά Φόρτισης Μπαταριών LiPO

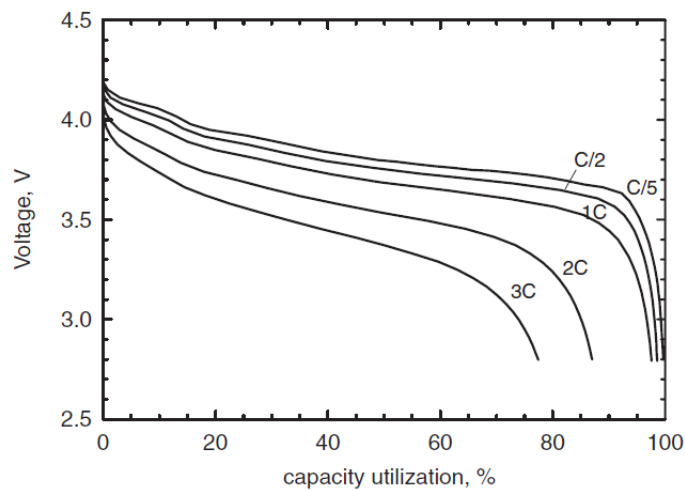
Οι μπαταρίες LiPO, όπως οι κυλινδρικές ή πρισματικές μπαταρίες Li-ιον, μπορούν να φορτιστούν είτε με σύστημα σταθερού ρεύματος (CC), είτε με σύστημα σταθερού ρεύματος- σταθερής τάσης (CCCV). Το ρεύμα φόρτισης και η τάση της μπαταρίας κατά τη διάρκεια φόρτισης μιας μπαταρίας LiPO 0.120 Ah, C/LiCoO₂ φαίνονται στο διάγραμμα 29 για ρεύματα φόρτισης 1.3C, 1C και 0.7C. Σε κάθε περίπτωση, η μπαταρία φορτίζεται με σταθερό ρεύμα μέχρι να φτάσει το όριο των 4.2V. Από τη στιγμή εκείνη κι έπειτα, το ρεύμα μειώνεται συνεχώς έτσι ώστε να διατηρείται η τάση στα 4.2V. Με ρυθμό φόρτισης στο 1C, το 40% των 2 ωρών φόρτισης ήταν υπό το σύστημα σταθερού ρεύματος

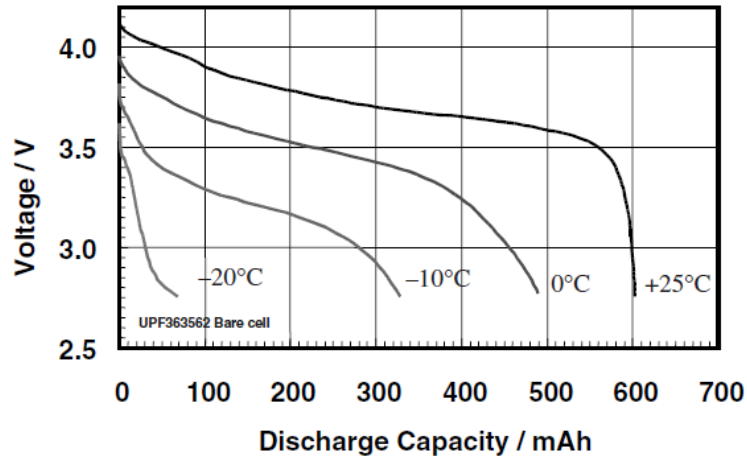


Διάγραμμα 29. Διαδικασία φόρτισης μπαταριών τύπου LiPO.

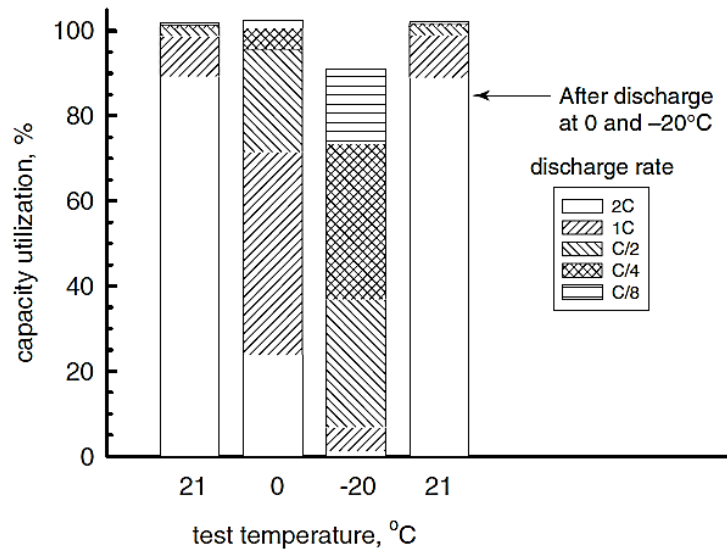
3.3.3 Δυνατότητες Μπαταριών LiPO ανάλογα με τον Ρεύμα Αποφόρτισης

Οι δυνατότητες μιας μπαταρίας LiPO C/LiCoO₂ σε βαθμούς αποφόρτισης από 3C έως 2C φαίνεται στα διαγράμματα 30 και 31. Όπως φαίνεται, η μπαταρία αποδίδει πάνω από το 95% της χωρητικότητάς της σε βαθμό 1C, 87% στα 2C και 77% στα 3C. Σε χαμηλούς βαθμούς αποφόρτισης, η μπαταρία απέδωσε μια μέση τάση 3.8V; στα 2C, 3.55V; και στα 3C, 3.45V. Η μπαταρία επίσης απέδωσε πάνω από το 80% της διαθέσιμης ενέργειάς της στα 2C.





Διάγραμμα 30. Τάση μπαταρίας LiPO 0.57Ah κατά την αποφόρτιση με 0.57 A. Η μπαταρία είχε φορτιστεί με CCCV στα 0.57 A/4.2V (κάτω όριο ρεύματος στα 0.028 A).



Διάγραμμα 31. Απόδοση χωρητικότητας κατά την αποφόρτιση μπαταρίας LiPO C/LiCoO₂. Η μπαταρία είχε φορτιστεί στους 21°C.

3.4 Οι Μπαταρίες LiFePO_4 (Lithium Iron Phosphate)

Η μπαταρία Λιθίου iron phosphate (LiFePO_4), ή αλλιώς LFP, είναι ένα είδος επαναφορτιζόμενης μπαταρίας ιόντων λιθίου (Li-ion), η οποία χρησιμοποιεί LiFePO_4 ως υλικό καθόδου. Οι μπαταρίες αυτές έχουν μικρότερη πυκνότητα ενέργειας από τις κοινές μπαταρίες LiCoO_2 . Ωστόσο, προσφέρουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος και είναι εκ φύσεως ασφαλέστερες. Σήμερα, οι μπαταρίες LiFePO_4 βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα και συστήματα εφεδρικής παροχής ενέργειας.

Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Μπαταριών LiFePO_4 .

Στο κεφάλαιο 3.2.2 είδαμε ότι η πλειοψηφία των μπαταριών Li-ion που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικά προϊόντα χρησιμοποιούν LiCoO_2 ως υλικό αρνητικού ηλεκτροδίου. Άλλα είδη μπαταριών Li-ion χρησιμοποιούν LiMn_2O_4 και LiNiO_2 . Η μπαταρία LiFePO_4 χρησιμοποιεί χημεία, η οποία έχει ως βάση αυτή των ιόντων λιθίου με αποτέλεσμα να διαθέτουν πολλά κοινά στοιχεία. Ωστόσο, παρουσιάζονται και σημαντικές διαφορές.

Πλεονεκτήματα:

- Η χημεία LFP προσφέρει στις μπαταρίες μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε σχέση με τις άλλες τεχνολογίες Li-ion.
- Η χρήση φωσφόρου έχει ως αποτέλεσμα να αποφεύγεται το κόστος του κοβαλτίου και οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι που υπάρχουν, ειδικά όσον αφορά τη διείσδυση του κοβαλτίου στο περιβάλλον μέσω ανεξέλεγκτης απόρριψής του.
- Οι μπαταρίες LiFePO_4 έχουν μεγαλύτερες τιμές ρεύματος από τις LiCoO_2 .
- Τα στοιχεία LiFePO_4 παρουσιάζουν μικρότερο βαθμό απώλειας χωρητικότητας (άρα μεγαλύτερη διάρκεια ζωής) από τις μπαταρίες Li-ion ή LiPO όπως LiCoO_2 και LiMn_2O_4 .

Μειονεκτήματα:

Η πυκνότητα ενέργειας μιας καινούργιας μπαταρίας LiFePO_4 είναι 14% χαμηλότερη από μια καινούργια μπαταρία LiCoO_2 . Επίσης, μπαταρίες LFP ορισμένων κατασκευαστών παρουσιάζουν μικρότερους ρυθμούς αποφόρτισης από τις μπαταρίες μολύβδου-οξέος ή τις LiCoO_2 . Εφόσον, ο ρυθμός αποφόρτισης είναι ανάλογος της χωρητικότητας της μπαταρίας, ένας υψηλότερος ρυθμός μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας μεγαλύτερη μπαταρία (περισσότερα Ah).

Συμπεράσματα

Μετά από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας προκύπτουν κάποια συμπεράσματα τα οποία βοηθούν να κατανοηθεί καλύτερα το αντικείμενο των συσσωρευτών ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρονικές συσκευές. Όπως θα μπορούσε κανείς να φανταστεί, οι συσσωρευτές είναι πολυσύνθετες συσκευές οι οποίες κατασκευάζονται από προηγμένα υλικά. Τα υλικά αυτά είναι συνθέσεις πολλών χημικών στοιχείων και αποτελούν το κυρίως αντικείμενο μελέτης για την βελτίωση των χαρακτηριστικών των συσσωρευτών. Σήμερα υπάρχουν πάρα πολλές τεχνολογίες κατασκευής συσσωρευτών και αυτές που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρονικές συσκευές είναι:

- οι συσσωρευτές Νικελίου, που αποτελούνται από τους Νικελίου - Καδμίου (Ni-Cd) και τους Υδριδίου Νικελίου-Μετάλλου (NiMH). Με τους δεύτερους να τείνουν να εκτοπίζουν πλήρως τους πρώτους από την αγορά λόγω της μη φιλικότητάς τους ως προς το περιβάλλον
- οι συσσωρευτές Λιθίου πολλών τεχνολογιών με τους κυριότερους τους Ιόντων Λιθίου (Li-Ion) και τους Ιόντων Λιθίου Πολυμερών (LiPo).

Άλλο ένα συμπέρασμα είναι ότι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος (του συσσωρευτή), το ρεύμα με το οποίο φορτίζεται/αποφορτίζεται ένας συσσωρευτής αλλά και το βάθος αποφόρτισης είναι καθοριστικοί παράγοντες για την χρόνο λειτουργίας του και τη διάρκεια ζωής του. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα όσο μεγαλύτεροι είναι αυτοί οι παράγοντες, τόσο χειρότερη η απόδοση ενός συσσωρευτή.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η τεχνολογία κατασκευής των συσσωρευτών Νικελίου και Λιθίου έχει φτάσει σε ένα πολύ υψηλό επίπεδο και αυτό φαίνεται από την καθημερινή ζωή των ανθρώπων, από τις ηλεκτρονικές συσκευές που χρησιμοποιούν. Η αυτονομία και οι δυνατότητες, χάρη στους ισχυρούς συσσωρευτές, που προσφέρουν σήμερα ακόμα και τα απλά κινητά τηλέφωνα είναι φοβερές. Η τελευταία τάση της τεχνολογίας των συσσωρευτών Λιθίου είναι να χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα, όπου, παρά τις τεράστιες απαιτήσεις ισχύος, έχουν επιτευχθεί σπουδαία αποτελέσματα.

Παράρτημα Ι

Cell classification	Typical electrolyte	Power capability	Size, Ah	Operating range, °C	Shelf life, years	Typical cathodes	Nominal cell voltage, V	Key characteristics
Soluble cathode (liquid or gas)	Organic or inorganic (w/solute)	Moderate to high power, W	0.5 to 10,000	-80 to 70	5-20	SO ₂ SOCl ₂ SO ₂ Cl ₂	3.0 3.6 3.9	High energy output, high power output, low-temperature operation, long shelf life
Solid cathode	Organic (w/solute)	Low to moderate power, mW-W	0.03 to 33	-40 to 50	5-8	V ₂ O ₅ AgV ₂ O _{5.5} Ag ₂ CrO ₄ MnO ₂ Cu ₄ O(PO ₄) ₂ (CF) _n CuS _n FeS ₂ FeS CuO	3.3 3.2 3.1 3.0 3.0 2.6 1.7 1.5 1.5 1.5	High energy output for moderate power requirements, nonpressurized cells
Solid electrolyte (see Chap. 15)	Solid state	Very low power, μW	0.003 to 0.5	0 to 100	10-25	PbI ₂ /PbS/PbI ₂ (P2VP)	1.9 2.8	Excellent shelf life, solid state—no leakage, long-term microampere discharge

Πίνακας Π1 Κατηγοριοποίηση πρωτογενών συσσωρευτών λιθίου με βάση τον τύπο ηλεκτρολύτη τους.

Cathode material	Molecular weight	Valence change	Density, g/cm ³	Theoretical faradic capacity (cathode only)			Cell reaction mechanism (with lithium anode)	Theoretical cell	
				Ah/g	Ah/cm ³	g/Ah		Voltage, V	Specific Energy Wh/kg
SO ₂	64	1	1.37	0.419	—	2.39	2Li + 2SO ₂ → 2Li ₂ S ₂ O ₄	3.1	1170
SOCl ₂	119	2	1.63	0.450	—	2.22	4Li + 2SOCl ₂ → 4LiCl + S + SO ₂	3.65	1470
SO ₂ Cl ₂	135	2	1.66	0.397	—	2.52	2Li + SO ₂ Cl ₂ → 2LiCl + SO ₂	3.91	1405
Bi ₂ O ₃	466	6	8.5	0.35	2.97	2.86	6Li + Bi ₂ O ₃ → 3Li ₂ O + 2Bi	2.0	640
Bi ₂ Pb ₂ O ₅	912	10	9.0	0.29	2.64	2.41	10Li + Bi ₂ Pb ₂ O ₅ → 5Li ₂ O + 2Bi + 2Pb	2.0	544
(CF) _n	31	1	2.7	0.86	2.32	1.16	nLi + (CF) _n → nLiF + nC	3.1	2180
CuCl ₂	134.5	2	3.1	0.40	1.22	2.50	2Li + CuCl ₂ → 2LiCl + Cu	3.1	1125
CuF ₂	101.6	2	2.9	0.53	1.52	1.87	2Li + CuF ₂ → 2LiF + Cu	3.54	1650
CuO	79.6	2	6.4	0.67	4.26	1.49	2Li + CuO → Li ₂ O + Cu	2.24	1280
Cu ₄ O(PO ₄) ₂	458.3	8	—	0.468	—	2.1	8Li + Cu ₄ O(PO ₄) ₂ → Li ₂ O + 2Li ₃ PO ₄ + Cu	2.7	—
CuS	95.6	2	4.6	0.56	2.57	1.79	2Li + CuS → Li ₂ S + Cu	2.15	1050
FeS	87.9	2	4.8	0.61	2.95	1.64	2Li + FeS → Li ₂ S + Fe	1.75	920
FeS ₂	119.9	4	4.9	0.89	4.35	1.12	4Li + FeS ₂ → 2Li ₂ S + Fe	1.8	1304
MnO ₂	86.9	1	5.0	0.31	1.54	3.22	Li + Mn ^{IV} O ₂ → Mn ^{III} O ₂ (Li ⁺)	3.5	1005
MoO ₃	143	1	4.5	0.19	0.84	5.26	2Li + MoO ₃ → Li ₂ O + Mo ₂ O ₅	2.9	525
Ni ₃ S ₂	240	4	—	0.47	—	2.12	4Li + Ni ₃ S ₂ → 2Li ₂ S + 3Ni	1.8	755
AgCl	143.3	1	5.6	0.19	1.04	5.26	Li + AgCl → LiCl + Ag	2.85	515
Ag ₂ CrO ₄	331.8	2	5.6	0.16	0.90	6.25	2Li + Ag ₂ CrO ₄ → Li ₂ CrO ₄ + 2Ag	3.35	515
AgV ₂ O _{5.5} *	297.7	3.5	—	0.282	—	—	3.5Li + AgV ₂ O _{5.5} → Li _{3.5} AgV ₂ O _{5.5}	3.24	655
V ₂ O ₅	181.9	1	3.6	0.15	0.53	6.66	Li + V ₂ O ₅ → LiV ₂ O ₅	3.4	490

Πίνακας Π2 Κόρια υλικά καθόδου πρωτογενών μπαταριών λιθίου και βασικά χαρακτηριστικά τους.

Type	14500	14650	17500	17670	18500	18650	26650	33600
Height, mm	50.0	65	50	67	50	65	65	60
Diameter, mm	14	14	17	17	18	18	26	33
Volume, ml.	7.7	10	11.3	15.2	12.7	16.5	34.5	51.4
Mass, g.	19	26	25	35	31	42	93	125
Capacity (Ah)	.65	.90	0.83	1.25	1.1	1.8	3.2	5.0
Specific energy (Wh/kg)	126	128	123	132	131	155	354	150.4
Energy density (Wh/L)	312	333	273	306	320	410	131	366

Πίνακας Π3 Ηλεκτροχημικά και φυσικά χαρακτηριστικά τυπικών κυλινδρικών συσσωρευτών ιόντων λιθίου.

Cell type	61/19/48	46/30/48	55/30/48	81/31/48	65/35/67	103/34/50	160/61/78	280/95/151	460/89/128	500/130/208
Shape	Prismatic (thickness (0.1 mm)/width (mm)/height (mm))									
Height, mm	48	48	48	48	67.3	50	78	151	128	208
Width, mm	19.5	30	30	30.5	35.1	34.1	61	95	89	130
Thickness, mm	6.1	4.6	5.5	8.1	6.5	10.3	16	28	46	50
Volume, ml.	5.70	6.6	7.9	11.9	15.3	18.4	76	136	465	1352
Mass, g.	11.5	14	16	24	33	38	185	870	1108	3650
Capacity (Ah)	0.42	.52	0.6	0.9	.96	1.5	7.0	35	40	160
Specific energy (Wh/kg)	135	137	138	139	104	146	145	145	156	160
Energy density (Wh/L)	272	291	281	280	226	301	345	344	372	430

Πίνακας Π4 Ηλεκτροχημικά και φυσικά χαρακτηριστικά τυπικών πρισματικών συσσωρευτών ιόντων λιθίου.

Αναφορές

- [1] - <http://electronicsb2b.efytimes.com/industry-buzz/latest-environment-friendly-lithium-ion-batteries-energy-storage-systems/>
- [2] - [https://en.wikipedia.org/wiki/Battery_\(electricity\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Battery_(electricity))
- [3] - Panasonic - Nickel Metal Hydride batteries 2003
- [4] - COBASYS - Inside the Nickel Metal Hydride Battery 2004
- [5] - Energizer - Nickel Metal Hydride (NiMH) Handbook and Application Manual 2010
- [6] - Energizer - Nickel-Metal Hydride Rechargeable 2008
- [7] - David Linden, Thomas B. Reddy - handbook of batteries 3rd Edition 2001
- [8] - Dirk Uwe Sauer - Electrochemical Storage for Photovoltaics 2011
- [9] - Διπλωματική εργασία - Αθανάσιος Δέτσης - Ανάπτυξη & Υαπακτηπισμότης Μπαταριών λιθίου(Li) 2010
- [10] - https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_battery
- [11] - Antonio Luque, Steven Hegedus - Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition. 2011
- [12] - https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery
- [13] - Christian Glaize and Sylvie Genies - Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems 2013
- [14] - Energizer - Lithium Coin 2008
- [15] - Energizer - Cylindrical Lithium Iron Disulfide 2008
- [16] - https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_polymer_battery