



ΑΝΩΤΑΤΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ  
ΠΕΙΡΑΙΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΤΟΜΕΑ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Ηλεκτρικοί συσσωρευτές. ‘Αρχές λειτουργίας και βασικά  
χαρακτηριστικά τους’.**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΠΙΚΑΣΗ

**Επιβλέπων:** Σοφία Καλογεροπούλου

Καθηγήτρια Α.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ Τ.Τ.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015





ΑΝΩΤΑΤΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ  
ΠΕΙΡΑΙΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΤΟΜΕΑ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Ηλεκτρικοί συσσωρευτές. “Αρχές λειτουργίας και βασικά χαρακτηριστικά τους”.**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΠΙΚΑΣΗ

**Επιβλέπων:** Σοφία Καλογεροπούλου  
Καθηγήτρια Α.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ Τ.Τ.

Εγκρίθηκε από τριμελή εξεταστική επιτροπή την Τρίτη 06/09/2016

Σοφία Καλογεροπούλου  
Καθηγήτρια ΑΕΙ  
ΠΕΙΡΑΙΑ Τ.Τ.

Βαρσάμης Χρήστος  
Καθηγητής ΑΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ  
Τ.Τ.

Φουντουκίδης Ευάγγελος  
Καθηγητής ΑΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ  
Τ.Τ.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016



.....  
Παναγιώτης Κ. Πικάσης

Προπτυχιακός φοιτητής του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών Τ.Ε.

Copyright © Παναγιώτης Κ. Πικάσης 2015

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Ανώτατου Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πειραιά Τεχνολογικού Τομέα.

## Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία γίνεται μια αναφορά στα είδη των ηλεκτροχημικών συσσωρευτών, στις βασικές αρχές που διέπουν τη λειτουργία τους καθώς και στα κύρια χαρακτηριστικά τους. Επίσης γίνεται μια συγκριτική παρουσίαση των δυνατοτήτων και επιδόσεων των διαφόρων συστημάτων και των εφαρμογών τους.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η ιστορική εξέλιξη στην τεχνολογία των συσσωρευτών, με αναφορά στο πώς δημιουργήθηκαν και διαμορφώθηκαν τα διάφορα ηλεκτροχημικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ανά τις διάφορες χρονικές περιόδους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα βασικά μεγέθη και οι βασικοί όροι που περιγράφουν τα χαρακτηριστικά της λειτουργίας και επίδοσης των συσσωρευτών, σαν ένας ουσιαστικός βοηθός για να κατανοήσουμε τη χρήση του κάθε συστήματος, τις δυνατότητες που αυτό παρέχει και τους τρόπους με τους οποίους κατατάσσονται οι συσσωρευτές. Η συνολική μελέτη όλων αυτών των παραμέτρων αποτελεί τη βάση για την κατανόηση και εξαγωγή συμπερασμάτων για τη λειτουργία των διαφόρων συσσωρευτών και για την κατανόηση των τεχνικών φυλλαδίων που τους περιγράφουν.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται λόγος για την πρώτη μεγάλη ομάδα συσσωρευτών, τους πρωτεύοντες μη επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές, όπου παρουσιάζονται οι βασικότεροι από αυτούς με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους και δίδονται λεπτομέρειες για τη λειτουργία και κατασκευή τους και για τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που εμφανίζουν. Στη συνέχεια ακολουθεί μια σύγκριση μεταξύ των διαφόρων πρωτευόντων συστημάτων, ως προς τα χαρακτηριστικά, τις επιδόσεις, τα κόστη και τις εφαρμογές τους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται κατ'ανάλογο τρόπο η δεύτερη μεγάλη ομάδα συσσωρευτών, οι δευτερεύοντες επαναφορτιζόμενοι, όπου και πάλι δίδονται τα βασικά στοιχεία για τους κύριους τύπους δευτερευόντων συσσωρευτών και ακολουθεί σύγκρισή τους ως προς τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι συσσωρευτές τελευταίας γενιάς, με στοιχεία για τη λειτουργία τους, πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα και εφαρμογές τους.

Τέλος το έκτο και τελευταίο κεφάλαιο είναι συμπερασματικό και σε αυτό παρουσιάζεται μια ανάλυση με την οποία, χρησιμοποιώντας όλες τις παραπάνω πληροφορίες, μπορούμε να αξιολογούμε και να επιλέγουμε το καταλληλότερο σύστημα συσσωρευτή για κάθε εφαρμογή.



## **Ευχαριστίες**

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην επιβλεπουσα καθηγήτρια μου κ. Σοφία Καλογεροπούλου για την ανάθεση της παρούσας πτυχιακής εργασίας και για την άμεση και σημαντική βοήθεια της .

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστώ την οικογένεια και τους φίλους μου για την συμβολή τους με κάθε δυνατό τρόπο





## Περιεχόμενα

<b>Εισαγωγή</b> .....	4
<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup></b> .....	5
<b>Ιστορική αναδρομή</b>	
1.1 Πότε ανακαλύφθηκε ο πρώτος συσσωρευτής.....	5
1.2 Ηλεκτροστατική μπαταρία του Leyden .....	6
1.3 Τα πρώτα ηλεκτρικά πειράματα και η χρήση του όρου ‘μπαταρία’ .....	7
1.4 Η εφεύρεση του ηλεκτρικού συσσωρευτή .....	7
1.5 Η εφεύρεση της επαναφορτιζόμενης μπαταρίας .....	9
1.6 Συσσωρευτές του 20 <sup>ου</sup> αιώνα .....	14
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup></b> .....	19
<b>Βασικές γνώσεις στους ηλεκτρικούς συσσωρευτές</b>	
2.1 Πως λειτουργεί ένας συσσωρευτής .....	19
2.2 Χαρακτηριστικά συσσωρευτών .....	24
<b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup></b> .....	30
<b>Πρωτεύοντες συσσωρευτές</b>	
3.1. Είδη και χαρακτηριστικά των πρωτεύοντων συσσωρευτών .....	30
3.1.1. Συσσωρευτές Ψευδαργύρου-Άνθρακα .....	34
3.1.2 Συσσωρευτές Μαγνησίου και αλουμινίου .....	37
3.1.3 Αλκαλικοί συσσωρευτές Ψευδαργύρου-Διοξειδίου του Μαγγανίου.....	39
3.1.4 Αλκαλικοί συσσωρευτές Ψευδαργύρου-Οξειδίου Αργύρου .....	41
3.1.5 Συσσωρευτές Ψευδαργύρου-Υδραργύρου & Καδμίου-Υδραργυρου.....	44
3.1.6 Συσσωρευτές Ψευδαργύρου-Αέρα .....	46
3.1.7. Συσσωρευτές Λιθίου .....	48
3.1.8 Συσσωρευτές Στερεού ηλεκτρολύτη .....	54
3.1.9. Εφεδρικοί Συσσωρευτές (reserve batteries) .....	56

3.2. Συγκριση λειτουργίας και απόδοσης των κυριοτέρων τύπων πρωτεύοντων συσσωρευτών.....	59
<b>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup></b> .....	70
<b>Δευτερεύοντες συσσωρευτές</b>	
4.1 Ειδη και χαρακτηριστικά δευτερεύοντων συσσωρευτών.....	71
4.1.1 Συσσωρευτές Μολύβδου-Οξέος .....	74
4.1.2 Συσσωρευτές Μολύβδου-Οξέος ρυθμιζόμενης βαλβίδας .....	77
4.1.3 Συσσωρευτές Νικελίου-Σιδήρου .....	80
4.1.4 Συσσωρευτές Νικελίου-Καδμίου .....	82
4.1.5 Αλκαλικοί συσσωρευτές Νικελίου-Ψευδαργύρου .....	85
4.1.6 Συσσωρευτές Νικελίου-μετάλλου Υδριδίου .....	88
4.1.7 Συσσωρευτές Οξειδίου-Αργύρου .....	90
4.1.8 Συσσωρευτές Ψευδαργύρου-Διοξειδίου του Μαγγανίου .....	93
4.1.9 Συσσωρευτές Ιοντων Λιθίου .....	94
4.1.10 Συσσωρευτές Ιόντων Λιθίου Πολυμερών .....	98
4.2 Συγκριση λειτουργίας και απόδοσης των κυριοτέρων τύπων δευτερεύοντων συσσωρευτών.....	99
<b>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup></b> .....	112
<b>Αλλά είδη συσσωρευτών</b>	
5.1 Συσσωρευτές Μετάλλου-Αέρα .....	112
5.2 Συσσωρευτές Ψευδαργύρου-Βρωμίου .....	115
5.3 Συσσωρευτές Νατρίου-Βήτα .....	118
5.4 Συσσωρευτές Λιθίου-Σουλφιδίου Σιδήρου .....	120
5.5 Συσσωρευτές Νικελίου- Υδρογόνου .....	122
<b>Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup></b> .....	125
Τροποι επιλογής ενός συσσωρευτή .....	125
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	128



## Εισαγωγή

Οι Χημικές πηγές ενέργειας είναι ένα από τα παλαιότερα μέσα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα τελευταία χρόνια η σημασία τους έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία και εξελισιμότητα στον επιστημονικό και βιομηχανικό χώρο λόγω των πολλών και σημαντικών λειτουργιών που επιτελούν. Η μικροηλεκτρονική, οι επικοινωνίες, τα κινητά τηλέφωνα, από την μικρότερη έως και την μεγαλύτερη ηλεκτρική συσκευή είναι χαρακτηριστικά δείγματα αυτής της εξέλιξης.

Με τους όρους μπαταρία και συσσωρευτής, οι οποίοι είναι ταυτόσημοι, εννοούμε την ίδια ηλεκτροχημική διάταξη, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η λέξη «μπαταρία» προέρχεται από την γαλλική λέξη Batterie, που σημαίνει «δύναμη κρούσης» και σχετιζόταν με τις ομάδες κανονιών που χρησιμοποιούσαν στις μάχες. Στην προσπάθεια να βρεθεί μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας, το 1700 οι επιστήμονες υιοθέτησαν τον όρο της «μπαταρίας» για να αντιπροσωπεύουν πολλαπλά ηλεκτροχημικά κελιά.

Μια μπαταρία είναι μια χημική διάταξη που χρησιμοποιείται για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας. Δεδομένου ότι η ηλεκτρική ενέργεια δεν μπορεί να αποθηκευτεί άμεσα (με εξαίρεση τους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές ή τα πηνία υπεραγωγών, που παρουσιάζουν όμως σημαντικούς τεχνικούς και οικονομικούς περιορισμούς), είναι αναγκαίο να χρησιμοποιείται μία έμμεση μορφή αποθήκευσης. Μεταξύ των δυνατοτήτων περιλαμβάνονται η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε δυναμική ενέργεια (αντλίες-υδροηλεκτρικά συστήματα), κινητική ενέργεια (σφόνδυλοι), θερμική ενέργεια (νυχτερινοί θερμοσυσσωρευτές) ή χημική ενέργεια.

Η εξέλιξη των μπαταριών σε σχέση με άλλα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από χημική ενέργεια έγκειται στη μεγάλη ποικιλία μεγεθών στα οποία μπορούν να κατασκευάζονται, στην ικανότητά τους να παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια άμεσα, στη φορητότητά τους (για τα μικρότερα μεγέθη) και στη δυνατότητα επιλογής μονάδων μίας χρήσης ή πολλαπλών χρήσεων.

Οι μπαταρίες ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις πρωτεύουσες και τις δευτερεύουσες, με την πρώτη κατηγορία να αναφέρεται στα στοιχεία εκείνα που αποδίδουν ηλεκτρική ενέργεια έως ότου περατωθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διάταξη και τη δεύτερη κατηγορία να αποτελείται από στοιχεία που έχουν τη δυνατότητα να επαναλαμβάνουν τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις τους ύστερα από την επαναφόρτισή τους, τις γνωστές σε όλους μας επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Στη συνέχεια των κεφαλαίων θα αναλυθούν και θα εξηγηθούν καλύτερα οι όροι και οι τρόποι λειτουργίας των διαφόρων τύπων μπαταριών.

Στις συνήθεις διατάξεις των συσσωρευτών που θα συναντήσουμε, οι συσσωρευτές αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει το ρεύμα με φορείς φορτισμένα ιόντα.

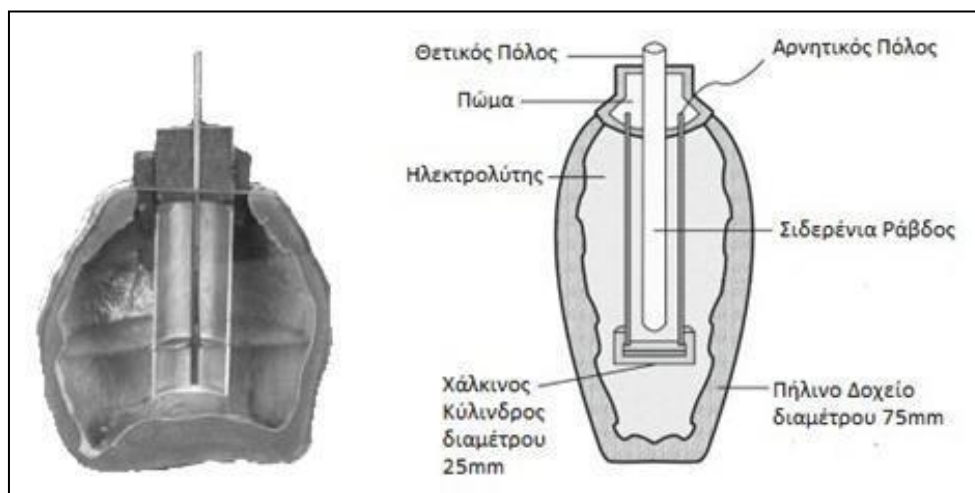
# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

## ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

### 1.1 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΥ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΗ

Το 1936 ανακαλύφθηκε τυχαία, κατά την ανασκαφή ενός σιδηροδρόμου κοντά στη Βαγδάτη, μια μπαταρία αρχαιοτάτων χρόνων, γνωστή και ως μπαταρία της Παρθίας ή και μπαταρία της Βαγδάτης. Το όνομα Παρθία δόθηκε στη μπαταρία από την Πάρθια περίοδο, στην οποία σύμφωνα με τους αρχαιολόγους τοποθετείται χρονολογικά το εύρημα. Η αυτοκρατορία των Πάρθων εξαπλώθηκε στην περιοχή της Μεσοποταμίας, στο βορειοανατολικό άκρο της Περσίας, από το 247 π.Χ. έως το 224μ.Χ.. Η μπαταρία αποτελείτο από ένα πήλινο δοχείο μέσα στο οποίο υπήρχε ένας χάλκινος κύλινδρος με μια σιδερένια ράβδο στο εσωτερικό του. Όταν το δοχείο γέμιζε με διάλυμα κάποιου ηλεκτρολύτη, όπως χυμό λεμονιού, κρασί ή ξύδι, παρήγαγε τάση 1 με 2 Volt. Οι επιστήμονες που εξέτασαν το εύρημα διχάστηκαν ως προς τη χρήση του, καθώς ορισμένοι από αυτούς, όπως ο Γερμανός αρχαιολόγος Wilhelm König, ανέφεραν ότι το εύρημα έχει τα χαρακτηριστικά ενός γαλβανικού στοιχείου, ενώ άλλοι διατύπωσαν την εκδοχή της χρήσης του ευρήματος για επιμετάλλωση.

Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η μπαταρία της Παρθίας ή Βαγδάτης, όπου βλέπουμε σε μια κάθετη τομή πως ήταν δομημένη, ενώ παρουσιάζεται και σχηματική απεικόνισή της με τα υλικά από τα οποία ήταν κατασκευασμένη. Παρατηρούμε ότι η δομή της και ο τρόπος λειτουργίας της δεν διαφέρει από αυτόν μιας συμβατικής ηλεκτροχημικής μπαταρίας.



Εικόνα 1.1: Η μπαταρία της Παρθίας ή μπαταρία της Βαγδάτης

## 1.2 Η ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑ ΤΟΥ LEYDEN

Στη σύγχρονη εποχή οι πρώτες μέθοδοι για την παραγωγή ηλεκτρισμού ήταν μέσω της δημιουργίας στατικού φορτίου με τριβή μεταξύ ανόμοιων υλικών. Το 1663, ο Otto von Guericke κατασκεύασε την πρώτη καταγεγραμμένη ηλεκτροστατική μηχανή, χρησιμοποιώντας μία μεγάλη σφαίρα η οποία όταν τρίβονταν έλκυε φτερά και μικρά κομμάτια χαρτιού. Ο Guericke ήταν σε θέση να αποδείξει ότι οι σπινθήρες που παράγονταν κατά την εκφόρτισή της ήταν ηλεκτρικοί στη φύση.

Αργότερα, το 1745, εφευρέθηκε το «βάζο του Leyden» ή «Λουγδουνική λάγηνος», που ήταν μία συσκευή που «αποθήκευε» στατικό ηλεκτρισμό μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων, τα οποία διαχωρίζονταν μεταξύ τους από ένα διηλεκτρικό. Η εφεύρεση αυτή έγινε σχεδόν ταυτόχρονα από τον Γερμανό κληρικό Ewald von Kleist Georg (1745) και από τον Ολλανδό επιστήμονα Pieter van Musschenbroek (1745-1746), ο οποίος ζούσε και εργαζόταν στην πόλη του Leyden, απ' όπου πήρε και την ονομασία της. Ουσιαστικά αποτελεί την πρώτη μορφή ενός ηλεκτρικού πυκνωτή. Στη συσκευή αυτή τοποθετούντο μεταλλικά φύλλα στην εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια μιας γυάλινης φιάλης. Στο εσωτερικό της φιάλης οδηγούνταν, μέσω ενός φελλού στην κορυφή της, μία μεταλλική αλυσίδα που ερχόμενη σε επαφή με το εσωτερικό μεταλλικό φύλλο του διοχέτευε ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο είχε παραχθεί με τη βοήθεια μιας εξωτερικής ηλεκτρικής μηχανής. Η δυνατότητα που είχε η συσκευή να αποθηκεύει ηλεκτρικό φορτίο οφείλεται στο γεγονός ότι αποτελείτο από έναν μονωτή, το γυαλί, που βρισκόταν μεταξύ δύο αγωγών, τα μεταλλικά φύλλα.

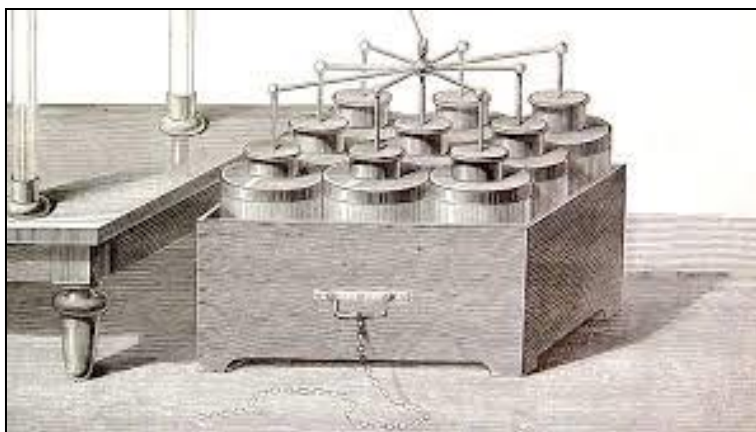
Το βάζο του Leyden χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή πολλών πειραμάτων ηλεκτρικής ενέργειας και η ανακάλυψή του ήταν θεμελιώδους σημασίας στη μελέτη του στατικού ηλεκτρισμού. Προηγουμένως, οι ερευνητές έπρεπε να καταφύγουν σε μονωμένους αγωγούς μεγάλων διαστάσεων για την αποθήκευση φορτίου. Το βάζο Leyden αποτελούσε μία πολύ καλή εναλλακτική λύση. Βάζα Leyden εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα για εκπαιδευτικούς σκοπούς, για απόδειξη των αρχών της ηλεκτροστατικής.



**Εικόνα 1.2:** Συσκευή που αποθηκεύει στατικό ηλεκτρισμό γνωστή ως «βάζο του Leyden»

### **1.3 ΤΑ ΠΡΩΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΑΙ Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΟΡΟΥ “ΜΠΑΤΑΡΙΑ”**

Το 1749, ο Benjamin Franklin, Αμερικανός πολυμαθής, χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τον όρο "μπαταρία" για να περιγράψει ένα σύνολο συνδεδεμένων πυκνωτών που χρησιμοποίησε για τα πειράματά του με ηλεκτρική ενέργεια. Οι πυκνωτές αυτοί ήταν υαλοπίνακες επικαλυμμένοι με μέταλλο σε κάθε επιφάνεια. Οι πυκνωτές είχαν συνδεθεί με μία στατική γεννήτρια και αποφορτίζονταν με την επαφή μετάλλου με τα ηλεκτρόδια. Η σύνδεση πολλών πυκνωτών μεταξύ τους ως μια “μπαταρία” έδωσε μία ισχυρότερη αποφόρτιση. Αρχικά, έχοντας την γενικότερη έννοιά του, ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τις βολταϊκές στήλες και παρόμοιες συσκευές, στις οποίες πολλά ηλεκτροχημικά κελιά συνδέονται μεταξύ τους με τον τρόπο που ο Franklin συνέδεε τους πυκνωτές. Σήμερα όλοι οι ηλεκτροχημικοί συνδυασμοί ονομάζονται μπαταρίες.



**Εικόνα 1.3:** Η μπαταρία του Benjamin Franklin

### **1.4 Η ΕΦΕΥΡΕΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ**

Το 1780 ο Luigi Galvani, καθηγητής ανατομίας στο Πανεπιστήμιο της Μπολόνια, πειραματιζόμενος με έναν βάτραχο, τον οποίο είχε κρεμάσει από έναν ορειχάλκινο γάντζο, ανακάλυψε τυχαία ότι όταν ακουμπούσε με το νυστέρι του τα νεύρα στο πόδι του βατράχου οι μύες έκαναν συσπάσεις. Ο Galvani απέδωσε το φαινόμενο αυτό σε κάποιο είδος ηλεκτρισμού που προερχόταν από το μυϊκό σύστημα του ζώου και για τον λόγο αυτό τον ονόμασε “ζωικό ηλεκτρισμό”.

Ωστόσο, ο Alessandro Volta, φίλος και συνάδελφος επιστήμονας, διαφώνησε, θεωρώντας ότι το φαινόμενο αυτό προκλήθηκε από τα δύο διαφορετικά μέταλλα, σίδηρο και χαλκό, που συνδέθηκαν αγωγίμα μεταξύ τους μέσω ενός υγρού “μεσάζοντα”. Ο Volta επαλήθευσε την υπόθεσή του πειραματικά και δημοσίευσε τα αποτελέσματά του το 1791, ενώ το 1800 κατασκεύασε την πρώτη πραγματική μπαταρία, η οποία έγινε γνωστή ως “βολταϊκή στήλη”.

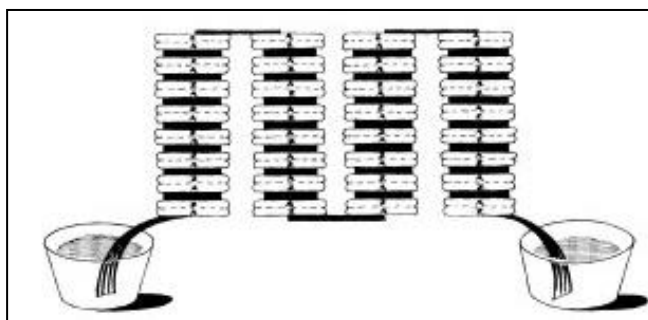


Η βολταϊκή στήλη αποτελείται από εναλλασσόμενους δίσκους χαλκού και ψευδαργύρου, που τοποθετούντο ο ένας πάνω στον άλλο σχηματίζοντας μία στήλη και χωρίζονταν μεταξύ τους από ένα ύφασμα ή χαρτόνι εμποτισμένο με αλατόνερο (ηλεκτρολύτη). Σε αντίθεση με το “βάζο του Leyden”, η βολταϊκή στήλη παρήγαγε συνεχές και σταθερό ρεύμα, ενώ έχανε πολύ λίγο φορτίο με την πάροδο του χρόνου όταν δεν ήταν σε χρήση.



**Εικόνα 1.4:** Η πρώτη χημική μπαταρία γνωστή ως “βολταϊκή στήλη”

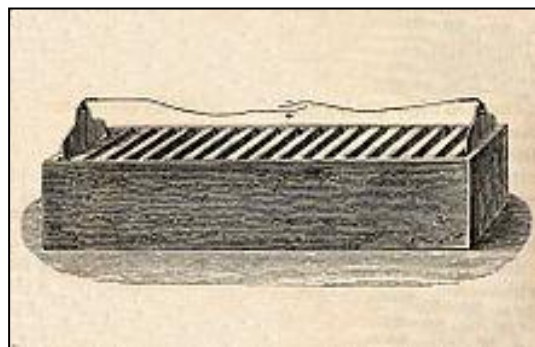
Αν και με τα πρώτα στοιχεία που κατασκεύασε ο Volta δεν μπορούσε να παράγει αρκετά ισχυρή τάση ώστε να προκαλέσει ηλεκτρικούς σπινθήρες, στη συνέχεια πειραματίστηκε με συνδυασμούς άλλων μετάλλων και βρήκε ότι ο ψευδάργυρος και ο άργυρος έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Επίσης ανακάλυψε ότι η τάση αυξανόταν όταν τα ζεύγη των χρησιμοποιούμενων μετάλλων στοιβάζονταν το ένα πάνω στο άλλο και περισσότερες της μιας βολταϊκές στήλες συνδέονταν σε σειρά, κατασκευάζοντας έτσι μία πρωτότυπη μπαταρία, σχηματική αναπαράσταση της οποίας παριστάνεται στην παρακάτω εικόνα 1.5.



**Εικόνα 1.5:** Πρωτότυπη μπαταρία Volta: Ηλεκτρόδια αργύρου και ψευδαργύρου συνδέονται σε σειρά διαχωρισμένα από χαρτί εμποτισμένο με ηλεκτρολύτη.

Ο Volta πίστευε ότι το παραγόμενο ρεύμα από τη βολταϊκή στήλη ήταν αποτέλεσμα της επαφής δύο διαφορετικών υλικών και όχι αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων. Κατά συνέπεια, θεώρησε τη διάβρωση των πλακών του ψευδαργύρου, που παρατήρησε στα πειράματά του, ως ένα άσχετο γεγονός που θα μπορούσε ίσως να ελεγχθεί κατά κάποιο τρόπο με αλλαγή των χρησιμοποιούμενων υλικών. Όμως, κανένας επιστήμονας δεν κατόρθωσε να εμποδίσει τη διάβρωση αυτή. Στην πραγματικότητα παρατηρήθηκε ότι η διάβρωση του ψευδαργύρου ήταν ταχύτερη όσο μεγαλύτερο ήταν το παραγόμενο ρεύμα. Αυτό υποδήλωνε ότι η διάβρωση συνδεόταν άμεσα με την ικανότητα της μπαταρίας να παράγει ρεύμα, γεγονός που οδήγησε εν μέρει στην απόρριψη της θεωρίας του Volta για τη δημιουργία τάσης μέσω της επαφής δύο διαφορετικών υλικών και τη διατύπωση της ηλεκτροχημικής θεωρίας.

Το 1802, ο χημικός William Cruickshank προχώρησε σε μία βασική τροποποίηση της βολταϊκής στήλης του Volta, σχεδιάζοντας την πρώτη ηλεκτρική μπαταρία για μαζική παραγωγή. Η τροποποίηση αυτή στηρίχθηκε στην οριζόντια διάταξη των μεταλλικών πλακών, ώστε να αντιμετωπιστούν ορισμένα τεχνικά προβλήματα που παρουσίαζε η στήλη του Volta, όπως η διαρροή ηλεκτρολύτη και βραχυκυκλώματα, λόγω του βάρους των μεταλλικών πλακών και της συμπίεσης του εμποτισμένου με αλατόνερο υφάσματος. Ο Cruickshank τοποθέτησε μέσα σε ένα μακρύ ορθογώνιο ξύλινο κουτί που ήταν σφραγισμένο με τσιμέντο τετράγωνα φύλλα χαλκού, τα οποία συγκολλήθηκαν στα άκρα με ίσου μεγέθους φύλλα ψευδαργύρου. Εσοχές μέσα στο κουτί κρατούσαν τις μεταλλικές πλάκες στη θέση τους. Το κουτί στη συνέχεια γέμιζε με ηλεκτρολύτη αλατόνερου ή αραιωμένου οξέος. Ο συγκεκριμένος συσσωρευτής εκτός της επίλυσης των τεχνικών προβλημάτων της στήλης του Volta είχε μεγαλύτερη αποδοτικότητα και διάρκεια.



**Εικόνα 1.6:** Ο συσσωρευτής του W.Cruickshan. Η κατασκευή του, με χρήση ξύλινου κουτιού σφραγισμένου με τσιμέντο, βελτίωνε την απόδοση σε σχέση με τη βολταϊκή στήλη, γιατί δεν είχε διαρροή ηλεκτρολύτη και δεν στέγνωναν τα υλικά του.

### **1.5 Η ΕΦΕΥΡΕΣΗ ΤΗΣ ΕΠΑΝΑΦΟΡΤΙΖΟΜΕΝΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΞΗΡΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ**

Το επόμενο βασικό βήμα στην ανάπτυξη των μπαταριών ήταν, το 1836, η εφεύρεση από τον Άγγλο Χημικό John F. Daniell μιας βελτιωμένης μπαταρίας, που παρήγαγε

ένα πιο σταθερό και αξιόλογου μεγέθους ρεύμα συγκριτικά με τις παλαιότερες και επί πλέον μπορούσε να επαναφορτιστεί. Μέχρι τότε όλες οι μπαταρίες ήταν πρωτεύουσες που σημαίνει ότι δεν μπορούσαν να επαναφορτιστούν.

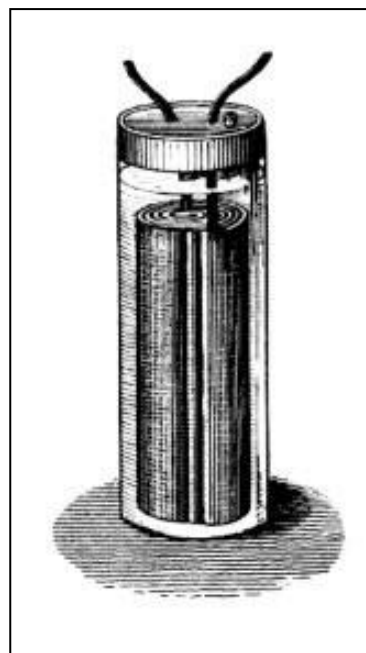
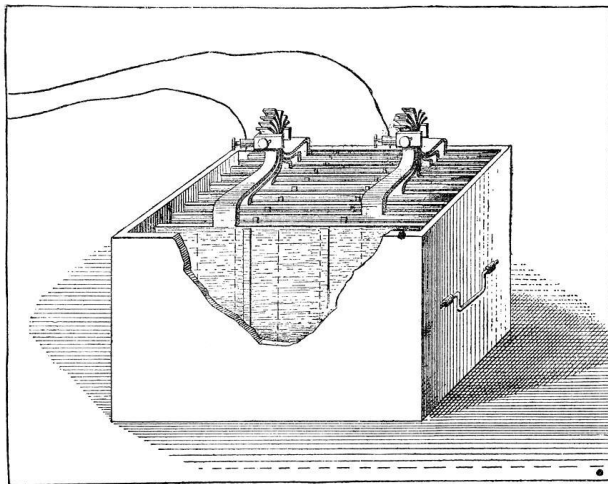
Το στοιχείο Daniell, αποτελείτο από ένα δοχείο από χαλκό, το οποίο γέμιζε με διάλυμα θεικού χαλκού, μέσα στο οποίο βυθιζόταν ένα κεραμικό δοχείο μικρότερου μεγέθους γεμάτο με θεικό οξύ και ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου. Το κεραμικό δοχείο, όντας πορώδες, επέτρεπε στα ιόντα να περνούν μέσα από αυτό αλλά ταυτόχρονα εμπόδιζε την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων. Κατά την εκφόρτιση της μπαταρίας το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου, που αποτελούσε τον αρνητικό πόλο, διαλυόταν, ενώ χαλκός αποτίθετο στο θετικό ηλεκτρόδιο που ήταν το χάλκινο δοχείο. Το στοιχείο του Daniell έδινε τάση 1,1V και χρησιμοποιήθηκε σε τηλεγραφικά συστήματα τα οποία έτυχαν ευρύτατης ανάπτυξης κατά τις αρχές του 1850.

- ***Η μπαταρία μολύβδου-οξέος:***

Σημαντικό σταθμό στην ιστορία των μπαταριών αποτελεί η εφεύρεση από τον Gaston Planté, Γάλλο Φυσικό, το 1850, της μπαταρίας μολύβδου-οξέος, η οποία μπορούσε να επαναφορτιστεί όταν τροφοδοτείτο με ένα αντίστροφο ρεύμα. Μία μπαταρία μολύβδου-οξέος αποτελείται από ηλεκτρόδια μολύβδου στην άνοδο και διοξειδίου του μολύβδου στην κάθοδο, βυθισμένα σε διάλυμα θεικού οξέος. Και τα δυο ηλεκτρόδια αντιδρούν με το οξύ και παράγουν θεικό μόλυβδο, αλλά η αντίδραση στην άνοδο απελευθερώνει ηλεκτρόνια ενώ η αντίδραση του διοξειδίου του μολύβδου στην κάθοδο τα καταναλώνει, παράγοντας έτσι ηλεκτρικό ρεύμα. Οι ηλεκτροχημικές αυτές αντιδράσεις μπορεί να αντιστραφούν με χρήση ενός αντίθετης φοράς ρεύματος. Με αυτόν τον τρόπο η μπαταρία επαναφορτίζεται.

Το πρώτο μοντέλο του Planté αποτελείτο από δύο φύλλα μολύβδου που χωρίζονταν από ταινίες καουτσούκ και τυλίγονταν σε σπειροειδές σχήμα. Σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείτο αραιό διάλυμα θεικού οξέος και το δυναμικό εξόδου της μπαταρίας ήταν 2V. Όμως το αρχικά αποδιδόμενο ρεύμα ήταν πολύ μικρό, λόγω της μικρής επιφάνειας των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων. Μετά από μία σειρά διαδοχικών φορτίσεων και εκφορτίσεων, οι χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων είχαν σαν αποτέλεσμα την αύξηση του εμβαδού της επιφάνειάς τους, λόγω του σταδιακού σχηματισμού αποθέσεων μεγαλύτερης επιφάνειας και έτσι το ρεύμα βελτιωνόταν σταδιακά. Η διαδικασία αυτή, γνωστή σαν “διαδικασία σχηματισμού”, χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα για την αρχική φόρτιση των μπαταριών μολύβδου-οξέος. Οι μπαταρίες του Planté χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά για να τροφοδοτήσουν φώτα σε βαγόνια τρένων όταν εκείνα σταματούσαν στις αποβάθρες.

Το 1881, ο Camille Alphonse Faure προχώρησε σε μία σημαντική βελτίωση της μπαταρίας μολύβδου, στην οποία η ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου ή “χωρητικότητα” της μπαταρίας αυξανόταν σημαντικά χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από πλέγμα μολύβδου και επικαλυμμένα με πάστα διοξειδίου του μολύβδου και θεικού οξέος. Ο σχεδιασμός αυτός αύξησε σημαντικά την απόδοση της μπαταρίας και έγινε μέρος της βασικής τεχνολογίας της βιομηχανίας μπαταριών μολύβδου-οξέος. Για μεγαλύτερη απόδοση πολλές τέτοιες πλάκες συνδέονταν μεταξύ τους.



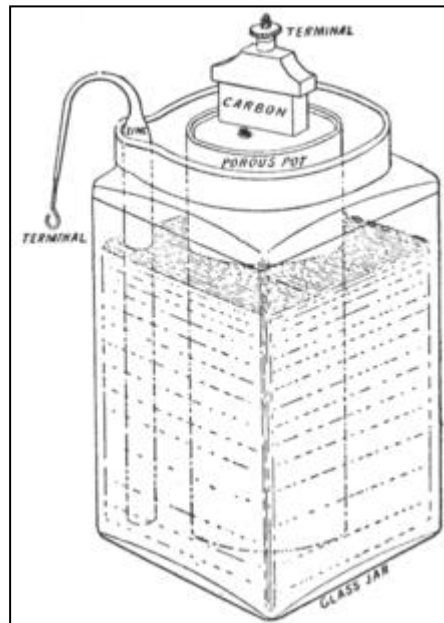
**Εικόνα 1.7 :** Ο συσσωρευτής του Camille Alphonse Fauré στα αριστερά και ο συσσωρευτής του Planté στα δεξιά.

Σε σύγκριση με άλλους συσσωρευτές, αυτός του Planté ήταν μάλλον βαρύς και ογκώδης για την ενέργεια που μπορούσε να αποδώσει. Ωστόσο, μπορούσε να παράγει εντυπωσιακά μεγάλα ρεύματα σε υπερτάσεις. Είχε επίσης πολύ χαμηλή εσωτερική αντίσταση, πράγμα που σημαίνει ότι μία μόνο μπαταρία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να τροφοδοτήσει πολλαπλά κυκλώματα.

Η μπαταρία μολύβδου-οξέος χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα, με μικρές τροποποιήσεις από τη βασική αρχή κατασκευής της, σε αυτοκίνητα και άλλες εφαρμογές, όπου το μεγάλο βάρος δεν είναι περιοριστικός παράγοντας.

- **Η μπαταρία του Leclanché:**

Το 1866, ο Georges Leclanché, Γάλλος Χημικός, εφηύρε μία μπαταρία που αποτελείτο από ένα γυάλινο δοχείο που περιείχε σαν ηλεκτρολύτη διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου. Αρνητικό ηλεκτρόδιο ήταν μία ράβδος ψευδαργύρου και θετικό μία ράβδος γραφίτη, η οποία ήταν τοποθετημένη μέσα σε ένα εσωτερικό πορώδες δοχείο από κεραμικό και περιβαλλόταν από ένα αγωγίμο μίγμα σκόνης διοξειδίου του μαγγανίου και άνθρακα. Η μπαταρία αυτή παρείχε τάση 1,5V, δεν ήταν επαναφορτιζόμενη και βρήκε πολύ γρήγορη εφαρμογή με επιτυχία στην τηλεγραφία, τη σηματοδότηση και διάφορες ηλεκτρολογικές εφευρέσεις (όπως το κουδούνι). Έκτοτε έχει υποστεί σημαντικές βελτιώσεις, με σημαντικότερη αυτή κατά τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα, όπου η ιδέα της χρησιμοποίησης δοχείου από ψευδάργυρο, σαν κύριο περιέκτη της μπαταρίας αλλά και σαν ηλεκτρόδιο, έγινε πατέντα και τέθηκε σε γενική χρήση.



**Εικόνα 1.8:** Ο συσσωρευτής του Leclanché

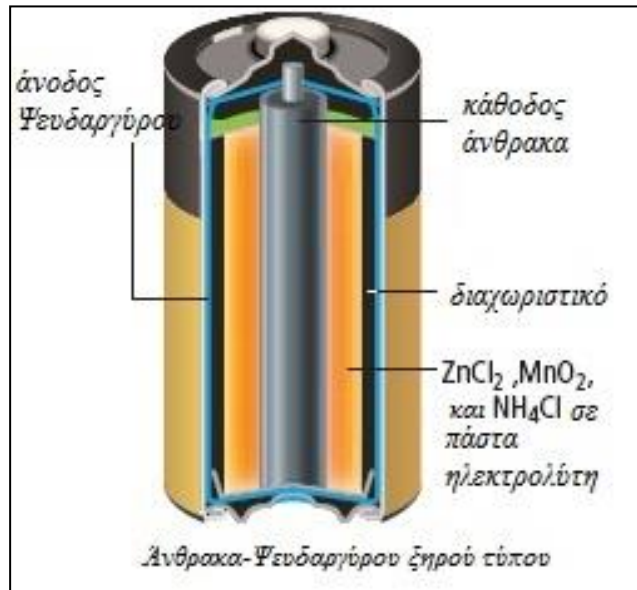
- **Μπαταρία άνθρακα-ψευδαργύρου, η πρώτη ξηρού τύπου:**

Για να γίνει πιο εύκολη η χρήση των ηλεκτροχημικών μπαταριών και να περιοριστούν τα προβλήματα διαρροών των ηλεκτρολυτών τους, πολλοί πειραματιστές προσπάθησαν να κάνουν χρήση ηλεκτρολυτών που δεν ήταν σε υγρή κατάσταση.

Το 1886, ο Carl Gassner απέκτησε γερμανικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για μία παραλλαγή της μπαταρίας του Leclanché, η οποία έγινε γνωστή ως το “ξηρό στοιχείο” του Carl Gassner, επειδή δεν περιείχε ελεύθερο υγρό ηλεκτρολύτη. Στο στοιχείο αυτό το χλωριούχο αμμώνιο αναμείχθηκε με γύψο, ώστε να δημιουργήσει μία πάστα, ενώ προστέθηκε και μικρή ποσότητα χλωριούχου ψευδαργύρου για να παραταθεί η διάρκεια ζωής όταν ο συσσωρευτής ήταν εκτός λειτουργίας. Η κάθοδος του διοξειδίου του μαγγανίου εμβαπτίστηκε σε αυτήν την πάστα, και τα δύο μαζί σφραγίστηκαν με ένα κέλυφος ψευδαργύρου, το οποίο λειτουργούσε ως άνοδος. Σε αντίθεση με τα έως τότε υγρά στοιχεία, η ξηρού τύπου μπαταρία του Gassner ήταν πιο σταθερή, δεν απαιτούσε ιδιαίτερη συντήρηση και δεν παρουσίαζε προβλήματα διαρροής του ηλεκτρολύτη, ανεξαρτήτως του τρόπου χρήσης της και του προσανατολισμού της. Η μπαταρία ψευδαργύρου-άνθρακα, όπως έγινε γνωστή, κατασκευάζεται ακόμη και σήμερα.

Παράλληλα, το 1887, ο Wilhelm Helleesen, Δανός εφευρέτης, ανέπτυξε το δικό του ξηρό στοιχείο, ενώ υποστηρίζεται ότι ο σχεδιασμός του Helleesen προηγήθηκε του Gassner.

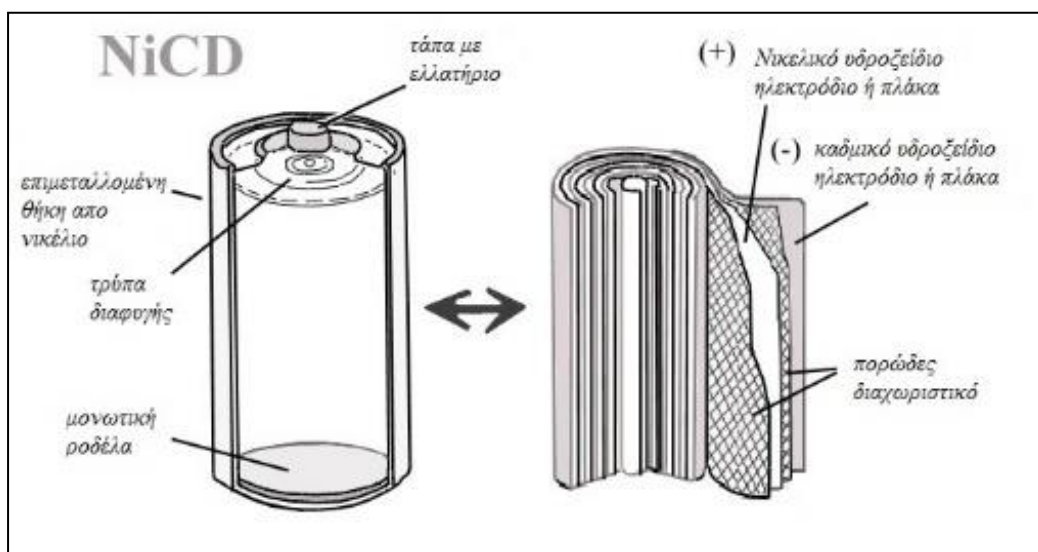
Το 1887, αναπτύχθηκε επίσης μία ξηρή μπαταρία από τον Ιάπωνα Yai Sakizō, ο οποίος στη συνέχεια τιμήθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1892. Το 1893, η ξηρή μπαταρία του Yai Sakizō εκτέθηκε στην Παγκόσμια Κολομβιανή Έκθεση και έτυχε σημαντικής διεθνούς προσοχής.



**Εικόνα 1.9 :** Η πρώτη μπαταρία ξηρού τύπου “Άνθρακα-Ψευδαργύρου”

- **Η μπαταρία καδμίου-νικελίου, η πρώτη αλκαλική μπαταρία:**

Το 1899, ένας Σουηδός επιστήμονας, ο Waldemar Jungner, εφηύρε την μπαταρία νικελίου-καδμίου, μία επαναφορτιζόμενη μπαταρία που αποτελείται από ηλεκτρόδια νικελίου και καδμίου και ηλεκτρολύτη διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Ήταν η πρώτη μπαταρία που χρησιμοποιούσε αλκαλική ηλεκτρολύτη και παρείχε δυναμικό 1,2V. Πρωτοεμφανίστηκε στο εμπόριο στη Σουηδία το 1910 και έφτασε στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1946. Τα πρώτα μοντέλα της μπαταρίας ήταν ανθεκτικά, παρουσίαζαν σημαντικά καλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τις μπαταρίες μολύβδου-οξέος, αλλά ήταν πολύ πιο ακριβά λόγω του υψηλού κόστους των πρώτων υλών τους, γεγονός που περιορίσε τη χρήση τους.



**Εικόνα 1.10 :** Συσσωρευτής καδμίου-νικελίου

## 1.6 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΤΟΝ 20° ΑΙΩΝΑ

- **Μπαταρίες νικελίου-σιδήρου:**

Την ίδια χρονιά με τη μπαταρία του νικελίου-καδμίου, ο Ernst Waldemar Jungner είχε εφεύρει μία μπαταρία νικελίου-σιδήρου, αλλά διαπίστωσε ότι ήταν κατώτερη από τη δεύτερη και ως εκ τούτου δεν μπόρεσε ποτέ στον κόσμο να κατοχυρώσει με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας την εφεύρεσή του αυτή. Το στοιχείο αυτό, αν και φθηνότερο, κατά την φόρτισή του παρήγαγε πολύ περισσότερο αέριο υδρογόνο, που σημαίνει ότι δεν θα μπορούσε να σφραγίζεται και η διαδικασία φόρτισης θα ήταν λιγότερο αποδοτική. Ωστόσο, ο Thomas Edison, προχώρησε τον σχεδιασμό της μπαταρίας νικελίου-σιδήρου του Jungner, τον κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας και πούλησε την μπαταρία το 1903. Ο Edison ήθελε να εμπορευματοποιήσει ένα πιο ελαφρύ και ανθεκτικό υποκατάστατο της μπαταρίας μολύβδου-οξέος, ώστε να τροφοδοτήσει κάποια αυτοκίνητα και εξέφρασε την ελπίδα ότι με αυτόν τον τρόπο το ηλεκτρικό αυτοκίνητο θα γινόταν πρότυπο, με την εταιρία του ως κύριο προμηθευτή της μπαταρίας. Ωστόσο, οι πελάτες βρήκαν το πρώτο του μοντέλο να είναι επιρρεπές σε διαρροές και να παρουσιάζει μικρή διάρκεια ζωής που δεν ξεπερνούσε την αντίστοιχη της μολύβδου-οξέος κατά πολύ. Παρά το γεγονός ότι ο Edison ήταν σε θέση να παράγει ένα πιο αξιόπιστο και ισχυρό μοντέλο, επτά χρόνια αργότερα, η αυτοκινητοβιομηχανία της Ford με το μοντέλο T Ford που ήταν φθηνότερο και πιο αξιόπιστο, κατέκλισε την αγορά και καθιέρωσε τους βενζινοκινητήρες στα αυτοκίνητα. Παρ' όλα αυτά, η μπαταρία του Edison σημείωσε μεγάλη επιτυχία σε άλλες εφαρμογές, όπως τα ηλεκτρικά και τα ηλεκτρικά-ντίζελ τρένα, παρέχοντας εφεδρική δύναμη για σιδηροδρομικούς σταθμούς και για παροχή ενέργειας στους λαμπτήρες που χρησιμοποιούνταν στα ορυχεία.

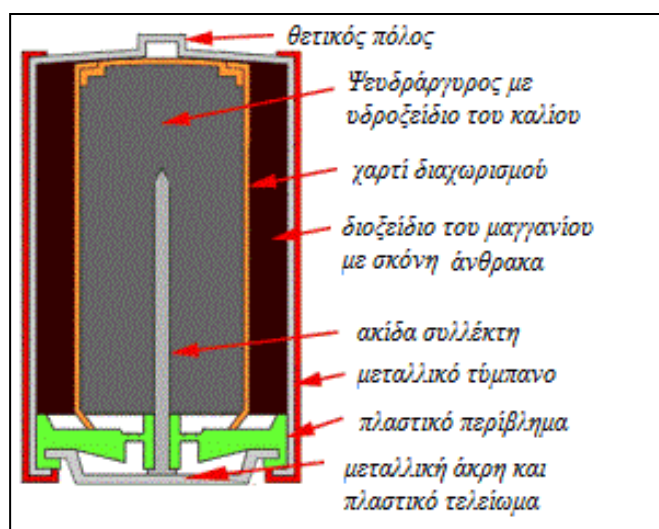


**Εικόνα 1.11:** Συσσωρευτής Νικελίου-Σιδήρου του Edison

- **Συμβατικές αλκαλικές μπαταρίες :**

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1950, η μπαταρία ψευδαργύρου-άνθρακα συνέχισε να είναι η δημοφιλέστερη μπαταρία μιας χρήσεως, αλλά η σχετικά μικρή διάρκεια

ζωής της εμπόδισε την εμπορική της εξέλιξη. Το 1955, ένας μηχανικός που εργαζόταν για την Union Carbide, στην Εθνική Εταιρεία Άνθρακα, στο Ερευνητικό Εργαστήριο της Πάρμα, ο Lewis Urry, επιφορτίστηκε με την εξεύρεση ενός τρόπου για να παρατείνει τη διάρκεια ζωής των μπαταριών ψευδαργύρου-άνθρακα. Όμως, αντίθετα με τους ανωτέρους του, ο Urry πίστευε ότι το μέλλον βρισκόταν στις αλκαλικές μπαταρίες. Μέχρι τότε οι αλκαλικές μπαταρίες μεγάλης διάρκειας ήταν υπερβολικά ακριβές. Έτσι ο Urry δημιούργησε μία μπαταρία που αποτελείτο από διοξείδιο του μαγγανίου στην κάθοδο, κονιορτοποιημένο ψευδάργυρο στην άνοδο και έναν αλκαλικό ηλεκτρολύτη. Χρησιμοποιώντας ψευδάργυρο σε σκόνη, έδωσε στην άνοδο μεγαλύτερη επιφάνεια. Οι μπαταρίες του κατέκλεισαν την αγορά το 1959.



**Εικόνα 1.12:** Συμβατική Αλκαλική μπαταρία

- **Μπαταρίες νικελίου-υδρογόνου και νικελίου-υδριδίου μετάλλου :**

Οι μπαταρίες νικελίου-υδρογόνου εισήλθαν στην αγορά στη δεκαετία του 1970, ως ένα υποσύστημα αποθήκευσης ενέργειας για εμπορικούς δορυφόρους επικοινωνιών. Μία παραλλαγή των μπαταριών αυτών, για χρήση σε μικρότερες εφαρμογές, είναι οι μπαταρίες νικελίου-υδριδίου μετάλλου (Ni-MH) που εμφανίστηκαν στην αγορά το 1989. Οι μπαταρίες Ni-MH τείνουν να έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τις μπαταρίες νικελίου-υδρογόνου και ο χρόνος ζωής τους αυξάνεται καθώς οι κατασκευαστές πειραματίζονται με νέα κράματα.

Για πολλά χρόνια οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου ήταν η μόνη επαναφορτιζόμενη μπαταρία για φορητές εφαρμογές. Στη δεκαετία του 1990 όμως οι οικολόγοι στην Ευρώπη άρχισαν να ανησυχούν σχετικά με τη ρύπανση του περιβάλλοντος που προκαλούσαν οι μπαταρίες αυτές λόγω της τοξικότητας του καδμίου. Αν απορρίπτονταν χωρίς κατάλληλη μελέτη και μέτρα θα υπήρχε ανυπολόγιστη καταστροφή στο φυσικό περιβάλλον. Έτσι λοιπόν ξεκίνησαν εκστρατεία περιορισμού της χρήσης τους και αντικατάστασής τους από τις πιο φιλικές προς το περιβάλλον μπαταρίες νικελίου-υδριδίου μετάλλου (Ni-MH). Η μπαταρία Ni-MH είναι παρόμοια με αυτήν του νικελίου-καδμίου. Ωστόσο οι χημικές ουσίες με βάση



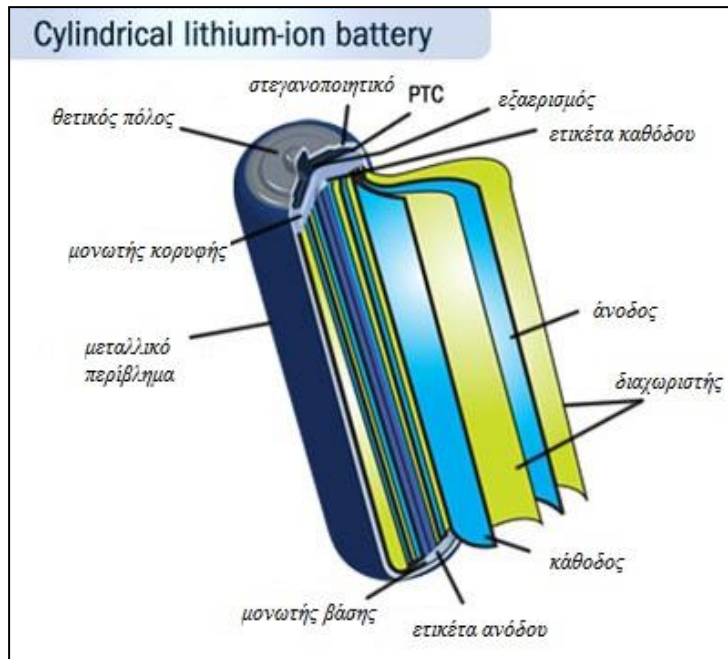
το νικέλιο αντικαταστάθηκαν αργότερα από το λίθιο και έτσι προέκυψαν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου.

- ***Μπαταρίες λιθίου και ιόντων λιθίου:***

Το λίθιο είναι το μέταλλο με τη χαμηλότερη πυκνότητα, το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό και τη μεγαλύτερη αναλογία ενέργειας προς βάρος και θεωρητικά θα ήταν ένα ιδανικό υλικό για την κατασκευή μπαταριών. Ο πειραματισμός με μπαταρίες λιθίου ξεκίνησε το 1912 από τον G.N. Lewis, και στη δεκαετία του 1970 πωλήθηκαν οι πρώτες μπαταρίες λιθίου.

Τρεις σημαντικές εξελίξεις, για την τεχνολογία της κατασκευής μπαταριών λιθίου, σημειώθηκαν τη δεκαετία του 1980. Το 1980 ένας Αμερικανός χημικός, ο John B. Goodenough, χρησιμοποίησε το οξείδιο  $\text{LiCoO}_2$  σαν κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο) των μπαταριών λιθίου ενώ ένας Γάλλος ερευνητής επιστήμονας, ο Rachid Yazami, χρησιμοποίησε γραφίτη σαν άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο). Αυτό βοήθησε την ερευνητική ομάδα του Akira Yoshino, της Asahi Chemical στην Ιαπωνία, να κατασκευάσει το πρωτότυπο της πρώτης μπαταρίας ιόντων λιθίου (Li-ion) το 1985, μία επαναφορτιζόμενη και πιο σταθερή έκδοση της μπαταρίας λιθίου. Το 1991 διατέθηκαν στην αγορά μπαταρίες ιόντων λιθίου από την Sony.

Το 1997 κυκλοφόρησε η μπαταρία ιόντων λιθίου με πολυμερείς ηλεκτρολύτες. Η μπαταρία αυτή χρησιμοποιεί σαν ηλεκτρολύτη ένα σύνθετο πολυμερές, μέσα στο οποίο έχει εισαχθεί ο ηλεκτρολύτης, και ηλεκτρόδια υπό την μορφή ελασμάτων με διαχωριστές μεταξύ τους (βλέπε εικόνα 1.13). Αυτό δίνει τη δυνατότητα η μπαταρία να εγκλείεται σε ένα εύκαμπτο περιτύλιγμα αντί σε ένα άκαμπτο μεταλλικό περίβλημα, πράγμα που σημαίνει ότι οι μπαταρίες αυτές μπορεί να διαμορφωθούν ειδικά ώστε να χωρέσουν σε μία συγκεκριμένη συσκευή. Το πλεονέκτημα αυτό, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι μπαταρίες αυτές έχουν γενικά μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τις απλές μπαταρίες ιόντων λιθίου, είναι βασικό στην επιλογή μπαταρίας για φορητές συσκευές ηλεκτρονικών ειδών, όπως κινητά τηλέφωνα, ψηφιακές συσκευές κ.ά., καθώς επιτρέπει έναν πιο ευέλικτο και συμπαγή σχεδιασμό.



**Εικόνα 1.13:** Συσσωρευτές λιθίου και ιόντων λιθίου

Οι περισσότερες ερευνητικές δραστηριότητες σήμερα περιστρέφονται γύρω από τη βελτίωση των συστημάτων με βάση το λίθιο. Εκτός από την τροφοδοσία κινητών τηλεφώνων, φορητών υπολογιστών, ψηφιακών φωτογραφικών μηχανών, ηλεκτρικών εργαλείων και ιατρικών συσκευών, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται επίσης για ηλεκτρικά οχήματα και δορυφόρους. Η συγκεκριμένη μπαταρία έχει μία σειρά από πλεονεκτήματα, τα οποία κατά κύριο λόγο είναι η υψηλή ειδική ενέργεια, η απλή φόρτιση, το χαμηλό κόστος συντήρησης και η φιλικότητα προς το περιβάλλον.



## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### ΒΑΣΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ

#### 2.1 ΠΩΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΕΙ ΕΝΑΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΗΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται με απλά λόγια η λειτουργία των συσσωρευτών και παρουσιάζεται η ορολογία που χρησιμοποιείται για τα χαρακτηριστικά τους.

Ένα ηλεκτρικό στοιχείο, ή πιο σωστά ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, είναι μια ηλεκτροχημική διάταξη η οποία παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Αποτελείται από ένα θετικό και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο, στα οποία λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν την μεταφορά ηλεκτρονίων, η οποία γίνεται μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος/φορτίου. Τα ηλεκτρόδια βυθίζονται σε έναν ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι ιοντικός αγωγός ικανός να άγει ιόντα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, αλλά παράλληλα ο ίδιος αποτελεί και έναν ηλεκτρονικό μονωτή, δηλαδή δεν επιτρέπει τη διέλευση και αγωγή ηλεκτρονίων μέσα από τη μάζα του. Αν ο ηλεκτρολύτης επέτρεπε την αγωγή ηλεκτρονίων μέσα από τη μάζα του, θα οδηγούσε σε αυτοεκφόρτιση και σε εσωτερικό βραχυκύκλωμα εντός του κελιού. Η πλειοψηφία των συσσωρευτών χρησιμοποιεί σαν ηλεκτρολύτες υδατικά διαλύματα οξέων, βάσεων ή αλάτων. Άλλοι ιοντικοί αγωγοί, οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτες, είναι οργανικά διαλύματα αλάτων, πολυμερή, κεραμικά και τηγμένα άλατα.

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελεί τη βασική ηλεκτροχημική μονάδα που παράγει ηλεκτρική ενέργεια από άμεση μετατροπή χημικής ενέργειας. Όταν δύο ή περισσότερα στοιχεία συνδέονται μεταξύ τους, είτε σε σειρά, συνδέοντας το θετικό ηλεκτρόδιο ενός κελιού με το αρνητικό ηλεκτρόδιο άλλου, ή σε μια διάταξη σειρά-παράλληλα, πράγμα λιγότερο σύνηθες, τότε η διάταξη που προκύπτει ονομάζεται συσσωρευτής ή μπαταρία. Κυριολεκτικά μιλώντας μια μπαταρία είναι μια συστοιχία πολλών στοιχείων, αν και στην καθομιλουμένη πολλά μεμονωμένα ηλεκτροχημικά στοιχεία, ιδιαίτερα πρωτεύοντα, ονομάζονται επίσης μπαταρίες, δηλαδή ο όρος μπαταρία συμπεριλαμβάνει τόσο μια μεμονωμένη ενιαία διάταξη όσο και διατάξεις κατάλληλα συνδεδεμένων πολλαπλών ηλεκτροχημικών στοιχείων, τοποθετημένων σε ένα ενιαίο δοχείο.

Συχνά, με σκοπό να αυξηθεί η χωρητικότητα ενός συσσωρευτή, δηλαδή το ηλεκτρικό φορτίο που μπορεί να παρέχει κατά την εκφόρτιση του, σε κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο συνδέονται παράλληλα μεταξύ τους περισσότερες πλάκες ηλεκτροδίων της ίδιας πολικότητας (θετική πλάκα με θετική πλάκα, αρνητική πλάκα με αρνητική πλάκα). Οι πλάκες διαφορετικής πολικότητας διατάσσονται εναλλάξ, δηλαδή μια θετική δίπλα σε μια αρνητική και βυθίζονται στον ίδιο ηλεκτρολύτη. Η διάταξη αυτή αυξάνει τη χωρητικότητα του ηλεκτροχημικού στοιχείου, μετρούμενη σε Coulomb ή για πρακτικούς λόγους πιο συχνά σε Ah (αμπερώρια), διατηρώντας παράλληλα το μέγεθός του στο ελάχιστο, ενώ καθώς οι πλάκες συνδέονται παράλληλα, η τάση του ηλεκτροχημικού κελιού εξακολουθεί να παραμένει η ίδια. Σε μια μπαταρία αυτοκινήτου, για παράδειγμα, έξι τέτοια ηλεκτροχημικά στοιχεία πολλαπλών ηλεκτροδίων, όπου το καθένα δίνει τάση περίπου 2V, είναι συνδεδεμένα σε σειρά και τοποθετημένα σε ένα ενιαίο περίβλημα ώστε να προκύπτει μπαταρία τάσης 12V.

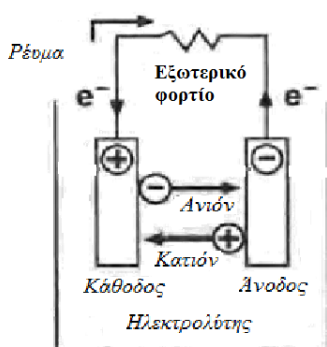
## **Ηλεκτροχημικό στοιχείο: εκφόρτιση – φόρτιση**

Στο παρακάτω σχήμα 2.1 παρουσιάζεται ο τρόπος που μια χημική συσκευή αποθηκεύει και παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Η αρχή λειτουργίας ενός συσσωρευτή είναι ίδια με τη βασική αρχή των γαλβανικών στοιχείων (γαλβανική διάταξη) και τα βασικά συστατικά και των δύο διατάξεων είναι ένα θετικό και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο, ένας ηλεκτρολύτης και ένα δοχείο.

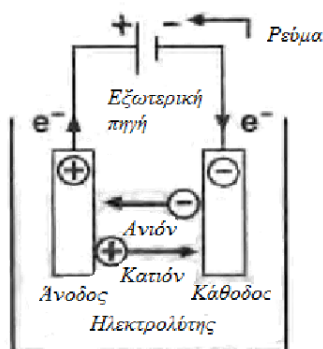
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οι οποίες παράγουν ηλεκτρική ενέργεια είναι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα στα δύο ηλεκτρόδια. Ένα ηλεκτρόδιο απαρτίζεται από υλικά που αντιδρούν, γνωστά ως ενεργές ουσίες (ή ενεργή μάζα), τα οποία βρίσκονται σε επαφή με κάποιο μεταλλικό εξάρτημα, που ονομάζεται συλλέκτης ρεύματος. Οι αντιδράσεις των ενεργών ουσιών ή ενεργών μαζών σε κάθε ηλεκτρόδιο ονομάζονται ημιαντιδράσεις. Η δημιουργία εξωτερικού ρεύματος από μια μπαταρία οφείλεται στη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα δύο ηλεκτρόδια. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου, ο συλλέκτης ρεύματος του αρνητικού ηλεκτροδίου συγκεντρώνει τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από μια ημιαντίδραση οξειδωσης. Τα ηλεκτρόνια αυτά περνούν μέσα από κάποιο εξωτερικό φορτίο, παράγοντας έργο, και συγκεντρώνονται μέσω του συλλέκτη ρεύματος του θετικού ηλεκτροδίου σε αυτό, στο οποίο γίνεται μια ημιαντίδραση αναγωγής. Αφού εξ ορισμού το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται οξειδωση είναι η άνοδος, ενώ το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται αναγωγή είναι η κάθοδος, το αρνητικό ηλεκτρόδιο του στοιχείου είναι η άνοδος και το θετικό η κάθοδος. Λόγω της ροής των ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο του στοιχείου, τα βυθισμένα στον ηλεκτρολύτη μέρη των ηλεκτροδίων παρουσιάζουν στιγμιαία μειωμένη και αυξημένη συγκέντρωση ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (ανιόντα) να οδεύουν μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο του στοιχείου, η οποία στο βυθισμένο στον ηλεκτρολύτη τμήμα της παρουσιάζει έλλειμμα ηλεκτρονίων και άρα φορτίζεται θετικά, ενώ θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα) οδεύουν προς την κάθοδο του στοιχείου, η οποία στο βυθισμένο στον ηλεκτρολύτη τμήμα της παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση ηλεκτρονίων και φορτίζεται αρνητικά. Τα ιόντα αυτά συμμετέχουν στη συνέχεια σε ημιαντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής αντίστοιχα, αποβάλλοντας και προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια, και έτσι συνεχίζεται ο κύκλος λειτουργίας του στοιχείου μέχρις εξαντλήσεως κάποιας από τις ενεργές ουσίες.

Κατά τη φόρτιση ενός επαναφορτιζόμενου στοιχείου η ροή του ρεύματος αντιστρέφεται, η αντίδραση οξειδωσης λαμβάνει χώρα στο θετικό ηλεκτρόδιο και η αντίδραση αναγωγής στο αρνητικό (κελί ηλεκτρόλυσης – Σχήμα 2.1) και τώρα το θετικό ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος και το αρνητικό η κάθοδος. Ηλεκτρόνια από την πηγή φόρτισης οδηγούνται στην κάθοδο, προς την οποία οδεύουν θετικά ιόντα από τον ηλεκτρολύτη και γίνεται αντίδραση αναγωγής. Αντίθετα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την άνοδο, προς την οποία οδεύουν αρνητικά ιόντα από τον ηλεκτρολύτη και γίνεται αντίδραση οξειδωσης.

α) Διάταξη γαλβανικού στοιχείου



γ) Κελί ηλεκτρόλυσης

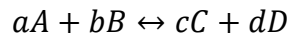


Σχήμα 2.1 : Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροχημικών κελιών.

Σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο τα θετικά και αρνητικά ηλεκτρόδια πρέπει να βρίσκονται όσο το δυνατόν κοντά το ένα στο άλλο, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η εσωτερική αντίσταση του ηλεκτροχημικού κελιού. Τυπικά, αυτή η αντίσταση πρέπει να είναι της τάξης των μιλιωμ ( $m\Omega$ ), έτσι ώστε η πτώση τάσης κατά μήκος των ακροδεκτών της μπαταρίας να μην είναι πολύ μεγάλη, ιδιαίτερα κατά τη δημιουργία μεγάλων ρευμάτων. Ακόμη και αν χρησιμοποιηθούν οι καλύτεροι ιοντικά αγωγάμοι ηλεκτρολύτες η χαμηλή αυτή ηλεκτρική αντίσταση επιτυγχάνεται μόνο όταν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων περιορίζεται περίπου στο 1 mm (δεν παρουσιάζεται έτσι στη σχηματική απεικόνιση του σχήματος 2.1). Για τον λόγο αυτό και για την αποτροπή πιθανής ηλεκτρικής επαφής των δύο ηλεκτροδίων, που θα είχε σαν αποτέλεσμα την πρόκληση εσωτερικού βραχυκυκλώματος, είναι απαραίτητη η χρήση διαχωριστή, ο οποίος συνήθως είναι κατασκευασμένος από ένα λεπτό, πορώδες και μονωτικό υλικό και τοποθετείται μεταξύ των ηλεκτροδίων (δεν φαίνεται στο σχήμα 2.1). Ο διαχωριστής εμποδίζει την ηλεκτρική επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων ενώ, μέσω του ηλεκτρολύτη που γεμίζει τους πόρους του, επιτρέπει τη μεταφορά ιοντικών ρευμάτων.

**Θεωρητικό δυναμικό ηλεκτροχημικών στοιχείων και τάση λειτουργίας τους**

Όταν σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική αντίδραση της γενικής μορφής:



παρατηρείται μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, η οποία σε κανονικές συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασία 25°C, ενεργότητες των ουσιών 1 mol/L και πίεση 1 atm, εκφράζεται από τη σχέση:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

όπου n: αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση

F: σταθερά του Faraday (F=96485 C/mol)

E<sup>ο</sup>: κανονικό δυναμικό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στο στοιχείο (V)

Η μεταβολή αυτή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος είναι στην ουσία η κινητήρια δύναμη που επιτρέπει σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο να δώσει ηλεκτρική ενέργεια σε ένα εξωτερικό κύκλωμα.

Το κανονικό δυναμικό ενός στοιχείου εξαρτάται από τα ενεργά υλικά του στο ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιό του και μπορεί να προσδιοριστεί είτε υπολογιστικά, από δεδομένα ελεύθερης ενέργειας των υλικών που συμμετέχουν στην αντίδραση, είτε πειραματικά. Επίσης μπορεί να υπολογιστεί από τα κανονικά ηλεκτροδιακά δυναμικά των ημιαντιδράσεων οξείδωσης ή αναγωγής, που είναι γνωστά για κανονικές συνθήκες. Τιμές των κανονικών δυναμικών για ορισμένες ημιαντιδράσεις δίδονται στον Πίνακα 2.1. Από τις τιμές αυτές υπολογίζεται το κανονικό δυναμικό της συνολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης από τη σχέση:

$$E^{\circ} = E_{+}^{\circ} - E_{-}^{\circ}$$

όπου E<sub>+</sub><sup>ο</sup> και E<sub>-</sub><sup>ο</sup> τα κανονικά δυναμικά των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο καθοδικό (θετικό) και ανοδικό (αρνητικό) ηλεκτρόδιο αντίστοιχα.

Για διαφορετικές από τις κανονικές συνθήκες, το δυναμικό υπολογίζεται από τη σχέση του Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

όπου a<sub>i</sub>: οι ενεργότητες των αντίστοιχων ουσιών

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων [8,314 J/(mol·K)]

T: η απόλυτη θερμοκρασία (K)

και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας στην περίπτωση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = -nFE$$

Στην πράξη όταν μια μπαταρία εκφορτίζεται, όντας συνδεδεμένη με ένα εξωτερικό φορτίο, έχει δυναμικό χαμηλότερο από το θεωρητικό και μάλιστα η τιμή του εξαρτάται όχι μόνο από τη φύση του συστήματος, τη θερμοκρασία και την πίεση αλλά και από την ένταση του ρεύματος. Αυτό οφείλεται σε απώλειες, αφ' ενός μεν

λόγω της εσωτερικής αντίστασης της μπαταρίας, αφ' ετέρου δε λόγω διαφόρων υπερτάσεων κατά την εκφόρτιση. Δηλαδή μπορούμε να πούμε ότι υπάρχουν:

- **Ωμικές απώλειες αντίστασης**, [υπολογιζόμενες από το γινόμενο Ρεύμα (I) x Αντίσταση (R) = I·R], οι οποίες έχουν άμεση σχέση με την εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας, και
- **Απώλειες υπερτάσεων ή πόλωσης**, που σχετίζονται με την κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων στα ηλεκτρόδια και συγκεκριμένα με το στάδιο το οποίο ελέγχει τη συνολική κινητική.

**Πίνακας 2.1.** Κανονικά ηλεκτροδιακά δυναμικά.

Αντίδραση	E°, V (SHE)	Αντίδραση	E°, V (SHE)
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.098
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.935	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.866	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714	$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2224
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.363	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.2676
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.337
$\text{Ti}^{2+} + e^- \rightleftharpoons 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.628	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{e}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.245	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.521
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.180	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.536
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.822	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.764	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.48	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.065
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.441	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.299
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.250	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.61
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.0000	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	1.87

Η απόκλιση του δυναμικού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων από τη θεωρητική τιμή, που οφείλεται στον μηχανισμό και την κινητική τους, ονομάζεται **υπέρταση** και συμβολίζεται με **n**. Οι αιτίες δημιουργίας υπερτάσεων είναι πολλές και ποικίλουν ανάλογα με τα ηλεκτροχημικά συστήματα. Γενικά τα είδη υπερτάσεων ομαδοποιούνται σε δύο κατηγορίες:

- την υπέρταση ενεργοποίησης**, η οποία οφείλεται σε περιορισμούς στην κινητική μεταφοράς φορτίου, δηλαδή στη δυσκολία μεταφοράς φορτίου, οπότε και απαιτείται η παροχή ορισμένου ποσού ενέργειας ενεργοποίησης προκειμένου να ξεπεραστεί ένα ενεργειακό φράγμα και να πραγματοποιηθεί η ηλεκτροχημική αντίδραση.



**β) την υπέρταση συγκέντρωσης**, η οποία προκύπτει από περιορισμούς στην κινητική της μεταφοράς των αντιδρώντων ή των προϊόντων προς ή από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίων/ηλεκτρολύτη. Αυτό οδηγεί σε τοπική κατανάλωση ή τοπική παραγωγή ηλεκτροδραστικών ειδών πλησίον των ηλεκτροδίων, λόγω της αργής διάχυσής τους, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μεταβολές των συγκεντρώσεων κοντά στις ηλεκτροδιακές επιφάνειες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις μέσα στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη. Αυτό έχει επίδραση στις τιμές των δυναμικών, οι οποίες εξαρτώνται από τη συγκέντρωση στις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια.

Λόγω των παρατηρούμενων διαφορών στις τιμές του δυναμικού των στοιχείων συνήθως αναφέρονται για αυτά διάφορες τιμές όπως:

- το θεωρητικό ή θερμοδυναμικό δυναμικό, που εξαρτάται από τα υλικά των ανόδων και καθόδων, τη σύσταση του ηλεκτρολύτη και τη θερμοκρασία
- το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, που είναι το δυναμικό χωρίς σύνδεση με εξωτερικό φορτίο και έχει συνήθως τιμές παραπλήσιες του θεωρητικού δυναμικού
- το δυναμικό κλειστού κυκλώματος, που είναι το δυναμικό υπό συνθήκες σύνδεσης με εξωτερικό φορτίο και το οποίο μειώνεται με την εξέλιξη της εκφόρτισης.

## **2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ**

Οι συσσωρευτές προσδιορίζονται βάσει ορισμένων χαρακτηριστικών μεταβλητών, που αφορούν κυρίως ονομαστικά και μέγιστα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους. Παρακάτω παρουσιάζεται η ορολογία που χρησιμοποιείται για την περιγραφή, ταξινόμηση και σύγκριση μπαταριών. Δίνεται ο ορισμός των μεταβλητών που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των συνθηκών λειτουργίας τους και περιγράφονται οι χρησιμοποιούμενες κατασκευαστικές προδιαγραφές, πράγμα απαραίτητο για την κατανόηση των επόμενων κεφαλαίων.

### **Κατηγοριοποίηση συσσωρευτών**

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι κατηγοριοποίησης των συσσωρευτών με σημαντικότερο αυτόν που σχετίζεται με τη δυνατότητα ή μη επαναφόρτισής τους. Έτσι αυτοί διακρίνονται σε:

- **Πρωτεύοντες και Δευτερεύοντες Συσσωρευτές:** πρωτεύοντες συσσωρευτές είναι αυτοί που δεν μπορεί να επαναφορτιστούν ενώ δευτερεύοντες είναι αυτοί που μπορεί να επαναφορτιστούν. Η επιλογή τους γίνεται βάσει της εφαρμογής που καλούνται να εξυπηρετήσουν.

Άλλη κατηγοριοποίηση σχετίζεται με την αποδιδόμενη ενέργεια ή ισχύ και αυτοί κατηγοριοποιούνται σε:

- **Υψηλής Ενέργειας ή Υψηλής Ισχύος Συσσωρευτές.**

Επίσης άλλη συνήθης κατηγοριοποίηση σχετίζεται με τη διάρκεια ζωής τους και χαρακτηρίζονται σε:

- **Μεγάλης Διάρκειας ή Μεγάλης Αντοχής Συσσωρευτές**, κατηγοριοποίηση που σχετίζεται με κατάλληλη τροποποίηση της χημείας τους ώστε να προκύψει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής εις βάρος της ενεργειακής τους απόδοσης.

Όσον αφορά την εκφόρτιση τους οι συσσωρευτές χαρακτηρίζονται με τη βοήθεια των όρων:

**C-rate και E-rate:** Για την περιγραφή της εκφόρτισης ενός συσσωρευτή, το ρεύμα εκφόρτισης εκφράζεται συχνά μέσω του όρου C-rate, με σκοπό την κανονικοποίηση του ως προς τη χωρητικότητα του συσσωρευτή, που διαφέρει μεταξύ των διαφόρων συσσωρευτών/μπαταριών. Ο C-rate αποτελεί μέτρο του ρυθμού με τον οποίο εκφορτίζεται ένας συσσωρευτής σε σχέση με τη μέγιστη χωρητικότητά του. Για παράδειγμα 1 C-rate σημαίνει ότι ο συσσωρευτής θα εκφορτίζεται αποδίδοντας φορτίο για χρόνο 1h μέχρι να φθάσει σε μια καθορισμένη τιμή τάσης, πράγμα που για έναν συσσωρευτή χωρητικότητας 100 Ah ισοδυναμεί σε ρεύμα εκφόρτισης 100 A. 5 C-rate για τον ίδιο συσσωρευτή θα αντιστοιχούσε σε ρυθμό εκφόρτισης για τον οποίο θα απέδιδε το φορτίο του σε χρόνο 1/5 h, δηλαδή σε ρεύμα εκφόρτισης 500 A, ενώ C/2-rate αντιστοιχεί σε εκφόρτιση 2h με ρεύμα 50 A. Ο τρόπος αυτός ταξινόμησης βοηθά στη σύγκριση της λειτουργίας και απόδοσης διαφορετικών συστημάτων μεταξύ τους. Αντίστοιχα ο E-rate περιγράφει την ισχύ εκφόρτισης. 1 E-rate είναι η αποδιδόμενη ισχύς σε μια πλήρη εκφόρτιση ενός συσσωρευτή σε μια ώρα.

### Τεχνικές Προδιαγραφές Συσσωρευτών

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένες από τις προδιαγραφές που συναντώνται σε τεχνικά δελτία συσσωρευτών.

- **Ονομαστική Τάση (V):** Η αναφερόμενη τάση ή τάση αναφοράς ενός συσσωρευτή, είναι η τάση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων/πόλων, η οποία εξαρτάται από τη χημική σύσταση των ηλεκτροδίων, τη συγκέντρωση των ενεργών υλικών και τη θερμοκρασία. Μονάδα μέτρησης της τάσης είναι τα V.
- **Τάσης αποκοπής (cut-off voltage):** Είναι η ελάχιστη επιτρεπόμενη τάση, η τάση όπου γενικά χαρακτηρίζει έναν «άδειο» συσσωρευτή, δηλαδή έναν εκφορτισμένο συσσωρευτή.
- **Χωρητικότητα ή Ονομαστική Χωρητικότητα (Ah):** Είναι το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που αποδίδει ένας συσσωρευτής όταν εκφορτίζεται με κάποιο ρεύμα εκφόρτισης, από κατάσταση πλήρους φόρτισης (100% φορτίου) μέχρι την τάση αποκοπής. Μονάδα μέτρησης της χωρητικότητας είναι το Coulomb, επειδή όμως το 1 Coulomb είναι πολύ μικρή μονάδα, χρησιμοποιούνται τα Αμπερώρια (1 Ah= 3600 C). Η χωρητικότητα υπολογίζεται με πολλαπλασιασμό του ρεύματος εκφόρτισης (σε A) με τον χρόνο εκφόρτισης (σε h). Επομένως χωρητικότητα 10 Ah

σημαίνει ότι ο συσσωρευτής μπορεί να παρέχει ρεύμα έντασης 10A για 1 ώρα ή 1A για 10 ώρες. Η χωρητικότητα εξαρτάται από την ποσότητα των ενεργών υλικών και επηρεάζεται από τις συνθήκες εκφόρτισης. Μειώνεται με αύξηση του C-rate.

- **Ενέργεια ή Ονομαστική Ενέργεια (Wh):** Είναι το ενεργειακό περιεχόμενο ενός συσσωρευτή, δηλαδή οι ολικές βατώρες (Watt-hours) που αποδίδονται όταν ο συσσωρευτής εκφορτίζεται με ένα συγκεκριμένο ρεύμα εκφόρτισης από κατάσταση εκατό τοις εκατό φόρτισης μέχρι την τάση αποκοπής. Η ενέργεια υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας την ισχύ εκφόρτισης (σε Watts) με τον χρόνο εκφόρτισης (σε h). Όπως και η χωρητικότητα, η ενέργεια μειώνεται με αύξηση του C-rate.

- **Κύκλος Ζωής:** Είναι ο αριθμός των κύκλων εκφόρτισης-φόρτισης ενός συσσωρευτή μέχρις ότου σταματήσουν να πληρούνται κάποια συγκεκριμένα κριτήρια απόδοσης. Ο κύκλος ζωής προσδιορίζεται υπό ειδικές συνθήκες φόρτισης και εκφόρτισης και πάντα μέχρι ένα συγκεκριμένο βάθος/έκταση εκφόρτισης στους κύκλους εκφόρτισης-φόρτισης. Στην πραγματικότητα η διάρκεια ζωής επηρεάζεται από τον ρυθμό και το βάθος της εκφόρτισης σε κάθε τέτοιο κύκλο καθώς και από άλλες συνθήκες, όπως η θερμοκρασία και η υγρασία. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος εκφόρτισης τόσο μικρότερος είναι ο κύκλος ζωής.

- **Ειδική Ενέργεια (Wh/kg):** Είναι η ονομαστική ενέργεια ενός συσσωρευτή ανά μονάδα μάζας, η οποία μερικές φορές αναφέρεται και σαν βαρομετρική ενεργειακή πυκνότητα. Περιγράφει την αποδιδόμενη από έναν συσσωρευτή ενέργεια ανά μονάδα μάζας των ενεργών υλικών και είναι χαρακτηριστική της χημείας του συσσωρευτή καθώς και του αριθμού των στοιχείων που τον αποτελούν και του τρόπου σύνδεσής τους. Μονάδα μέτρησης της ειδικής ενέργειας είναι οι Wh/kg.

- **Ειδική Ισχύς (W/kg):** Είναι η μέγιστη αποδιδόμενη ισχύς ανά μονάδα μάζας. Καθορίζει την απαιτούμενη μάζα ενεργών ουσιών για την επίτευξη ενός δεδομένου στόχου απόδοσης και όπως και η ειδική ενέργεια εξαρτάται από τη χημεία του συσσωρευτή καθώς και από τον αριθμό των στοιχείων που τον αποτελούν και τον τρόπο σύνδεσής τους αλλά και από την εσωτερική αντίστασή του. Μονάδα μέτρησης της ειδικής ισχύος είναι τα W/kg.

- **Ενεργειακή Πυκνότητα (Wh/L):** Είναι η ονομαστική ενέργεια ενός συσσωρευτή ανά μονάδα όγκου, η οποία μερικές φορές αναφέρεται και σαν ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα. Καθορίζει το απαιτούμενο μέγεθος ενός συσσωρευτή για την επίτευξη ενός δεδομένου ηλεκτρικού ρεύματος και είναι χαρακτηριστική της χημείας του συσσωρευτή καθώς και του αριθμού των στοιχείων που τον αποτελούν και του τρόπου σύνδεσής τους. Μονάδα μέτρησης της ενεργειακής πυκνότητας είναι οι Wh/L.

- **Πυκνότητα Ισχύος (W/L):** Είναι η μέγιστη διαθέσιμη ισχύς ανά μονάδα όγκου. Η πυκνότητα ισχύος είναι χαρακτηριστική της χημικής σύστασης του συσσωρευτή καθώς και του αριθμού των στοιχείων που τον αποτελούν και του τρόπου σύνδεσής τους. Καθορίζει το απαιτούμενο μέγεθος ενός συσσωρευτή για την επίτευξη συγκεκριμένης απόδοσης. Μονάδα μέτρησης της πυκνότητας ισχύος είναι τα W/L.

- **Μέγιστο Συνεχές Ρεύμα Εκφόρτισης:** Είναι το μέγιστο ρεύμα με το οποίο ο συσσωρευτής μπορεί να εκφορτίζεται συνεχόμενα. Το όριο αυτό ορίζεται συνήθως από τον κατασκευαστή, προκειμένου να αποφευχθούν μεγάλοι ρυθμοί εκφόρτισης που μπορεί να καταστρέψουν τη μπαταρία ή να μειώσουν τη χωρητικότητά της.
- **Μέγιστο παλμικό ρεύμα εκφόρτισης 30 δευτερολέπτων:** Είναι το μέγιστο παλμικό ρεύμα 30 δευτερολέπτων με το οποίο μπορεί να αποφορτιστεί ένας συσσωρευτής. Το όριο αυτό ορίζεται συνήθως από τον κατασκευαστή, προκειμένου να αποφευχθούν υπερβολικοί ρυθμοί εκφόρτισης που θα έβλαπταν τη μπαταρία ή θα μείωναν τη χωρητικότητά της.
- **Τάση φόρτισης:** Είναι η τάση στην οποία φορτίζεται ένας συσσωρευτής ώστε να αποκτήσει πλήρη χωρητικότητα. Τα σχήματα φόρτισης συνίστανται συνήθως από ένα σταθερό ρεύμα φόρτισης, μέχρις ότου η τάση φθάσει την τιμή της τάσης φόρτισης, και στη συνέχεια επιβολή σταθερής τάσης φόρτισης, επιτρέποντας στο ρεύμα φόρτισης να μειωθεί μέχρι να πάρει πολύ μικρές τιμές.
- **Δυναμικό συντήρησης (FloatVoltage):** Είναι η τάση στην οποία διατηρείται ένας συσσωρευτής μετά από πλήρη φόρτιση, ώστε να διατηρεί τη χωρητικότητά του αντισταθμίζοντας την αυτοεκφόρτισή του.
- **(Προτεινόμενο) ρεύμα φόρτισης:** Είναι το ιδανικό ρεύμα με το οποίο φορτίζεται αρχικά ένας συσσωρευτής (μέχρι το 70% περίπου της χωρητικότητάς του), σε ένα σχήμα φόρτισης με σταθερό ρεύμα πριν τη μετάβαση σε φόρτιση με σταθερή τάση.
- **Εσωτερική Αντίσταση:** Είναι η ηλεκτρική αντίσταση στο εσωτερικό ενός συσσωρευτή. Αυτή συνήθως διαφέρει μεταξύ φόρτισης και εκφόρτισης, εξαρτάται από τη χημική σύσταση του συσσωρευτή και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, το μέγεθός του, το ρεύμα εκφόρτισης και τους κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης που έχει υποστεί, δηλαδή από τη γενικότερη κατάστασή του. Η εσωτερική αντίσταση κάθε συσσωρευτή είναι απαραίτητο να είναι ιδιαίτερα μικρή, γιατί καθώς αυτή αυξάνεται η απόδοσή του μειώνεται και η θερμική του σταθερότητα ελαττώνεται, καθώς μεγάλο μέρος της ενέργειας φόρτισής του μετατρέπεται σε θερμότητα.
- **Απόδοση Συσσωρευτή:** Η απόδοση ενός συσσωρευτή εκφράζεται με δύο τρόπους. Είτε σαν **απόδοση ρεύματος** είτε σαν **ενεργειακή απόδοση**. Στην πρώτη περίπτωση δίδεται από τον λόγο του ηλεκτρικού φορτίου που παράγεται κατά την εκφόρτιση προς το φορτίο που αποθηκεύεται κατά τη φόρτιση, ενώ στη δεύτερη από τον λόγο της ενέργειας που παρέχεται κατά την εκφόρτιση προς την ενέργεια που αποθηκεύεται κατά τη φόρτιση.

### **Κατάσταση συσσωρευτών**

Στο σημείο αυτό αναφέρονται ορισμένες από τις μεταβλητές που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την κατάσταση φόρτισης/λειτουργίας ενός συσσωρευτή.

- **Κατάσταση φόρτισης (State Of Charge - SOC) (%):** Εκφράζει τη χωρητικότητα που παρουσιάζει μια δεδομένη στιγμή ένας συσσωρευτής σαν ποσοστό της μέγιστης χωρητικότητάς του. Υπολογίζεται με ολοκλήρωση της μεταβολής του ρεύματος

συναρτήσει του χρόνου οπότε και προσδιορίζεται η μεταβολή της χωρητικότητας με τον χρόνο.

- **Βάθος εκφόρτισης (DepthOf Discharge -DOD) (%):** Εκφράζει το ποσοστό της χωρητικότητας ενός συσσωρευτή που έχει εκφορτιστεί σαν ποσοστό της μέγιστης χωρητικότητας. Εκφόρτιση της τάξης του 80% DOD αναφέρεται σαν μεγάλη εκφόρτιση.
- **Τάση Πόλων (V):** Είναι η τάση μεταξύ των ακροδεκτών ενός συσσωρευτή όταν αυτός συνδέεται με εξωτερικό φορτίο. Η τάση στους πόλους του συσσωρευτή μεταβάλλεται με την κατάσταση φόρτισης και το ρεύμα εκφόρτισης.
- **Τάση ανοικτού κυκλώματος (V):** Είναι η τάση μεταξύ των ακροδεκτών ενός συσσωρευτή όταν σε αυτόν δεν εφαρμόζεται φορτίο. Η τάση ανοικτού κυκλώματος εξαρτάται από την κατάσταση φόρτισης του συσσωρευτή.



## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### ΠΡΩΤΕΥΟΝΤΕΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ

Ο διάφοροι τύποι συσσωρευτών που υπάρχουν διαφέρουν ως προς το μέγεθος, τα χαρακτηριστικά κατασκευής τους και τη φύση των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτούς. Σαν αποτέλεσμα διαφέρουν και ως προς τις παραμέτρους, τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους και τις αποδόσεις τους. Η ποικιλία τύπων συσσωρευτών οφείλεται στις διάφορες συνθήκες κάτω από τις οποίες λειτουργούν, αφού κάθε πεδίο εφαρμογών έχει και τις δικές του ιδιαίτερες απαιτήσεις.

Σήμερα είναι γνωστά και έχουν μελετηθεί στοιχεία για περισσότερα από 100 ηλεκτροχημικά συστήματα, δηλαδή συνδυασμούς οξειδωτικής, αναγωγικής ουσίας και ηλεκτρολύτη. Παρόλα αυτά μόνο περίπου είκοσι από αυτά παράγονται σε εμπορικό επίπεδο, ενώ ο μεγαλύτερος όγκος παραγωγής αφορά κυρίως μόνο τρία συστήματα: τους πρωτεύοντες συσσωρευτές ψευδαργύρου-μαγνησίου (σήμερα με αλκαλικό ηλεκτρολύτη και στο παρελθόν με ελαφρά όξινο ηλεκτρολύτη άλατος), τους δευτερεύοντες επαναφορτιζόμενους όξινους μολύβδου και τους επαναφορτιζόμενους αλκαλικούς νικελίου-καδμίου ή νικελίου-σιδήρου. Συσσωρευτές τέτοιων συστημάτων κατασκευάζονται για περισσότερο από έναν αιώνα και χρησιμοποιούνται ευρύτατα μέχρι και σήμερα. Επίσης κατά το δεύτερο μισό του εικοστού αιώνα δύο τύποι συσσωρευτών κέρδισαν αυξανόμενο ενδιαφέρον: οι υδριδίου του νικελίου και μια ποικιλία από μπαταρίες λιθίου ενώ άλλα συστήματα είναι σχετικά περιορισμένης χρήσης και αφορούν κυρίως σε τροφοδοσία στρατιωτικού εξοπλισμού.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι κυριότεροι τύποι πρωτευόντων συσσωρευτών με τα βασικά χαρακτηριστικά τους και γίνεται σύγκριση μεταξύ τους.

### 3.1 ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΕΥΟΝΤΩΝ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ

Αν και υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός συνδυασμών ηλεκτροδίων “ανόδου-καθόδου” που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή πρωτευόντων συσσωρευτών, σχετικά λίγοι έχουν τύχει πρακτικής εφαρμογής. Ο ψευδάργυρος είναι μακράν το πιο δημοφιλές υλικό ανόδου για τις πρωτεύουσες μπαταρίες, λόγω της καλής ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς, του μεγάλου ηλεκτροχημικού ισοδύναμου, της συμβατότητας με υδατικούς ηλεκτρολύτες, της σχετικά καλής διάρκειας ζωής, του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητάς του. Το αλουμίνιο παρουσιάζει επίσης ελκυστικές ιδιότητες, όπως υψηλό ηλεκτροχημικό δυναμικό και ηλεκτροχημικό ισοδύναμο καθώς και διαθεσιμότητα, αλλά λόγω παθητικοποίησης και γενικά περιορισμένης ηλεκτροχημικής απόδοσης, δεν έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πρωτεύοντες συσσωρευτές. Το μαγνήσιο έχει επίσης καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και χαμηλό κόστος και έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πρωτεύοντες συσσωρευτές λόγω της υψηλής ενεργειακής του πυκνότητας, κυρίως όμως σε στρατιωτικές εφαρμογές. Το εμπορικό ενδιαφέρον για τις μπαταρίες μαγνησίου είναι περιορισμένο λόγω της παραγωγής αέριου υδρογόνου κατά την εκφόρτιση και της

σχετικά κακής συμπεριφοράς, όσον αφορά τη διατήρηση της φόρτισης κατά την αποθήκευση μερικώς εκφορτισμένων συσσωρευτών. Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, παρατηρήθηκε έντονο ενδιαφέρον για τη χρήση του λιθίου, το οποίο έχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους και το πιο αρνητικό κανονικό ηλεκτροδιακό δυναμικό από όλα τα μέταλλα. Τα συστήματα μπαταριών με ανόδους λιθίου, που χρησιμοποιούν διάφορους μη υδατικούς ηλεκτρολύτες, στους οποίους το λίθιο είναι σταθερό, και διάφορα υλικά καθόδου, προσφέρουν τη δυνατότητα για σημαντικές βελτιώσεις στα χαρακτηριστικά απόδοσης και λειτουργίας των συσσωρευτών.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύριοι τύποι πρωτεύοντων συσσωρευτών με ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά τους καθώς και βασικές εφαρμογές τους.

**Πίνακας 3.1.** Βασικοί τύποι πρωτεύοντων στοιχείων.

<b>Κοινή ονομασία συστήματος</b>	<b>Ηλεκτρόδια Ανόδου/Καθόδου</b>	<b>Ηλεκτρολύτης</b>	<b>Ονομαστική τάση (V)</b>	<b>Τάση ανοικτού κυκλώματος (V)</b>
<b>Χρήση ελαφρά όξινων υδατικών ηλεκτρολυτών</b>				
Ψευδαργύρου-άνθρακα ή Leclanché	Zn/MnO <sub>2</sub> -C	υδατικό διάλυμα χλωριούχου αμμώνιου	1,5	1,5-1,75
Χλωριούχου ψευδαργύρου	Zn/MnO <sub>2</sub> -C	υδατικό διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου	1,5	1,6
Μαγνησίου	Mg/MnO <sub>2</sub>	υδατικό διάλυμα υπερχλωρικού μαγνησίου	1,6	1,9-2,0
<b>Χρήση αλκαλικών υδατικών ηλεκτρολυτών</b>				
Αλκαλικοί ψευδαργύρου-μαγγανίου	Zn/MnO <sub>2</sub>	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	1,5	1,5-1,7
Αργύρου	Zn/Ag <sub>2</sub> O	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου	1,5	1,6
Υδραργύρου	Zn/HgO	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου ή νατρίου	1,35	1,35



Καδμίου-υδραργύρου	Cd/HgO	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	0,9	0,9
Ψευδαργύρου-αέρα	Zn/O <sub>2</sub>	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	1,5	1,45
<b>Χρήση μη υδατικών ηλεκτρολυτών</b>				
Λιθίου/SO <sub>2</sub>	Li/SO <sub>2</sub>	διάλυμα άλατος λιθίου σε οργανικό ή ανόργανο διαλύτη  (συνήθως αλάτι LiBr και SO <sub>2</sub> σε ακετονιτρίλιο)	3,0	3,1
Λιθίου/SOCl <sub>2</sub>	Li/SOCl <sub>2</sub>	συνήθως αλάτι LiAlCl <sub>4</sub> διαλυμένο σε SOCl <sub>2</sub>	3,6	3,65
Λιθίου/MnO <sub>2</sub>	Li/MnO <sub>2</sub>	διάλυμα αλάτων λιθίου σε μίγμα οργανικών διαλυτών (ανθρακικό προπυλένιο και 1,2-διμεθοξυαιθάνιο)	3,0	3,5
Λιθίου/(CF) <sub>n</sub>	Li/(CF) <sub>n</sub>	διάλυμα άλατος λιθίου σε οργανικό διαλύτη	3,0	3,3
Λιθίου/FeS <sub>2</sub>	Li/FeS <sub>2</sub>	διάλυμα άλατος LiI σε οργανικό διαλύτη	1,5	1,8
Λιθίου / στερεού ηλεκτρολύτη	Li/I <sub>2</sub>	στερεός ηλεκτρολύτης	2,8	2,8

**Πίνακας 3.2 :** Κύρια χαρακτηριστικά και εφαρμογές πρωτευόντων συσσωρευτών [3].

Σύστημα	Χαρακτηριστικά	Εφαρμογές
Leclanché Ψευδαργύρου- άνθρακα + MnO <sub>2</sub>	κοινοί, χαμηλού κόστους, διαθέσιμοι σε διάφορα μεγέθη	φακοί, ραδιόφωνα, παιχνίδια, εργαλεία
Μαγνησίου	υψηλή χωρητικότητα, μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης	στρατιωτικοί πομποί-δέκτες, πομποί κινδύνου αεροσκαφών
Αλκαλικοί ψευδαργύρου- διοξειδίου μαγγανίου	οι πιο δημοφιλείς για γενική χρήση, καλή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες, μέτριο κόστος	οι πιο δημοφιλείς μεταξύ των πρωτευόντων συσσωρευτών με χρήση σε μια τεράστια ποικιλία φορητών συσκευών
Ψευδαργύρου- οξειδίου αργύρου	με τη μεγαλύτερη χωρητικότητα (ανά μονάδα βάρους) μεταξύ των πρωτευόντων συσσωρευτών, επίπεδο προφίλ εκφόρτισης, καλή διατήρηση φόρτισης κατά την αποθήκευση, υψηλού κόστους	ακουστικά βαρηκοΐας, φωτογραφικές μηχανές, ρολόγια, πυραύλους, εφαρμογές εντός νερού και εφαρμογές στο διάστημα (τα μεγαλύτερα μεγέθη)
Ψευδαργύρου- οξειδίου υδραργύρου	με τη μεγαλύτερη χωρητικότητα (ανά μονάδα όγκου) μεταξύ των πρωτευόντων συσσωρευτών, επίπεδο προφίλ εκφόρτισης, καλή διατήρηση φόρτισης στην αποθήκευση	ακουστικά βαρηκοΐας, ιατρικές συσκευές (βηματοδότες), φωτογραφικές μηχανές, ανιχνευτές, αισθητήρες σε στρατιωτικό ανιχνευτικό εξοπλισμό
Καδμίου- οξειδίου υδραργύρου	καλή απόδοση σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες, καλή διατήρηση φόρτισης κατά την αποθήκευση, χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα	ειδικές εφαρμογές που απαιτούν λειτουργία σε ακραίες θερμοκρασίες και μεγάλη διάρκεια
Ψευδαργύρου- αέρα	με τη μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα, χαμηλού κόστους, εξαρτούμενοι από τις περιβαλλοντικές συνθήκες	ειδικές εφαρμογές, ακουστικά βαρηκοΐας, βομβητές, ιατρικές συσκευές, φορητές συσκευές
Λιθίου - διαλυτής καθόδου (υγρού ή αερίου)	υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης, καλή απόδοση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών	μεγάλο φάσμα εφαρμογών που απαιτούν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και καλή διατήρηση φόρτισης κατά την αποθήκευση

Λιθίου - στερεής καθόδου	υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, καλή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες, μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης, ανταγωνιστική τιμή	οικονομικά αποδοτική επιλογή σε αντικατάσταση συμβατικών συσσωρευτών τύπου κουμπιού ή κυλινδρικών
Λιθίου στερεού ηλεκτρολύτη	χαμηλή ισχύς, πολύ μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης	ηλεκτρονικές ιατρικές συσκευές, κυκλώματα μνήμης, ασφάλειες

### **3.1.1 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΑΝΘΡΑΚΑ ( Leclanché και γλωριούχου ψευδαργύρου)**

Οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα είναι από τους πρώτους πρωτεύοντες συσσωρευτές που κατασκευάστηκαν και από τους πιο διαδεδομένους παγκοσμίως. Χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τους κλασικούς ή γενικής χρήσης και τους βιομηχανικούς βαρέως τύπου. Η πρώτη κατηγορία χαρακτηρίζεται από μικρό κόστος, μικρούς ρυθμούς διακοπτόμενης εκφόρτισης και προτείνεται για γενικές εφαρμογές και όταν το μικρό κόστος είναι πιο σημαντικό από την καλύτερη απόδοση. Επίσης είναι κατάλληλη για μικρές έως μέτριες (περιοδικές) ανάγκες ισχύος ή για περιστασιακή, διακοπτόμενη χρήση. Η κατηγορία βαρέως τύπου είναι κατάλληλη για μεγάλες περιοδικές ανάγκες ισχύος, βιομηχανικές εφαρμογές ή μέσης ισχύος απαιτήσεις υπό συνεχή εκφόρτιση.

Τα ηλεκτροχημικά συστήματα που χρησιμοποιούνται στους συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα μοιάζουν αρκετά με το αρχικό στοιχείο Leclanché. Χρησιμοποιούν σαν ανόδους ηλεκτρόδια ψευδαργύρου, καθόδους από διοξείδιο του μαγγανίου και άνθρακα και ηλεκτρολύτη ελαφρά όξινο υδατικό διάλυμα γλωριούχου αμμωνίου και / ή γλωριούχου ψευδαργύρου. Σαν διαχωριστής χρησιμοποιείται είτε μια πάστα αμύλου, όπως στα αρχικά στοιχεία Leclanché, είτε χαρτί. Ο ηλεκτρολύτης συνήθως αναμιγνύεται με άμυλο ή πηκτίνη άγαρ-άγαρ ώστε να δημιουργηθεί ένα πήγμα (γέλη), που επιτρέπει τη μεταφορά του στοιχείου οπουδήποτε χωρίς διαρροές και χαρακτηρίζει το στοιχείο σαν ξηρό στοιχείο. Το διοξείδιο του μαγγανίου προστίθεται στα καθοδικά ηλεκτρόδια για περιορισμό της έκλυσης αερίου υδρογόνου κατά την εκφόρτιση, η οποία προκαλεί μεγάλες απώλειες ενέργειας.

Το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται κατηγοριοποιεί επίσης τα στοιχεία των συσσωρευτών αυτών σε στοιχεία Leclanché και στοιχεία γλωριούχου ψευδαργύρου, όπου στην πρώτη περίπτωση ο ηλεκτρολύτης αποτελείται κυρίως από διάλυμα γλωριούχου αμμωνίου, χωρίς να αποκλείεται και η προσθήκη γλωριούχου ψευδαργύρου σε μικρή ποσότητα, ενώ στη δεύτερη αποτελείται κυρίως από υδατικό διάλυμα γλωριούχου ψευδαργύρου. Η απόφαση για το αν θα χρησιμοποιηθεί σε μια εφαρμογή το στοιχείο Leclanché ή αυτό του γλωριούχου ψευδαργύρου καθορίζεται μετά από προσεκτική εξέταση των απαιτήσεων ισχύος της συσκευής. Οι κλασικού τύπου συσσωρευτές είναι συχνά, αλλά όχι πάντα, κατασκευασμένοι από στοιχεία

Leclanché. Οι βαρέως τύπου αντίστοιχα κατασκευάζονται συχνά, αλλά όχι πάντα, από στοιχεία χλωριούχου ψευδαργύρου.

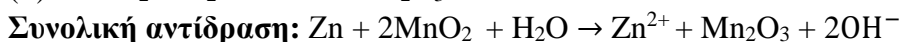
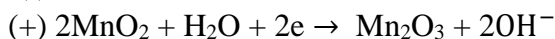
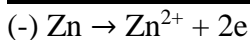
Οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα αποτελούν μια οικονομική πηγή ενέργειας για συσκευές που απαιτούν μικρή έως μέτρια ισχύ, λόγω της χρήσης φθηνών υλικών, της διαθεσιμότητάς τους και της ευκολίας κατασκευής τους. Οι κατασκευαστικές εταιρίες κατασκευάζουν τόσο συσσωρευτές με στοιχεία Leclanché όσο και χλωριούχου ψευδαργύρου, με διάφορες τιμές χωρητικότητας, αποδόσεις εκφόρτισης και κόστος. Όλα τα στοιχεία ψευδαργύρου-άνθρακα είναι πρωτεύοντα και δεν έχουν σχεδιαστεί ώστε να επαναφορτίζονται. Η απόδοση λειτουργίας τους σε αμπερόρια δεν είναι σταθερή και συγκεκριμένη, επειδή λειτουργούν σε διαφορετικές αποδόσεις ανάλογα με τις συνθήκες που επιβάλλονται, όπως το ρεύμα εκφόρτισης, ο χρόνος λειτουργίας και η τάση αποκοπής. Η λειτουργία τους επηρεάζεται επίσης από τη θερμοκρασία λειτουργίας και τις συνθήκες αποθήκευσης.

Παρακάτω συνοψίζονται μερικά από τα γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων Leclanché και χλωριούχου ψευδαργύρου.

### Γενικά χαρακτηριστικά συσσωρευτών στοιχείων Leclanché

(-) Zn / NH<sub>4</sub>Cl / MnO<sub>2</sub> (+)

#### Αντιδράσεις εκφόρτισης

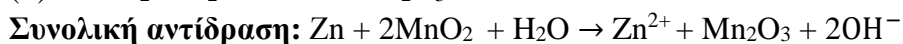
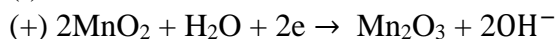
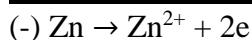


- Διατίθενται σε μεγάλη ποικιλία σχημάτων, μεγεθών και χωρητικότητων, συγκριτικά με άλλα πρωτεύοντα συστήματα και η ονομαστική τους τάση είναι 1,5 V. Ο πιο διαδεδομένος τύπος είναι αυτός των κυλινδρικών συσσωρευτών.
- Οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -5 °C έως 45 °C, στην πράξη όμως η βέλτιστη περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας τους είναι από 10 έως 40 °C ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η απόδοσή τους μειώνεται σημαντικά.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα στους 20 °C είναι περίπου 100 Wh/L και 65 Wh/kg για κυλινδρικού τύπου συσσωρευτές και η πυκνότητα ισχύος μικρή.
- Ο μέσος όρος διατήρησης της φόρτισής τους είναι περίπου 90%, μετά από διάστημα αποθήκευσης ενός χρόνου στους 20 °C.
- Παρουσιάζουν φθίνουσα καμπύλη εκφόρτισης, με έντονη μείωση του δυναμικού τους κατά τη διάρκεια προοδευτικής εκφόρτισης και ανάλογα με το φορτίο η τελική τάση είναι μόλις 50-70% της αρχικής τιμής (σχήμα 3.1).
- Η διαθέσιμη χωρητικότητά τους μειώνεται καθώς αυξάνεται ο ρυθμός εκφόρτισης και δεν είναι κατάλληλοι για εφαρμογές με μεγάλα φορτία εκφόρτισης.
- Είναι ευαίσθητοι στις μεταβολές του βαθμού εκφόρτισης ή / και της συχνότητας χρήσης.
- Πολύ μικρού κόστους, συγκρινόμενοι με άλλους τύπους συσσωρευτών. Για τον λόγο αυτό παρέμειναν οι πιο δημοφιλείς συσσωρευτές για πολλά χρόνια.

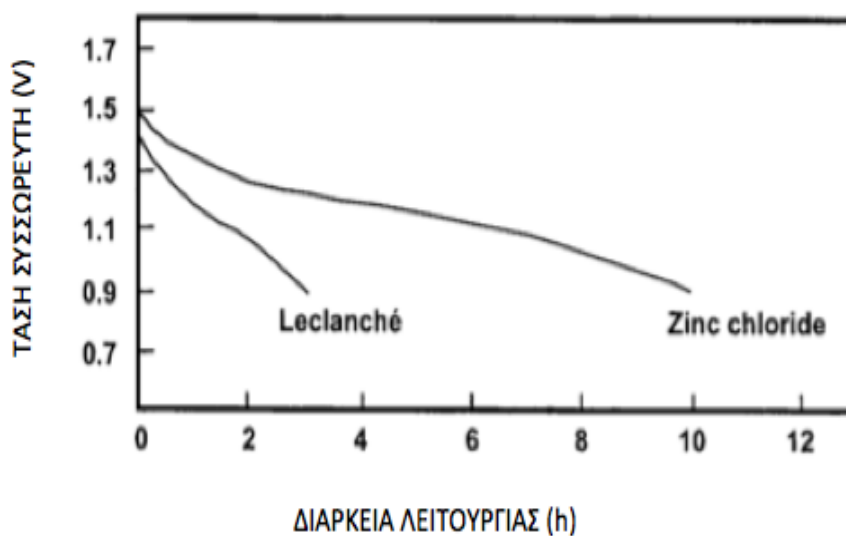
## Γενικά χαρακτηριστικά συσσωρευτών στοιχείων γλωριούγου ψευδαργύρου

(-) Zn / ZnCl<sub>2</sub> / MnO<sub>2</sub> (+)

### Αντιδράσεις εκφόρτισης



- Η ονομαστική τους τάση είναι 1,5 V και διατίθεται σε ποικιλία μεγεθών και σε τάσεις που κυμαίνονται από 1,5 V έως 12 V.
- Οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -10 °C έως 50 °C.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα στους 20 °C είναι περίπου 160 Wh/L και Wh/kg για κυλινδρικού τύπου συσσωρευτές και η πυκνότητα ισχύος μικρή έως μέτρια.
- Ο μέσος όρος διατήρησης της φόρτισής τους υπερβαίνει το 90%, μετά από ένα διάστημα αποθήκευσης ενός χρόνου στους 20 °C.
- Παρουσιάζουν μετρίως φθίνουσα καμπύλη εκφόρτισης, με μικρότερη μείωση του δυναμικού τους σε σχέση με τα στοιχεία Leclanché (σχήμα 3.1).
- Παρουσιάζουν μικρότερη μείωση της χωρητικότητας εξόδου από τα στοιχεία Leclanché καθώς αυξάνεται ο ρυθμός εκφόρτισης και καλύτερη απόδοση σε συνεχείς εκφορτίσεις με μέτρια έως υψηλά ρεύματα.
- Έχουν καλύτερη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες από τα στοιχεία Leclanché και μικρότερη εσωτερική αντίσταση από αυτά.
- Είναι λιγότερο ευαίσθητοι από τα στοιχεία Leclanché στις μεταβολές του βαθμού εκφόρτισης και / ή τον κύκλο ζωής.
- Χαμηλού κόστους, πιο ακριβοί από τα στοιχεία Leclanché και λιγότερο ακριβοί από τους αλκαλικούς.



**Σχήμα 3.1.** Καμπύλες εκφόρτισης συστημάτων Leclanché και γλωριούγου ψευδαργύρου (“μεγάλης ισχύος”) στους 20°C, μέσω αντιστάτη 3,9Ω [2].

Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται συγκριτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών Leclanché και χλωριούχου ψευδαργύρου.

**Πίνακας 3.3:** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συσσωρευτών ψευδαργύρου-άνθρακα τύπου Leclanché και χλωριούχου ψευδαργύρου [2],[3].

Σύστημα	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Γενικά
Leclanché	χαμηλό κόστος, χαμηλό κόστος ανά Wh, μεγάλη ποικιλία σχημάτων, μεγεθών τάσεων και χωρητικότητων, ευρεία διαθεσιμότητα, αξιοπιστία	χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, κακή λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες, μικρή αντίσταση σε διαρροές κάτω από ακραίες και ασυνήθεις συνθήκες, συγκριτικά μικρή διάρκεια αποθήκευσης, μικρή απόδοση σε μεγάλα ρεύματα εκφόρτισης, σταθερά μειούμενη τάση κατά την εκφόρτιση	καλή διάρκεια αποθήκευσης σε χαμηλές θερμοκρασίες (υπό ψύξη), καλύτερη χωρητικότητα σε διακοπτόμενες εκφορτίσεις με μεγάλης διάρκειας περιόδους ανάκτησης μεταξύ των εκφορτίσεων, η σταθερή πτώση της τάσης κατά την εκφόρτιση προειδοποιεί για αντικατάσταση
Χλωριούχου ψευδαργύρου	υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, καλύτερη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες, καλή αντίσταση σε διαρροές, καλύτερη απόδοση σε συνεχείς εκφορτίσεις με μέτρια ή μεγάλα φορτία	μεγάλη εκπομπή αερίων, απαιτείται καλό σφράγισμα λόγω της μεγάλης ευαισθησίας του συστήματος στο οξυγόνο	σχετικά χαμηλό αρχικό κόστος, σταθερή μείωση της τάσης κατά την εκφόρτιση

### **3.1.2 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ**

Το μαγνήσιο και το αλουμίνιο είναι εξαιρετικά υλικά για χρήση ως υλικά ανόδου σε πρωτεύουσες μπαταρίες. Έχουν μεγάλα αρνητικά κανονικό ηλεκτροδιακά δυναμικά

και τα χαμηλά ατομικά βάρη τους οδηγούν σε μεγάλα ηλεκτροχημικά ισοδύναμα, τόσο σε σταθμική όσο και σε ογκομετρική βάση. Επιπλέον και τα δύο βρίσκονται σε αφθονία στη φύση και είναι σχετικά φθηνά.

Το μαγνήσιο έχει χρησιμοποιηθεί σε συσσωρευτές μαγνησίου / διοξειδίου του μαγγανίου (Mg/MnO<sub>2</sub>). Το ηλεκτροχημικό σύστημα που χρησιμοποιείται σε αυτούς αποτελείται από ανόδους από κράμα μαγνησίου, καθόδους από διοξείδιο του μαγγανίου, με πρόσμιξη άνθρακα για βελτίωση της αγωγιμότητάς του και ηλεκτρολύτη υδατικό διάλυμα υπερχλωρικού μαγνησίου, με χλωριούχο βάριο και λίθιο σαν αναστολείς διάβρωσης και υδροξείδιο του μαγνησίου για ρύθμιση του pH και βελτίωση της συμπεριφοράς τους κατά την αποθήκευση.

Οι συσσωρευτές μαγνησίου παρουσιάζουν δύο κύρια πλεονεκτήματα συγκριτικά με τους ψευδαργύρου-άνθρακα. Έχουν διπλάσια διάρκεια ζωής ή χωρητικότητα από τους συσσωρευτές ψευδαργύρου αντίστοιχου μεγέθους και την ικανότητα να διατηρούν τη χωρητικότητά τους κατά την αποθήκευση, ακόμη και σε αυξημένες θερμοκρασίες. Η εξαιρετική αυτή συμπεριφορά κατά την αποθήκευσή τους οφείλεται σε ένα προστατευτικό στρώμα που σχηματίζεται στην επιφάνεια του μαγνησίου. Μειονεκτήματά τους όμως είναι η "καθυστέρηση τάσης", δηλαδή η καθυστέρηση ενεργοποίησής τους, λόγω ακριβώς της δημιουργίας αυτού του προστατευτικού στρώματος οξειδίου και η παρασιτική διάβρωση του μαγνησίου, που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, κατά την οποία φεύγει η προστατευτική δράση του οξειδίου και παράγονται υδρογόνο και θερμότητα. Οι συσσωρευτές μαγνησίου χάνουν επίσης την εξαιρετική τους ικανότητα αποθήκευσης όταν αποφορτιστούν μερικώς και, ως εκ τούτου, δεν είναι ικανοποιητικοί για μακροπρόθεσμη διακοπτόμενη χρήση. Για τους λόγους αυτούς, ενώ χρησιμοποιούνται με επιτυχία σε στρατιωτικές εφαρμογές, όπως σε ραδιοφωνικούς πομποδέκτες και συστήματα κινδύνου ή σε εξοπλισμό σε κατάσταση αναμονής, δεν έχουν τύχει ευρείας εμπορικής αποδοχής. Επιπλέον, η χρήση τους μειώνεται σημαντικά, καθώς η παρούσα τάση είναι προς τη χρήση λιθίου σε πρωτεύοντες συσσωρευτές και ιόντων λιθίου σε επαναφορτιζόμενους.

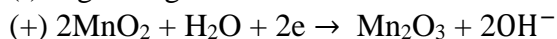
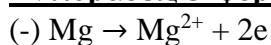
Το αλουμίνιο δεν έχει χρησιμοποιηθεί σε εμπορικό επίπεδο για κατασκευή πρωτεύουσών μπαταριών, παρά τα εν δυνάμει πλεονεκτήματα που παρουσιάζει, γιατί παθητικοποιείται σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου στην επιφάνειά του, το οποίο είναι επιζήμιο για την απόδοση της μπαταρίας, με αποτέλεσμα η τάση της να είναι σημαντικά μικρότερη από τη θεωρητική. Αυτό προκαλεί καθυστέρηση τάσης, η οποία μπορεί να είναι σημαντική σε διακοπτόμενες εκφορτίσεις. Όμως ενώ το προστατευτικό στρώμα του οξειδίου μπορεί να αφαιρεθεί με τη χρήση κατάλληλων πρόσθετων στον ηλεκτρολύτη, το όφελος από την αφαίρεση αναιρείται από την επιταχυνόμενη διάβρωσή του, που δημιουργεί προβλήματα σε διακοπτόμενες και μεγάλης διάρκειας εκφορτίσεις και οδηγεί σε μείωση της διάρκειας ζωής του συσσωρευτή. Το αλουμίνιο, ωστόσο, έχει χρησιμοποιηθεί με περισσότερη επιτυχία σαν άνοδος σε μπαταρίες αλουμινίου/αέρα.

Παρακάτω συνοψίζονται μερικά από τα γενικά χαρακτηριστικά συσσωρευτών μαγνησίου.

## Γενικά χαρακτηριστικά συσσωρευτών μαγνησίου



### Αντιδράσεις εκφόρτισης



- Η ονομαστική τάση τους είναι 1,6V.
- Οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -20 °C έως 60 °C.
- Παρουσιάζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα συγκριτικά με τους ψευδαργύρου-άνθρακα.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα στους 20°C είναι περίπου 195 Wh/L και 100 Wh/kg για κυλινδρικού σχήματος μπαταρίες και η πυκνότητα ισχύος μέτρια.
- Διατηρούν πολύ καλά τη φόρτισή τους κατά την αποθήκευση χάνοντας μόλις 3% στους 20 °C σε διάρκεια ενός έτους.
- Παρουσιάζουν μετρίως φθίνουσα καμπύλη εκφόρτισης.
- Κατά την εκφόρτιση εκλύεται υδρογόνο και παρουσιάζουν καθυστέρηση τάσης.

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών μαγνησίου.

**Πίνακας 3.4:** Κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συσσωρευτών μαγνησίου [3].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Καλή διατήρηση χωρητικότητας, ακόμη και κάτω από υψηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης	Καθυστερημένη δράση (καθυστερήση τάσης)
Διπλάσια χωρητικότητα από τον αντίστοιχο συσσωρευτή Leclanché	Έκλυση υδρογόνου κατά την εκφόρτιση
Υψηλότερη τάση από το στοιχείο ψευδαργύρου άνθρακα	Παραγωγή θερμότητας κατά τη χρήση
Ανταγωνιστικό κόστος	Περιορισμένη διάρκεια αποθήκευσης σε μερικώς εκφορτισμένους συσσωρευτές

### 3.1.3 ΑΛΚΑΛΙΚΟΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

Οι αλκαλικοί συσσωρευτές ψευδαργύρου/υδροξειδίου του καλίου/διοξειδίου του μαγγανίου, από τις αρχές της δεκαετίας του 1960 που εισήχθησαν στην αγορά, έχουν καθιερωθεί σαν μια από τις πιο δημοφιλείς επιλογές. Στο ηλεκτροχημικό τους σύστημα χρησιμοποιούνται άνοδοι από σκόνη ψευδαργύρου και κάθοδοι από διοξείδιο του μαγγανίου. Ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό αλκαλικό υδατικό διάλυμα



υδροξειδίου του καλίου, από τον οποίο έχουν πάρει και την ονομασία αλκαλικοί συσσωρευτές, που διαθέτει μεγαλύτερη αγωγιμότητα και περιορίζει την έκλυση αερίου υδρογόνου κατά την εκφόρτιση, συγκριτικά με τον όξινο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στους συσσωρευτές Leclanché. Όμως είναι πιο διαβρωτικός και δεν είναι σε μορφή πηκτής όπως στους συσσωρευτές Leclanché με αποτέλεσμα η αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών να αυξάνει το κόστος τους.

Σημαντικά πλεονεκτήματά τους είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής, οι περιορισμένες διαρροές και η δυνατότητα παροχής καλύτερης απόδοσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε σύγκριση με τα όξινα συστήματα ψευδαργύρου-άνθρακα, τα αλκαλικά κελιά προσφέρουν έως και δέκα φορές μεγαλύτερη χωρητικότητα για εκφορτίσεις με υψηλά ρεύματα και συνεχείς συνθήκες εκφόρτισης, μεγαλύτερη χωρητικότητα κατά 50% για εκφορτίσεις με χαμηλά ρεύματα, καλύτερη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλότερη παραγωγή ενέργειας και μεγαλύτερη διάρκεια αποθήκευσης.

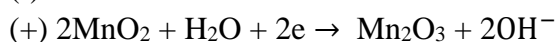
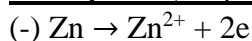
Η χρησιμοποίηση στην κάθοδο ηλεκτρολυτικά παρασκευασμένου  $MnO_2$ , το οποίο έχει μεγαλύτερη καθαρότητα και δραστηριότητα από το φυσικό  $MnO_2$ , καθώς και ανόδων από σκόνη ψευδαργύρου που είναι πιο δραστική από τον συμπαγή ψευδάργυρο, αυξάνει το αρχικό κόστος των αλκαλικών συσσωρευτών σε σχέση με τους συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα. Ωστόσο ταυτόχρονα αυξάνεται η διάρκεια ζωής τους και η απόδοση ενέργειας, με αποτέλεσμα τα αλκαλικά συστήματα να είναι στην πραγματικότητα πιο αποδοτικά με βάση τη σχέση κόστους ανά ώρα λειτουργίας, ιδιαίτερα σε συνεχείς εκφορτίσεις με υψηλά ρεύματα. Τα υψηλής ποιότητας, καθαρότητας και μεγάλης δραστηριότητας υλικά που συνθέτουν την άνοδο και την κάθοδο, σε συνδυασμό με έναν περισσότερο αγωγίμο αλκαλικό ηλεκτρολύτη, οδηγούν στην παραγωγή περισσότερης ενέργειας συγκριτικά με έναν συμβατικό συσσωρευτή ψευδαργύρου-άνθρακα.

Παρακάτω συνοψίζονται μερικά από τα γενικά χαρακτηριστικά των αλκαλικών συσσωρευτών.

### Γενικά χαρακτηριστικά των αλκαλικών συσσωρευτών ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγανίου



#### Αντιδράσεις εκφόρτισης



- Η ονομαστική τάση τους είναι 1,5 V και διατίθενται σε ποικιλία μεγεθών και τάσεων.
- Οι συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από 0 °C έως 30°C, όμως, ενώ η απόδοσή τους μειώνεται δραστικά με μείωση της θερμοκρασίας, παραμένουν λειτουργικοί για αρκετές ώρες στους -30 °C σε αντίθεση με τους συμβατικούς όξινους συσσωρευτές ψευδαργύρου – άνθρακα.

- Παρουσιάζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα συγκριτικά με τους συμβατικούς ψευδαργύρου-άνθρακα.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα στους 20°C είναι περίπου 400 Wh/L και 145 Wh/kg για κυλινδρικού σχήματος μπαταρίες και 360 Wh/L και 80 Wh/kg για τύπου κουμπιού ενώ η πυκνότητα ισχύος τους είναι μέτρια.
- Διατηρούν πολύ καλά τη φόρτισή τους κατά την αποθήκευση χάνοντας μόλις 4% στους 20 °C σε διάρκεια ενός έτους.
- Παρουσιάζουν μετρίως φθίνουσα καμπύλη εκφόρτισης.

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα του συστήματος αυτού, σε σχέση με το συμβατικό όξινο σύστημα ψευδαργύρου-άνθρακα, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 3.5. Μοναδικό μειονέκτημα του συστήματος αυτού αποτελεί το υψηλό αρχικό κόστος κατασκευής των υλικών που συνθέτουν το κελί και το υψηλότερο βάρος (25%) σε σχέση με το σύστημα Leclanché.

Οι αλκαλικοί συσσωρευτές χρησιμοποιούνται σήμερα ευρύτατα σε φορητές οικιακές συσκευές και κατασκευάζονται κυρίως σε κυλινδρικό σχήμα και σε διάφορα μεγέθη καθώς και σχήμα κουμπιού.

**Πίνακας 3.5.** Κυριώτερα πλεονεκτήματα των αλκαλικών συσσωρευτών ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου σε σχέση με τους όξινους ψευδαργύρου-άνθρακα.

#### **Πλεονεκτήματα αλκαλικών ως προς όξινους ψευδαργύρου-άνθρακα**

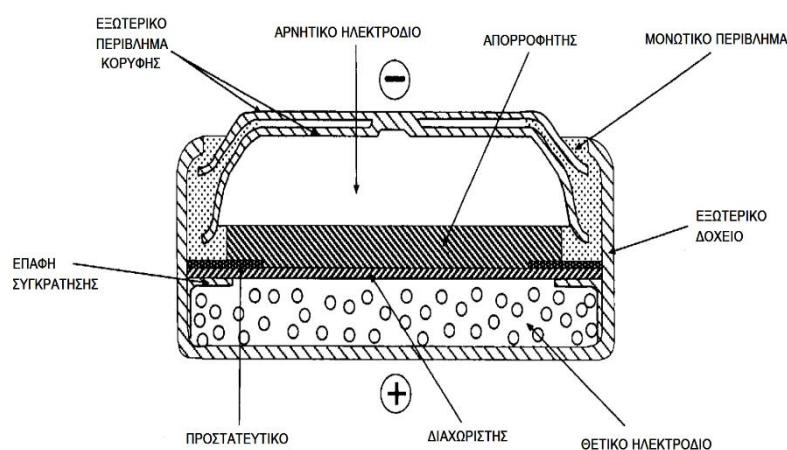
- Μεγαλύτερη χωρητικότητα
- Έως και δέκα φορές μεγαλύτερη διάρκεια ζωής
- Καλύτερη απόδοση τόσο σε διακοπόμενες εκφορτίσεις όσο και σε συνεχείς με μεγάλα ρεύματα και σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Δεν υπάρχει ανάγκη για "περιόδους ανάπαυσης" κατά τη χρήση τους
- Μικρότερη εσωτερική αντίσταση
- Καλή σχέση κόστους-απόδοσης
- Καλύτερη αντοχή σε διαρροές
- Μεγάλη διάρκεια ζωής κατά την αποθήκευση
- Παγκόσμια διαθεσιμότητα σε επίπεδο λιανικής

### **3.1.4 ΑΛΚΑΛΙΚΟΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ - ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ**

Εξέλιξη στην τεχνολογία των αλκαλικών συσσωρευτών, ήταν η αντικατάσταση του διοξειδίου του μαγγανίου, στα καθοδικά ηλεκτρόδια, με οξείδια του αργύρου, υδραργύρου και οξυγόνο (αέρα). Όλα τα συστήματα αυτά αναπτύχθηκαν σαν πρακτικά συστήματα συσσωρευτών, όμως σήμερα η εμπορική τους χρήση περιορίζεται σε πολύ μικρού μεγέθους - μινιατούρες - στοιχεία, τύπου "κουμπιού" και "νομίσματος", για εφαρμογές ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Μερικά μεγαλύτερα

συστήματα χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένες εφαρμογές, ιδίως στρατιωτικές και στο πεδίο της αεροναυπηγικής.

Η κατασκευή ενός τυπικού στοιχείου ψευδαργύρου - οξειδίου του αργύρου (ή υδραργύρου) τύπου “κουμπιού” ή “νομίσματος” παρουσιάζεται σχηματικά στο παρακάτω σχήμα 3.2. Αξίζει να σημειωθεί ότι η βάση του εξωτερικού περιβλήματος ενός τέτοιου τύπου κελιού είναι ο θετικός πόλος ενώ το πάνω μέρος (καπάκι) είναι ο αρνητικός.



**Σχήμα 3.2:** Σχηματική απεικόνιση της κατασκευής μιας τυπικής μπαταρίας τύπου “κουμπιού” ή “νομίσματος”.

Το σύστημα ψευδαργύρου - οξειδίου του αργύρου επινοήθηκε στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα, αλλά η χρήση του δεν ήταν πρακτικά εφικτή μέχρι την ανάπτυξη των ιοντικών διαπερατών μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν ως διαχωριστικά σε πολύ μεταγενέστερη ημερομηνία. Εισήχθη στο εμπόριο από τη Union Carbide το 1961 για να ικανοποιήσει τη νέα αγορά των ηλεκτρικών ρολογιών. Χρησιμοποιεί σαν ανόδους ηλεκτρόδια από σκόνη ψευδαργύρου και σαν καθόδους ηλεκτρόδια από συμπιεσμένη σκόνη οξειδίου του αργύρου. Σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται είτε πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, για εφαρμογές σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών και εκφορτίσεις με μεγαλύτερα ρεύματα, είτε υδροξειδίου του νατρίου, για εφαρμογές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή όταν δεν απαιτούνται μεγάλα ρεύματα, αλλά ταυτόχρονα μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε εκφορτίσεις μακράς διάρκειας και μεγαλύτερη διάρκεια αποθήκευσης, λόγω των περιορισμένων διαρροών από τις συγκολλήσεις του συστήματος. Στα ηλεκτρόδια της ανόδου προστίθενται μικρές ποσότητες από άλλα μέταλλα (Cd, Al, Pb ή Hg) με σκοπό τον περιορισμό της διάβρωσης του ψευδαργύρου, ο οποίος είναι θερμοδυναμικά ασταθής στα υδατικά αλκαλικά διαλύματα, με τα οποία αντιδρά ελευθερώνοντας υδρογόνο. Στα ηλεκτρόδια της καθόδου προστίθεται γραφίτης, MnO<sub>2</sub> ή μικτό οξείδιο αργύρου-

νικελίου, για βελτίωση της αγωγιμότητας, των χαρακτηριστικών λειτουργίας και μείωση του κόστους.

Η τάση ανοικτού κυκλώματος του συστήματος ψευδαργύρου-αργύρου είναι 1,6 V, ενώ στις διάφορες εφαρμογές του απαιτείται ένα ευρύ φάσμα ρευμάτων εκφόρτισης, από λίγα μικροαμπέρ για ρολόγια με οθόνες διόδων υγρών κρυστάλλων (LCD), μέχρι δεκάδες μιλιμπέρ για διόδους εκπομπής φωτός (LED), οθόνες ή συστήματα ηχητικών συναγευμάτων.

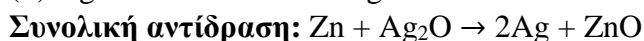
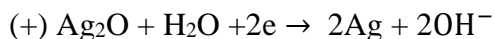
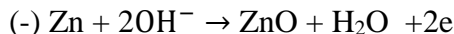
Οι συσσωρευτές αργύρου χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μακράς διάρκειας, όπου απαιτούνται πολύ μικρά στοιχεία και μεγάλης αξιοπιστίας, που περιλαμβάνουν λειτουργίες μνήμης φωτογραφικών μηχανών, τηλεχειρισμό σε κλειδιά αυτοκινήτου, ακουστικά βοηθήματα και ρολόγια. Αυτό που τους χαρακτηρίζει είναι ότι έχουν ένα επίπεδο προφίλ εκφόρτισης και η τάση τους κυμαίνεται μεταξύ 1,50 V και 1,55 V. Είναι αξιοσημείωτο ότι η τάση εκφόρτισης είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το ρεύμα εκφόρτισης γεγονός που υποδεικνύει μικρή εσωτερική αντίσταση και εξαιρετικά μικρό βαθμό πόλωσης.

Παρακάτω συνοψίζονται μερικά από τα γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου.

### **Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου**

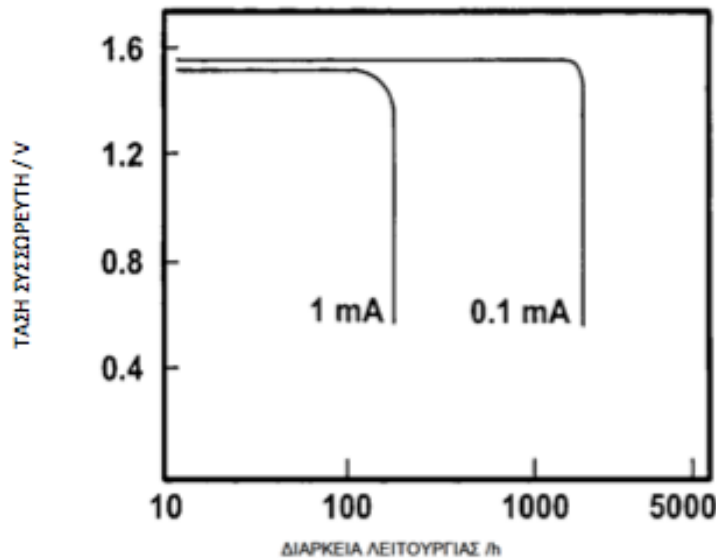
#### **(-) Zn / KOH ή NaOH / Ag<sub>2</sub>O (+)**

##### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**



- Η ονομαστική τάση τους είναι 1,5 V και διατίθενται σε δύο σχήματα, σαν σχετικά μεγάλου μεγέθους κυλινδρικές μπαταρίες και σαν μικρές μπαταρίες σχήματος κουμπιού. Όμως, λόγω του υψηλού κόστους τους, η χρήση των μεγαλύτερου μεγέθους συσσωρευτών του τύπου αυτού είναι περιορισμένη.
- Οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι συνήθως από 0 °C έως 55 °C και έχουν σχετικά καλή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αποδίδουν περίπου 70% της ονομαστικής χωρητικότητάς τους στους 0 °C.
- Έχουν υψηλή χωρητικότητα ανά μονάδα όγκου (200 – 300 mAh/cm<sup>3</sup>) και έως 50% καλύτερη από εκείνη των αλκαλικών στοιχείων μαγνησίου ή των κελιών λιθίου.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα είναι από τις μεγαλύτερες μεταξύ των διαφόρων τύπων συσσωρευτών. Στους 20°C είναι περίπου 500 Wh/L και 130 Wh/kg, για τύπου κουμπιού συσσωρευτές, πολύ μεγαλύτερη από τους αντίστοιχους ψευδαργύρου-άνθρακα, όξινους και αλκαλικούς.
- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι μέτρια.
- Διατηρούν πολύ καλά τη φόρτισή τους κατά την αποθήκευση χάνοντας μόλις 6% στους 20 °C σε διάρκεια ενός έτους και διατηρώντας το 80% μετά από τέσσερα χρόνια.

- Παρουσιάζουν οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης διατηρώντας σταθερή τιμή τάσης κατά την εκφόρτιση τόσο με μικρά, όσο και με μεγάλα ρεύματα (σχήμα 3.3).
- Παρουσιάζουν αμελητέες διαρροές.
- Κύριο μειονέκτημά τους είναι το υψηλό κόστος των πρώτων υλών κατασκευής τους.



**Σχήμα 3.3 :** Καμπύλες εκφόρτισης συστήματος ψευδαργύρου - οξειδίου του αργύρου (τύπου “κουμπιού” και χωρητικότητας 200 mAh) με χαμηλού ρυθμού εκφορτίση (0,1 mA) και μέσου ρυθμού εκφόρτιση (1 mA) στους 20°C [2].

### **3.1.5 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΚΑΔΜΙΟΥ-ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ**

Οι συσσωρευτές ψευδαργύρου - οξειδίου του υδραργύρου είναι επίσης αλκαλικοί συσσωρευτές, οι οποίοι χρησιμοποιούν σαν ανόδους ψευδάργυρο, σαν ηλεκτρολύτη, όπως και στο στοιχείο Zn/Ag<sub>2</sub>O, υδατικό διάλυμα KOH ή NaOH και σαν καθόδους οξείδιο του υδραργύρου, το οποίο είναι σταθερό σε αλκαλικά διαλύματα. Το σύστημα αυτό είναι ανάλογο με εκείνο του ψευδαργύρου - οξειδίου του αργύρου, αλλά έχει χαμηλότερη τάση ανοικτού κυκλώματος (1,35 V). Για βελτίωση της αγωγιμότητας του καθοδικού ηλεκτροδίου προστίθεται γραφίτης σε αυτό, ο οποίος επίσης παρεμποδίζει τη συσσωμάτωση σταγονιδίων υγρού υδραργύρου που παράγεται κατά την αντίδραση εκφόρτισης. Για τον ίδιο λόγο προστίθεται στο μίγμα του θετικού ηλεκτροδίου μικρό ποσοστό διοξειδίου του μαγγανίου, γεγονός που αυξάνει την τάση του στοιχείου στα 1,40 V-1,45 V.

Τα στοιχεία αυτά παρουσιάζουν επίπεδη καμπύλη εκφόρτισης, παρόμοια με αυτήν των συσσωρευτών ψευδαργύρου - οξειδίου του αργύρου, αλλά επίσης έχουν μικρότερη εσωτερική αντίσταση. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν τα στοιχεία

Zn/HgO κατάλληλα για εφαρμογές στις οποίες η σταθερή τάση κατά την εκφόρτιση είναι σημαντική ή αντίστοιχα απαιτούνται υψηλά ρεύματα εκφόρτισης.

Η αντικατάσταση του ψευδαργύρου από κάδμιο στα ανοδικά ηλεκτρόδια, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης ανοικτού κυκλώματος του συστήματος στα 0,9 V, γεγονός που οδηγεί σε κατά 60% μικρότερη χωρητικότητα σε Wh συγκριτικά με το αντίστοιχο σύστημα Zn/HgO. Από την άλλη μεριά όμως προκύπτει ένα πολύ σταθερό σύστημα, με διάρκεια ζωής περί τα 10 χρόνια, και με πολύ καλά λειτουργικά χαρακτηριστικά σε ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών.

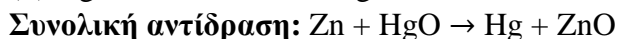
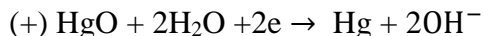
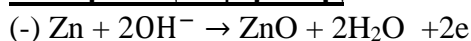
Κατά τα τελευταία χρόνια, επειδή οι συσσωρευτές ψευδαργύρου (ή καδμίου) – οξειδίου του υδραργύρου έχουν χαρακτηριστικά που πρακτικά προσεγγίζουν εκείνα των ομολόγων τους ψευδαργύρου - οξειδίου του αργύρου και δεδομένων των περιβαλλοντικών ζητημάτων που σχετίζονται με την τοξικότητα του υδραργύρου και καδμίου, έχει σταματήσει η κατασκευή τους.

Παρακάτω συνοψίζονται μερικά από τα γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-οξειδίου υδραργύρου και καδμίου-οξειδίου υδραργύρου.

### Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-οξειδίου του υδραργύρου και καδμίου-οξειδίου του υδραργύρου

#### (-) Zn / KOH ή NaOH / HgO (+)

##### Αντιδράσεις εκφόρτισης

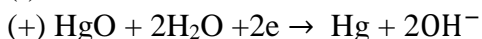
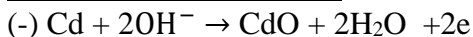


- Η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι 1,35 V και με κατάλληλες προσμίξεις στο καθοδικό ηλεκτρόδιο μπορεί να φθάσει τα 1,4 -1,45 V.
- Οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι συνήθως από 0 °C έως 55 °C.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα ανά μονάδα όγκου είναι μεγάλη. Στους 20°C είναι περίπου 470 Wh/L και 100 Wh/kg για τύπου κουμπιού συσσωρευτές, πολύ μεγαλύτερη από τους συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα, όξινους και αλκαλικούς, αλλά μικρότερη από τους αντίστοιχους Zn/Ag<sub>2</sub>O.
- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι μέτρια.
- Διατηρούν πολύ καλά τη φόρτισή τους κατά την αποθήκευση χάνοντας μόλις 4 % στους 20 °C σε διάρκεια ενός έτους.
- Παρουσιάζουν οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης, διατηρώντας σταθερή τιμή τάσης κατά την εκφόρτιση τόσο με μικρά, όσο και με μεγάλα ρεύματα.
- Δεν έχουν καλές αποδόσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Μετά από μεγάλες περιόδους αποθήκευσης παρατηρούνται προβλήματα διαρροών.
- Είναι ακριβοί και περιέχουν υδράργυρο που είναι ιδιαίτερα τοξικός. Για τον λόγο αυτό έχει σταματήσει η παραγωγή τους.

-----

#### (-) Cd / KOH ή NaOH / HgO (+)

### Αντιδράσεις εκφόρτισης



- Η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι 0,9V, αρκετά χαμηλότερη από τους άλλους τύπους συσσωρευτών.
- Παρουσιάζουν πολύ μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας από -55 °C έως 80°C, ενώ με κατάλληλο σχεδιασμό η ανώτερη θερμοκρασία μπορεί να ανέβει και άλλο.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα ανά μονάδα όγκου, λόγω του μικρότερου δυναμικού τους, είναι μικρότερη της αντίστοιχης του Zn/HgO. Στους 20°C είναι περίπου 230 Wh/L και 55 Wh/kg για τύπου κουμπιού συσσωρευτές.
- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι μέτρια.
- Διατηρούν πολύ καλά τη φόρτισή τους κατά την αποθήκευση χάνοντας μόλις 3 % στους 20 °C σε διάρκεια ενός έτους, ενώ σε διάστημα 10 ετών παρουσιάζουν μείωση της χωρητικότητάς τους λιγότερο από 20%.
- Παρουσιάζουν οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης, διατηρώντας σταθερή τιμή τάσης κατά την εκφόρτιση.
- Δεν παρουσιάζουν προβλήματα διαρροών λόγω της μη έκλυσης αερίων κατά τη λειτουργία τους που καθιστά αποτελεσματική τη στεγανοποίησή τους.
- Είναι ακριβότεροι από τους αντίστοιχους ψευδαργύρου, λόγω του μεγαλύτερου κόστους του καδμίου.
- Περιέχουν υδράργυρο και κάδμιο που είναι ιδιαίτερα τοξικά υλικά και για τον λόγο αυτό έχει σταματήσει η παραγωγή τους.

### 3.1.6. ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ – ΑΕΡΑ

Τα στοιχεία ψευδαργύρου-αέρα χρησιμοποιούν σαν άνοδο ηλεκτρόδια ψευδαργύρου και σαν ηλεκτρολύτη διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, ενώ στο καθοδικό ηλεκτρόδιο ανάγεται οξυγόνο του αέρα, γεγονός που απαιτεί τη χρησιμοποίηση ενός καταλύτη για βελτίωση της κινητικής της αναγωγικής αυτής δράσης. Στο αλκαλικό περιβάλλον του ηλεκτρολύτη χρησιμοποιείται γενικά σαν καταλύτης νικέλιο, το οποίο αποτίθεται πάνω σε ένα πορώδες υπόστρωμα από γραφίτη.

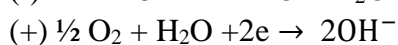
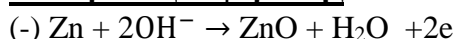
Τα στοιχεία αυτά κατασκευάζονται τόσο σε πρισματικού τύπου σχήματα όσο και σε τύπου κουμπιού. Τα μικρά στοιχεία κουμπιού μοιάζουν με τα αντίστοιχα του ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου, με μόνη διαφορά ότι έχουν μια μικρή τρύπα στη θετική βάση της επένδυσης, για την είσοδο αέρα προς το καθοδικό ηλεκτρόδιο. Επειδή το υλικό της κατασκευής του καθοδικού ηλεκτροδίου είναι μόνο ο καταλύτης και όχι το ενεργό υλικό, τα στοιχεία αυτά είναι πολύ λεπτότερα και ελαφρύτερα από τα αντίστοιχα του οξειδίου του αργύρου ή υδραργύρου. Επίσης υπάρχει μεγαλύτερος χώρος για περισσότερη ποσότητα ψευδαργύρου στα ανοδικά ηλεκτρόδια, γεγονός που τους προσδίδει μεγαλύτερες χωρητικότητες, τόσο ανά μονάδα μάζας όσο και ανά μονάδα όγκου. Για παράδειγμα η χωρητικότητα ενός τέτοιου στοιχείου

σχεδιασμένου για ακουστικά βαρηκοΐας είναι μεγαλύτερη περισσότερο από δύο φορές από την αντίστοιχη του ψευδαργύρου-οξειδίου του υδραργύρου. Τα στοιχεία αυτά είναι ιδανικά για εφαρμογές σε εξοπλισμό με συχνή ή συνεχή χρήση και εκφόρτιση με μικρά ρεύματα. Η πιο διαδεδομένη εφαρμογή στην οποία χρησιμοποιούνται είναι σε ακουστικά βαρηκοΐας. Το κυριότερο πρόβλημά τους είναι ότι είναι ευαίσθητα στο διοξείδιο του άνθρακα το οποίο σχηματίζει ανθρακικό κάλιο με τον ηλεκτρολύτη μειώνοντας έτσι την αγωγιμότητά του και την απόδοση του στοιχείου.

### **Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-αέρα**

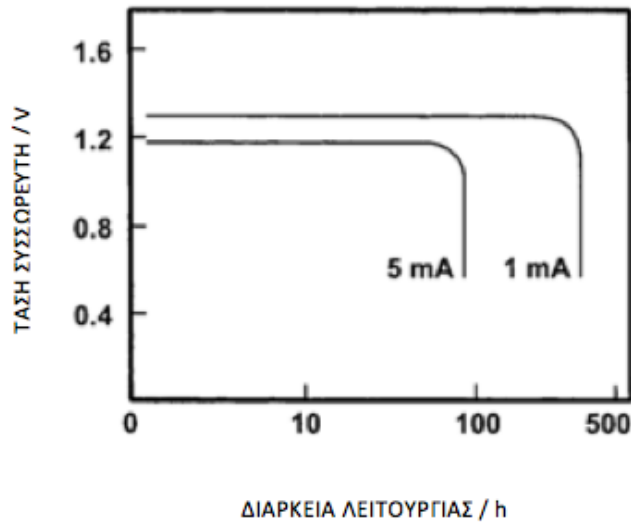


#### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**



- Η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι 1,4 V.
- Οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι συνήθως από 0 °C έως 50 °C.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα ανά μονάδα όγκου είναι πολύ μεγάλη. Στους 20°C είναι περίπου 1000 Wh/L και 370 Wh/kg για τύπου κουμπιού συσσωρευτές, πολύ μεγαλύτερη από τους συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα, όξινους και αλκαλικούς, αλλά και από τους αντίστοιχους Zn/Ag<sub>2</sub>O.
- Παρουσιάζουν μέτρια πυκνότητα ισχύος.
- Διατηρούν πολύ καλά τη φόρτισή τους κατά την αποθήκευση, χάνοντας μόλις 6 % στους 20 °C σε διάρκεια ενός έτους, υπό την προϋπόθεση ότι είναι καλά σφραγισμένα πριν τη χρήση τους ώστε να μην εισέρχεται διοξείδιο του άνθρακα.
- Παρουσιάζουν οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης, διατηρώντας σταθερή τιμή τάσης κατά την εκφόρτιση (σχήμα 3.4).
- Είναι ακριβοί αλλά έχουν καλή σχέση κόστους-απόδοσης σε εφαρμογές τύπου κουμπιού.





**Σχήμα 3.4.** Καμπύλες εκφόρτισης συσσωρευτή Zn-αέρα τύπου κουμπιού [2].

### **3.1.7 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΛΙΘΙΟΥ**

Το λίθιο έχει δύο μοναδικές ιδιότητες που το κάνουν από τα πιο ελκυστικά υλικά για χρήση σε ανοδικά ηλεκτρόδια ηλεκτροχημικών στοιχείων. Πρώτα απ' όλα είναι το ελαφρύτερο από όλα τα μέταλλα του περιοδικού πίνακα, με ατομική μάζα μόνο 6,94 (ο ψευδάργυρος έχει 65,37, το κάδμιο 112,40 και ο μόλυβδος 207,19), ιδιότητα πολύ σημαντική για μικρού βάρους στοιχεία. Δεύτερον, έχει πολύ μεγάλο κανονικό ηλεκτροχημικό δυναμικό αναγωγής, της τάξης των 3 V περίπου (Πίνακας 2.1), γεγονός που κάνει δυνατή την κατασκευή στοιχείων με τάση ίση ή μεγαλύτερη των 3V, εάν συνδυαστεί με κατάλληλα καθοδικά ηλεκτρόδια. Επομένως ο συνδυασμός των δύο αυτών ιδιοτήτων του λιθίου επιτρέπει την κατασκευή στοιχείων με υψηλές τιμές ειδικής ενέργειας. Έτσι κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, η χρήση του έχει κυριαρχήσει στην κατασκευή πρωτεύοντων και δευτερευόντων συσσωρευτών υψηλής απόδοσης. Τα μεγέθη τους κυμαίνονται από τις διαστάσεις μπαταρίας τύπου κουμπιού, σε εφαρμογές μικροηλεκτρονικών, έως μεγάλα πρισματικά κελιά εφεδρικής ισχύος, σε πυραυλικά συστήματα.

Οι πρώτοι συσσωρευτές λιθίου υψηλής ενέργειας χρησιμοποιήθηκαν στις αρχές του 1970 για ειδικές στρατιωτικές εφαρμογές, αλλά απαιτήθηκαν σημαντικές βελτιώσεις μέχρι την παραγωγή τους σε μεγαλύτερη κλίμακα. Σήμερα χρησιμοποιούνται σε πολυάριθμες εφαρμογές, όπως είναι οι φωτογραφικές μηχανές, κυκλώματα αποθήκευσης μνήμης, συστήματα ασφαλείας, αριθμομηχανές, ρολόγια κ.λ.π.. Παρ' όλα αυτά δεν έχουν κατακτήσει ένα σημαντικό μερίδιο στην αγορά, όπως θα ήταν αναμενόμενο, κυρίως λόγω του υψηλού αρχικού κόστους τους, προβλημάτων ασφαλείας κατά τη χρήση τους, της προόδου που έχει σημειωθεί σε ανταγωνιστικά συστήματα και της ανταγωνιστικής σχέσης κόστους/απόδοσης των αλκαλικών συσσωρευτών ψευδαργύρου-οξειδίου του μαγγανίου για πολλές εφαρμογές.

Το κύριο πρόβλημα στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των συσσωρευτών λιθίου, σε σχέση με τους άλλους τύπους πρωτεύοντων συσσωρευτών, είναι το γεγονός ότι το

λίθιο είναι ασταθές σε υδατικά διαλύματα γιατί αντιδρά έντονα με το νερό. Για τον λόγο αυτό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί με υδατικούς ηλεκτρολύτες και έτσι έχουν μελετηθεί και εφαρμοστεί οι εξής εναλλακτικές: i) διαλύματα αλάτων λιθίου σε πολικούς οργανικούς διαλύτες, ii) διαλύματα αλάτων λιθίου σε πολικούς ανόργανους διαλύτες, iii) τηγμένα άλατα λιθίου, iv) ιοντικά αγωγιμα πολυμερή και v) ιοντικά αγωγιμα κεραμικά. Τα περισσότερα πάντως στοιχεία λιθίου χρησιμοποιούν σαν ηλεκτρολύτες διαλύματα με οργανικούς πολικούς διαλύτες.

Η επιλογή του καταλληλότερου οργανικού διαλύτη γίνεται με διάφορα κριτήρια. Μεταξύ αυτών ένας σημαντικός παράγοντας είναι η τροποποίηση της διεπιφάνειας λιθίου/ηλεκτρολύτη, που προκύπτει από την αντίδραση του λιθίου με τους οργανικούς διαλύτες και οδηγεί σε σχηματισμό ενός σταθερού στρώματος παθητικοποίησης πάνω στο μεταλλικό λίθιο. Το στρώμα αυτό προκαλεί καθυστέρηση της τάσης στην αρχή της εκφόρτισης και η επιλογή του καταλληλότερου οργανικού διαλύτη γίνεται με λεπτομερή μελέτη της χημείας της διεπιφανειακής αντίδρασης και της σταθερότητας και των ιδιοτήτων του προκύπτοντος παθητικού επιφανειακού στρώματος. Πιο συγκεκριμένα το στρώμα αυτό θα πρέπει να διασπάται γρήγορα μετά από μια μικρής διάρκειας εκφόρτιση με υψηλό ρεύμα. Άλλη ιδιότητα που ενδιαφέρει είναι η διαλυτική ικανότητα του οργανικού διαλύτη ως προς το χρησιμοποιούμενο αλάτι λιθίου, διότι αυτή καθορίζει τελικά την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, εφόσον όσο μεγαλύτερη είναι τόσο βελτιώνεται η αγωγιμότητα του οργανικού διαλύματος, που πάντως είναι σημαντικά μικρότερη των υδατικών διαλυμάτων. Για καλύτερη διαλυτότητα οι διαλύτες πρέπει να έχουν μεγάλες τιμές διηλεκτρικής σταθεράς. Επίσης ενδιαφέρουν οι θερμοκρασίες τήξης και βρασμού των διαλυτών, που θέτουν όρια στη θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας των στοιχείων, η πυκνότητα και το ιξώδες, που βοηθούν στην αγωγιμότητα, και η χημική συμβατότητα με τα θετικά ηλεκτρόδια.

Η σχετικά χαμηλή αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών με οργανικούς διαλύτες περιορίζει την παρεχόμενη ισχύ των στοιχείων λιθίου, τα οποία παρουσιάζονται σε συστήματα με μεγάλη ειδική ενέργεια αλλά σχετικά χαμηλή ισχύ. Από την άλλη μεριά όμως οι χαμηλές θερμοκρασίες πήξης των διαλυμάτων αυτών επιτρέπουν τη λειτουργία τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τα στοιχεία που χρησιμοποιούν υδατικούς ηλεκτρολύτες.

Μεταξύ των διαφόρων οργανικών διαλυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι διάφοροι γραμμικοί και κυκλικοί εστέρες και γραμμικοί και κυκλικοί αιθέρες, όπως το ανθρακικό πολυπροπυλένιο, το διμεθοξυαιθάνιο, η διμεθυλφορμαμίδη και το ακετονιτρίλιο. Επίσης έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί πολλά άλατα του λιθίου, όπως τα  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$  και  $\text{Li}[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$ .

Στα στοιχεία λιθίου/στερεού ηλεκτρολύτη/ωδίου χρησιμοποιείται στερεό  $\text{LiI}$  σαν ηλεκτρολύτης, του οποίου η ειδική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μερικά  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται από εκφορτίσεις με πολύ μικρά ρεύματα (μερικές δεκάδες  $\mu\text{A}$ ) για πολύ μεγάλης διάρκειας περιόδους (χρόνια).

Η επιλογή υλικών για καθοδικά ηλεκτρόδια είναι επίσης αρκετά ευρεία και έχει

μελετηθεί ένας μεγάλος αριθμός υλικών, όπως οξειδία, σουλφίδια, σεληνίδια, οξυσουλφίδια, οξυχλωρίδια και μερικές άλλες ουσίες, όπως φθοριωμένος γραφίτης (CF<sub>x</sub>) και θείο.

Οι πρωτεύοντες συσσωρευτές λιθίου παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών, όπως:

- **Υψηλή τάση:** έχουν τάσεις έως περίπου 4 V, ανάλογα με το υλικό της καθόδου, πολύ μεγαλύτερη από 1,5 V των περισσότερων συμβατικών συσσωρευτών.
- **Οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης:** πολλά από τα στοιχεία λιθίου παρουσιάζουν σταθερή τάση και αντίσταση κατά το μεγαλύτερο μέρος της εκφόρτισής τους.
- **Εξαιρετικά μεγάλη διάρκεια ζωής κατά την αποθήκευση:** μπορεί να αποθηκεύονται για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της σταθερότητας του παθητικού στρώματος που σχηματίζεται στην επιφάνεια των ανόδων λιθίου.
- **Λειτουργία σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών:** πολλοί συσσωρευτές λιθίου μπορεί να λειτουργούν σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, από - 40 °C έως 70 °C, ενώ ορισμένοι είναι ικανοί να λειτουργούν και πέραν των ορίων αυτών ακόμα και στους -80°C ή στους 150 °C.
- **Υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα:** η ενεργειακή απόδοση ενός συσσωρευτή λιθίου (πάνω από 200 Wh / kg και 400 Wh / L) είναι από 2 έως 4 φορές καλύτερη από εκείνη των συμβατικών με άνοδο ψευδαργύρου.
- **Καλή πυκνότητα ισχύος:** μερικοί από τους συσσωρευτές λιθίου έχουν σχεδιαστεί με την ικανότητα να παρέχουν την ενέργειά τους με μεγάλα ρεύματα και υψηλά επίπεδα ισχύος.

### **Κατηγοριοποίηση των συσσωρευτών λιθίου**

Ο όρος “μπαταρίες/συσσωρευτές λιθίου” περιλαμβάνει συστήματα με πολλούς διαφορετικούς συνδυασμούς λιθίου, ηλεκτρολυτών και καθοδικών ηλεκτροδίων. Μια πρώτη κατηγοριοποίηση των συσσωρευτών αυτών γίνεται με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Άλλη κατηγοριοποίηση αφορά τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά τους και έχουμε πρισματικούς, κυλινδρικούς, τύπου νομίσματος ή λεπτού φιλμ. Τέλος με βάση τα λειτουργικά τους χαρακτηριστικά διακρίνονται σε υψηλού ρεύματος και χαμηλού ρεύματος στοιχεία και σε εφεδρικά στοιχεία που παραμένουν αδρανή και ενεργοποιούνται πριν τη χρήση τους.

Τα στοιχεία λιθίου κατηγοριοποιούνται επίσης ανάλογα με την ισχύ τους σε:

- i) **μέσης έως υψηλής ισχύος στοιχεία**, που χρησιμοποιούν διαλυτές καθόδους, υγρές ή αέριες, οι οποίες παίζουν ταυτόχρονα και τον ρόλο του ηλεκτρολύτη,
- ii) **χαμηλής ισχύος στοιχεία**, στα οποία οι κάθοδοι είναι στερεές ενεργές ουσίες και οι ηλεκτρολύτες βασίζονται σε απρωτικά διαλύματα και
- iii) **πολύ χαμηλής ισχύος**, στα οποία χρησιμοποιείται στερεός ανόργανος ηλεκτρολύτης.

Η κατηγοριοποίηση αυτή, με παραδείγματα συνδυασμών υλικών που χρησιμοποιούνται και τα κύρια χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6.

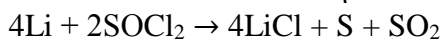
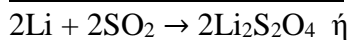
**Πίνακας 3.6.** Κατηγοριοποίηση πρωτευόντων συσσωρευτών λιθίου [2].

<b>i) Διαλυτής καθόδου (υγρής ή αέριας) - Μέσης έως υψηλής ισχύος (W)</b>				
<b>Τυπικός Ηλεκτρολύτης</b>	<b>Κάθοδοι</b>	<b>Ονομαστική τιμή τάσης (V)</b>	<b>Χωρητικότητα (Ah)</b>	<b>Κύρια χαρακτηριστικά</b>
Διάλυμα με οργανικό ή ανόργανο διαλύτη	SO <sub>2</sub>	3,0	0,5-10.000	Μεγάλη ενέργεια εξόδου, μεγάλη ισχύς εξόδου, ικανοποιητική λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες, μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης
	SOCl <sub>2</sub>	3,6		
	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,9		
<b>ii) Στερεής καθόδου - Χαμηλής έως μέσης ισχύος (mW-W)</b>				
<b>Τυπικός Ηλεκτρολύτης</b>	<b>Κάθοδοι</b>	<b>Ονομαστική τιμή τάσης (V)</b>	<b>Χωρητικότητα (Ah)</b>	<b>Κύρια χαρακτηριστικά</b>
Διάλυμα με οργανικό διαλύτη	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,3	0,03-33	Μεγάλη ενέργεια εξόδου για μεσαίας ισχύος απαιτήσεις, όχι υπό πίεση κελιά
	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	3,1		
	MnO <sub>2</sub>	3,0		
	(CF) <sub>n</sub>	2,6		
	CuS	1,7		
	FeS <sub>2</sub>	1,5		
	FeS	1,5		
	CuO	1,5		
<b>iii) Στερεού ηλεκτρολύτη - Πολύ χαμηλής ισχύος (μW)</b>				
<b>Τυπικός Ηλεκτρολύτης</b>	<b>Κάθοδοι</b>	<b>Ονομαστική τιμή τάσης (V)</b>	<b>Χωρητικότητα (Ah)</b>	<b>Κύρια χαρακτηριστικά</b>
Στερεός ηλεκτρολύτης	I <sub>2</sub>	2,8	0,003-0,5	Εξαιρετική διάρκεια αποθήκευσης, όχι κίνδυνοι διαρροών, μακράς διάρκειας εκφορτίσεις με μικρά ρεύματα (μΑ)
	PbI <sub>2</sub>	1,9		
	PbS	1,9		
	Pb	1,9		

### Γενικά χαρακτηριστικά στοιχείων λιθίου διαλυτής καθόδου

(-) Li /διάλυμα άλατος λιθίου σε οργανικό ή ανόργανο διαλύτη/ SO<sub>2</sub> ή SOCl<sub>2</sub> (+)

#### Αντιδράσεις εκφόρτισης

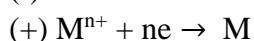
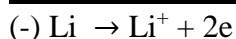


- Τα στοιχεία διαλυτής καθόδου χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια υλικά καθόδου, όπως το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) ή το θειονυλοχλωρίδιο (SOCl<sub>2</sub>), που διαλύονται στον ηλεκτρολύτη ή αποτελούν τον διαλύτη του ηλεκτρολύτη. Η λειτουργία τους εξαρτάται από τον σχηματισμό ενός παθητικού στρώματος επί του λιθίου της ανόδου, που προκύπτει από αντίδραση μεταξύ του λιθίου και του υλικού της καθόδου. Το στρώμα αυτό εμποδίζει την περαιτέρω χημική αντίδραση (αυτοεκφόρτιση) μεταξύ ανόδου και καθόδου ή την περιορίζει σε ένα πολύ μικρό ποσοστό.
- Έχουν πολύ μεγαλύτερες τιμές ονομαστικής τάσης από τα συμβατικά πρωτεύοντα συστήματα, της τάξης των 3-4 V.
- Κατασκευάζονται σε πολλά διαφορετικά σχήματα και με ένα πολύ ευρύ φάσμα χωρητικότητας. Γενικά κατασκευάζονται σε κυλινδρικό σχήμα για μικρότερα μεγέθη, μέχρι περίπου 35 Ah, και με διαφορετικούς τρόπους κατασκευής ανάλογα με τους επιθυμητούς ρυθμούς εκφόρτισης. Πρισματικά δοχεία με επίπεδες παράλληλες πλάκες, χρησιμοποιούνται γενικά για τα μεγαλύτερα σε μέγεθος κελιά μέχρι 10.000 Ah. Επιπλέον έχουν σχεδιαστεί κελιά επίπεδου σχήματος.
- Χρησιμοποιούνται για χαμηλούς μέχρι και υψηλούς ρυθμούς εκφόρτισης. Για τους μεγάλους ρυθμούς εκφόρτισης χρησιμοποιούνται μεγάλες επιφάνειες ηλεκτροδίων, που επιτρέπουν πολύ μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα και παροχή των μεγαλύτερων πυκνοτήτων ρεύματος από όλα τα ενεργά πρωτεύοντα ηλεκτροχημικά συστήματα.
- Παρουσιάζουν ένα πολύ μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας από -80 έως και 70 °C και λειτουργούν καλά και σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες.
- Έχουν μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης (5-20 χρόνια).

### Γενικά χαρακτηριστικά στοιχείων λιθίου στερεής καθόδου

(-) Li / διάλυμα αλάτων λιθίου σε οργανικό διαλύτη / οξειδία ή σουλφίδια μετάλλων ή (CF)<sub>n</sub> ή χρωμικό άλας αργύρου (+)

#### Αντιδράσεις εκφόρτισης



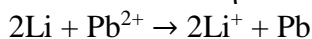
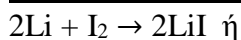
- Ο τύπος αυτός συσσωρευτή λιθίου χρησιμοποιεί στερεά υλικά στην κάθοδο αντί διαλυτών αέριων ή υγρών. Έτσι τα κελιά αυτά έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτείται να βρίσκονται υπό πίεση ή να στεγανοποιούνται με ερμητικό σφράγισμα, όμως από την άλλη πλευρά δεν έχουν τις δυνατότητες του υψηλού ρυθμού εκφόρτισης που έχουν τα συστήματα διαλυτής καθόδου.

- Έχουν σχεδιαστεί, γενικά, για εφαρμογές χαμηλού ή μεσαίου ρυθμού εκφόρτισης, όπως σε εφεδρικές μνήμες, σε συσκευές ασφαλείας, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, φωτογραφικό εξοπλισμό, ρολόγια και αριθμομηχανές. Στοιχεία τύπου κουμπιού, επίπεδα, και κυλινδρικά διατίθενται για χαμηλού και μέτριου ρυθμού εκφορτίσεις. σε χαμηλό βαθμό εκφόρτισης.
- Χρησιμοποιούνται πολλά διαφορετικά υλικά σαν ενεργά υλικά καθόδων, που επηρεάζουν και την ονομαστική τιμή της τάσης, η οποία κυμαίνεται από 1,5 – 3,3 V.
- Η εκφόρτιση των κελιών στερεής καθόδου δεν είναι τόσο σταθερή, όπως αυτή των κελιών διαλυτής καθόδου, αλλά για χαμηλότερους ρυθμούς εκφόρτισης και θερμοκρασία περιβάλλοντος, η χωρητικότητα τους και η πυκνότητα ενέργειας μπορεί να είναι υψηλότερη από εκείνη των κελιών λιθίου / διοξειδίου του θείου.
- Έχουν καλή διάρκεια αποθήκευσης (5-8 χρόνια).

### **Γενικά χαρακτηριστικά στοιχείων λιθίου στερεού ηλεκτρολύτη**

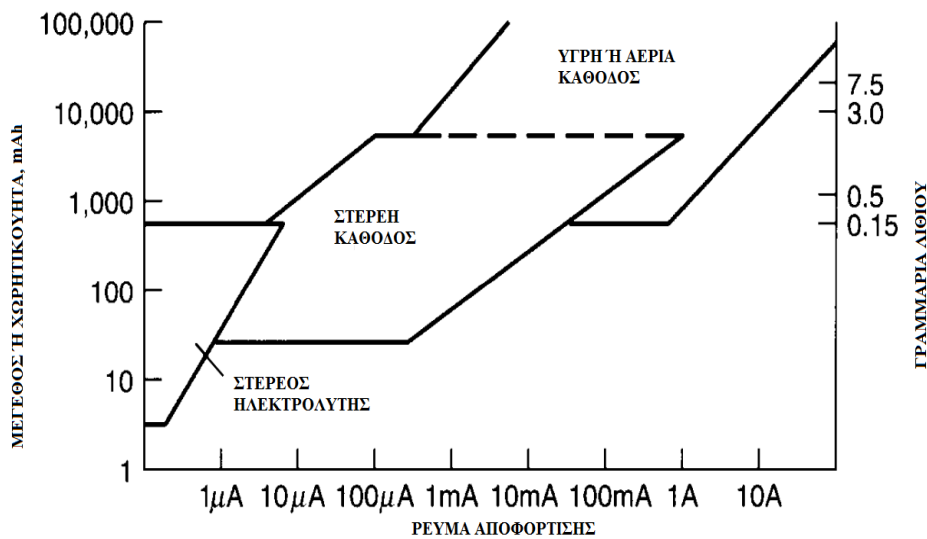
(-) Li / στερεός ηλεκτρολύτης / I<sub>2</sub> ή PbI<sub>2</sub> ή PbS (+)

#### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**



- Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης που ξεπερνά τα 20 έτη.
- Οι ονομαστικές τιμές τάσης τους είναι 2,8 V για τα στοιχεία ιωδίου και 1,9 V για στοιχεία με καθόδους μόλυβδο ή σουλφίδια και ιωδίδια του μολύβδου.
- Χαρακτηρίζονται από μικρά ρεύματα εκφόρτισης της τάξης των μικροαμπέρ και γενικά μικρούς ρυθμούς εκφόρτισης. Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως η εφεδρική μνήμη, βηματοδότες και άλλων παρόμοιο εξοπλισμό όπου οι απαιτήσεις σε ρεύματα είναι χαμηλές, αλλά η μεγάλη διάρκεια ζωής κρίσιμη.

Στο παρακάτω σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η τάξη μεγέθους της χωρητικότητας των τριών παραπάνω κατηγοριών συσσωρευτών λιθίου (μέχρι και 30 Ah) ως προς το τυπικό ρεύμα εκφόρτισής τους. Επίσης παρουσιάζεται το κατά προσέγγιση βάρος του λιθίου που χρησιμοποιείται στα κελιά αυτά.



**Σχήμα 3.5 :** Κατηγοριοποίηση των πρωτευόντων συσσωρευτών λιθίου [2].

### 3.1.8 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Στους περισσότερους γνωστούς συσσωρευτές ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι σε υγρή κατάσταση. Ωστόσο, η διαθεσιμότητα στερεών υλικών, που μπορεί να κατασκευάζονται σε ηλεκτρονικά μονωτικά στοιχεία, με σχετικά χαμηλή συνολική ιοντική αντίσταση, έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη συσσωρευτών στερεών ηλεκτρολυτών. Μερικά από αυτά τα είδη συσσωρευτών έχουν χρησιμοποιηθεί για βηματοδότες καρδιάς, για διατήρηση της μνήμης υπολογιστών καθώς και για άλλες εφαρμογές χαμηλής ισχύος που απαιτούν μεγάλη διάρκεια ζωής και λειτουργίας.

Οι εμπορικά διαθέσιμοι συσσωρευτές στερεών ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούν κυρίως ανόδους από λίθιο, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων του, τα οποία αναφέρθηκαν και παραπάνω στους συσσωρευτές λιθίου, ενώ υπάρχουν και κατάλληλοι αγωγοί ιόντων λιθίου για χρήση σαν στερεοί ηλεκτρολύτες. Στον Πίνακα 3.7 παρουσιάζονται συγκριτικά οι θεωρητικές τιμές ισοδύναμης μάζας, ισοδύναμου όγκου, τάσης, χωρητικότητας ανά μονάδα όγκου και ενεργειακής πυκνότητας για διάφορα μεταλλικά υλικά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν άνοδοι σε συστήματα συσσωρευτών στερεών ηλεκτρολυτών, στα οποία σχηματίζονται κατά την εκφόρτιση ιωδιούχες ενώσεις των μετάλλων. Μεταξύ των αλκαλιμετάλλων, ο μικρός ισοδύναμος όγκος του λιθίου αντισταθμίζει, στις υπολογιζόμενες τιμές ενεργειακής πυκνότητας, τις ελαφρώς υψηλότερες τάσεις που παρατηρούνται για τα βαρύτερα μέλη της ομάδας. Επίσης η υψηλή τάση του λιθίου αντισταθμίζει το πλεονέκτημα της χωρητικότητας των πολυσθενών μετάλλων. Όπως παρατηρείται μόνο συσσωρευτές Ca, Sr ή Ba / I<sub>2</sub> έχουν θεωρητικές τιμές ειδικής ενέργειας που προσεγγίζουν αυτήν του λιθίου. Επιπλέον, δεν είναι γνωστοί σήμερα αγωγάμοι στερεοί ηλεκτρολύτες για τα πολυσθενή μέταλλα του Πίνακα 3.7. Επομένως στην παρούσα φάση το λίθιο φαίνεται να είναι η καλύτερη επιλογή σαν ανοδικό υλικό.

**Πίνακας 3.7 :** Θεωρητικές τιμές πυκνότητας χωρητικότητας και ενέργειας σε συστήματα συσσωρευτών μετάλλου/I<sub>2</sub> [3].

Μέταλλο ανόδου	Ισοδύναμο βάρος ανόδου, (g-eq)	Ισοδύναμος όγκος ανόδου, (cm <sup>3</sup> -eq)	Κανονικό δυναμικό κελιού E <sup>0</sup> (V)	Πυκνότητα χωρητικότητας κελιού, (Ah/cm <sup>3</sup> )	Ενεργειακή πυκνότητα κελιού, (Wh/cm <sup>3</sup> )
<b>Μονοσθενή μέταλλα</b>					
Li	6,9	13	2,8	0,69	1,9
Na	23	23,7	3,0	0,54	1,6
K	39,1	44,9	3,4	0,38	1,3
Rb	85,5	55,9	3,4	0,33	1,1
Cs	132,9	71,1	3,5	0,28	1,0
Cu	63,5	7,1	0,7	0,82	0,59
Ag	107,9	10,3	0,7	0,75	0,51
Tl	204,4	17,2	1,3	0,63	0,81
<b>Πολυσθενή μέταλλα</b>					
Be	4,5	2,4	1,1	0,96	1,1
Mg	12,2	7,0	1,9	0,82	1,5
Ca	20,0	13,0	2,8	0,69	1,9
Sr	43,8	16,9	2,9	0,63	1,9
Ba	68,7	19,6	3,1	0,59	1,9
Zn	32,7	4,6	1,1	0,93	1,0
Cd	56,2	6,5	1,1	0,89	1,0
Al	9,0	3,3	1,0	0,83	0,9

### **Γενικά χαρακτηριστικά συσσωρευτών στερεού ηλεκτρολύτη**

- Εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα και μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας μέχρι και 200°C.
- Έχουν την ικανότητα να λειτουργούν σε ένα μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών (θερμοκρασία, πίεση) και δεν είναι ευαίσθητες σε κραδασμούς και δονήσεις.
- Έχουν χαμηλούς ρυθμούς αυτοεκφόρτισης και επομένως μεγάλη διάρκεια ζωής (από 5 έως 10 χρόνια ή μεγαλύτερη).
- Έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, από 300 έως 700 Wh/L.
- Έχουν σχετικά χαμηλή απόδοση ισχύος, της τάξης των μW, και αποδίδουν μικρά ρεύματα εκφόρτισης (μΑ), λόγω της υψηλής σύνθετης αντίστασης των



- περισσότερων στερεών ηλεκτρολυτών σε κανονικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος.
- Παρουσιάζουν μειωμένη ηλεκτροδιακή απόδοση σε υψηλούς ρυθμούς εκφόρτισης.
  - Παρουσιάζουν προβλήματα κατά τη λειτουργία τους που οφείλονται σε μηχανικές καταπονήσεις από μεταβολές του όγκου των ηλεκτροδίων κατά την εξέλιξη των αντιδράσεων εκφόρτισης. Τα προβλήματα αυτά έχουν περιοριστεί στους συσσωρευτές λιθίου/ιωδίου με χρήση στη κάθοδο μίγματος στερεού ιωδίου με πολυμερές πολυ-2-βινυλοπυριδίνης (P2VP), που προσδίδει πλαστικότητα και ικανότητα προσαρμογής στις μεταβολές του όγκου κατά την εκφόρτιση.

### **3.1.9 ΕΦΕΔΡΙΚΟΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ (reserve batteries)**

Οι εφεδρικοί συσσωρευτές είναι πρωτεύοντες συσσωρευτές, οι οποίοι δεν είναι ενεργοί όταν δεν χρησιμοποιούνται, γιατί ένα από τα βασικά λειτουργικά τους υλικά είτε δεν έχει τοποθετηθεί εξ αρχής μέσα στο σύστημα κατά την κατασκευή του είτε βρίσκεται σε μη ενεργή μορφή είτε δεν είναι σε επαφή με τα υπόλοιπα υλικά. Με τον τρόπο αυτό μηδενίζεται η πιθανότητα πραγματοποίησης απευθείας αντιδράσεων μεταξύ των ενεργών υλικών και επομένως η αυτοεκφόρτιση των συστημάτων. Η ενεργοποίησή τους γίνεται λίγο πριν τη χρήση τους με διάφορους τρόπους. Οι συσσωρευτές αυτοί αναπτύχθηκαν από το 1920 και χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο. Οι λόγοι της ανάπτυξής τους οφείλονται στα παρακάτω πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν:

- Όσο δεν ενεργοποιούνται δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις αυτοεκφόρτισης και έτσι παρουσιάζουν απεριόριστη διάρκεια ζωής κατά την αποθήκευση.
- Προσφέρουν ελευθερία επιλογής ηλεκτροχημικών συστημάτων για την κατασκευή τους, που επιτρέπει τη χρήση ακόμα και πολύ δραστικών υλικών, γεγονός που οδηγεί σε υψηλούς ρυθμούς εκφόρτισης και μεγάλες αποδόσεις ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες (η χρήση του μαγνησίου είναι ένα τέτοιο παράδειγμα). Η μείωση του χρόνου επαφής πολύ δραστικών υλικών με άλλα στοιχεία του συστήματος περιορίζει τα προβλήματα διάβρωσης και καταστροφής τους.
- Παρουσιάζουν μεγάλη αξιοπιστία και καλή λειτουργία.
- Υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης ποικιλίας σχεδιαστικών επιλογών ακόμα και μη συμβατικών.

Οι συσσωρευτές αυτοί έχουν σχεδιαστεί κυρίως με στόχο την αξιοπιστία των συστημάτων. Μπορεί να αποδίδουν μόνο ένα ποσοστό της αναμενόμενης ενέργειας από την ποσότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται, αλλά αποδίδουν το απαιτούμενο φορτίο, χωρίς πιθανότητα αστοχιών σε περιπτώσεις ανάγκης, όπως σε συστήματα επικοινωνιών, σε μεσοωκεάνια συστήματα ή σε διαστημικές εφαρμογές.

Η ενεργοποίηση των συστημάτων αυτών μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, ανάλογα με το ηλεκτροχημικό σύστημα στο οποίο στηρίζεται η λειτουργία τους, και έτσι κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- Συσσωρευτές που ενεργοποιούνται με υγρά
- Συσσωρευτές που ενεργοποιούνται με αέρια
- Συσσωρευτές που ενεργοποιούνται θερμικά

Η ενεργοποίηση μπορεί να είναι χειροκίνητη ή αυτόματη και η διαδικασία μπορεί να είναι πολύ απλή, όπως με προσθήκη του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μέσα στο στοιχείο ή με εμβάπτιση του στοιχείου σε έναν υγρό ηλεκτρολύτη, όπως στην περίπτωση συσσωρευτών που ενεργοποιούνται με εμβάπτιση σε θαλασσινό νερό. Μπορεί όμως να είναι και πιο πολύπλοκη, με ενσωμάτωση για παράδειγμα ενός συστήματος για την τροφοδοσία του ηλεκτρολύτη από εξωτερική δεξαμενή. Στην αυτόματη ενεργοποίηση χρησιμοποιούνται είτε μηχανικά είτε ηλεκτρικά συστήματα είτε αξιοποιούνται μηχανικές δυνάμεις που αναπτύσσονται στα συστήματα στα οποία χρησιμοποιούνται. Για παράδειγμα στο διάστημα, η γραμμική επιτάχυνση ενός διαστημικού οχήματος μπορεί να προσφέρει ενέργεια για τη θραύση μιας στεγανής αμπούλας η οποία είναι γεμάτη με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Επίσης το προωθητικό αέριο ενός πυραύλου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια πιο γρήγορη άντληση του ηλεκτρολύτη και ενεργοποίηση. Η αυτόματη ενεργοποίηση με αυτοματοποιημένα συστήματα, που κατευθύνονται από μακριά, απαιτεί ενσωμάτωση διατάξεων στο σύστημα που αυξάνουν το βάρος του και μειώνουν την ειδική ενέργειά του.

Η χρήση των εφεδρικών συσσωρευτών έχει περιοριστεί πολύ σήμερα, αφού, με βελτιώσεις στην τεχνολογία και τον σχεδιασμό άλλων τύπων συσσωρευτών, έχουν περιοριστεί σημαντικά οι ρυθμοί αυτοεκφόρτισής τους και η διάβρωση των κατασκευαστικών τους υλικών. Έτσι χρησιμοποιούνται σε ειδικές εφαρμογές, όπως πυραύλους και οπλικά συστήματα, όπου τροφοδοτούν με υψηλή ισχύ για ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα μετά την ενεργοποίησή τους.

### **Εφεδρικοί συσσωρευτές που ενεργοποιούνται με υγρά**

Η κατηγορία εφεδρικών συσσωρευτών που ενεργοποιούνται με προσθήκη υγρών, περιλαμβάνει συστήματα που ενεργοποιούνται με προσθήκη νερού, το οποίο αποτελεί τον διαλύτη του ηλεκτρολύτη που βρίσκεται ήδη σε στερεή κατάσταση μέσα στο κελί, ή με προσθήκη διαλυμάτων όξινων ή αλκαλικών ηλεκτρολυτών.

#### ***Συσσωρευτές ενεργοποιούμενοι με προσθήκη νερού***

Υπάρχουν δύο κυρίως συστήματα που ενεργοποιούνται με προσθήκη νερού και χρησιμοποιούνται στη μετεωρολογία και σε θαλάσσιες εφαρμογές (οπλικά συστήματα - τορπίλες, συστήματα διάσωσης, φώτα ανάγκης, σηματοδότες στη θάλασσα). Αυτά είναι στοιχεία μαγνησίου-χλωριούχου αργύρου (Mg-AgCl) και μαγνησίου-χλωριούχου ή ιωδιούχου μονοσθενούς χαλκού (Mg-CuCl ή Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>). Ο ηλεκτρολύτης είναι το θαλασσινό νερό. Οι ανοδικές αντιδράσεις σε αυτά είναι η αντίδραση οξείδωσης του Mg και οι καθοδικές αντιδράσεις είναι οι αντιδράσεις αναγωγής των ιόντων αργύρου και χαλκού αντίστοιχα.

Η τάση ανοικτού κυκλώματος του πρώτου συστήματος είναι 1,6 V. Η εσωτερική του αντίσταση μειώνεται κατά την εκφόρτιση ενώ η απόδοσή του είναι πολύ καλή, ακόμα

και στους  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Τα υλικά των διαχωριστών που χρησιμοποιούνται πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά, σε σχέση με την αντίσταση και τη σταθερότητα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Το δεύτερο σύστημα έχει τάση ανοικτού κυκλώματος μόνο  $1\text{ V}$ , είναι λιγότερο σταθερό αλλά σχετικά φθηνότερο. Το στοιχείο αυτό πρέπει να φυλάσσεται προσεκτικά σφραγισμένο, αφού η είσοδος υγρασίας οδηγεί σε οξείδωση του χλωριούχου μονοσθενούς χαλκού.

Η ενεργός ζωή των στοιχείων αυτών είναι μόνο μερικές ώρες, ενώ παράπλευρες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μειώνουν την απόδοσή τους. Για παράδειγμα, η αντίδραση του μαγνησίου των ανοδικών ηλεκτροδίων με το νερό δίνει υδροξείδιο του μαγνησίου και αέριο υδρογόνο. Το υδροξείδιο του μαγνησίου γεμίζει τον χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων, ο οποίος γίνεται ελλειματικός σε ηλεκτρολύτη και έτσι παρεμποδίζεται η ιοντική ροή, με αποτέλεσμα την πρόωρη αστοχία του κελιού και του συσσωρευτή. Από την άλλη μεριά όμως, η θερμότητα των αντιδράσεων αυτών βελτιώνει την απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.

#### ***Συσσωρευτές ενεργοποιούμενοι με προσθήκη όξινων ηλεκτρολυτών***

Οι συσσωρευτές αυτοί χρησιμοποιούν κυρίως κάδμιο ή μόλυβδο σαν ανόδους, διοξείδιο του μολύβδου σαν κάθοδο και έναν όξινο ηλεκτρολύτη. Έχουν μικρό κόστος και μπορεί να ενεργοποιηθούν μέσα σε ένα δευτερόλεπτο από τη στιγμή της προσθήκης του ηλεκτρολύτη. Λειτουργούν καλά σε εκφορτίσεις με μεγάλους ρυθμούς και κάτω από συνθήκες μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας και είναι δυνατόν να σχεδιαστούν σε πολύ μικρά μεγέθη καθώς και σε συστοιχίες πολλών κελιών. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος στοιχείου μολύβδου, με ηλεκτρολύτη θειικό και υπερχλωρικό οξύ, κυμαίνεται από  $1,3 - 1,9\text{ V}$ , ανάλογα με τη συγκέντρωση του οξέος.

#### ***Συσσωρευτές ενεργοποιούμενοι με προσθήκη αλκαλικών ηλεκτρολυτών***

Το σύστημα που χρησιμοποιείται κυρίως είναι το αλκαλικό σύστημα ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου ( $\text{Zn-Ag}_2\text{O}$ ), με ηλεκτρολύτη διάλυμα υδροξειδίου του καλίου ( $\text{KOH}$ ), το οποίο παρουσιάστηκε και παραπάνω και είναι δυνατόν να κατασκευαστεί και σαν εφεδρικό ενεργοποιούμενο σύστημα ώστε να περιορίζεται η αυτοεκφόρτισή του όσο δεν χρησιμοποιείται. Μπορεί επίσης σαν άνοδος να χρησιμοποιηθεί το κάδμιο, αλλά προτιμάται ο ψευδάργυρος για πιο γρήγορες εκφορτίσεις. Ο σχεδιασμός του συστήματος ρυθμίζεται ανάλογα με τις απαιτήσεις, για μεγάλους ρυθμούς εκφόρτισης και μεγάλες ενεργειακές πυκνότητες. Βασικά πλεονεκτήματά του είναι ο πολύ μικρός χρόνος ενεργοποίησης (κλάσμα του δευτερολέπτου μέχρι λίγα δευτερόλεπτα), η λειτουργία του σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, οι περιορισμένες δευτερεύουσες αντιδράσεις και η μεγάλη αξιοπιστία του. Η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι  $1,9\text{ V}$  και η τάση λειτουργίας του μπορεί να είναι μέχρι  $1,3\text{ V}$ .

### **Εφεδρικοί συσσωρευτές που ενεργοποιούνται με αέρια**

Οι συσσωρευτές αυτοί έχουν μελετηθεί αλλά ποτέ δεν έφθασαν σε σημαντικό επίπεδο παραγωγής και η ανάπτυξή τους σταμάτησε. Ενεργοποιούνται με εισαγωγή κάποιου αερίου, το οποίο αντιδρά με κάποιο αλάτι που υπάρχει ήδη μέσα στο σύστημα ώστε να σχηματίσει τον ηλεκτρολύτη. Συνήθως προστίθεται αέρια αμμωνία, η οποία αντιδρά με θειοκυανιούχα άλατα του λιθίου, καλίου ή αμμωνίου και σχηματίζει αμμωνιακά άλατα που αποτελούν τον ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτρολύτες αυτοί έχουν καλή αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σαν άνοδοι χρησιμοποιούνται μαγνήσιο, ψευδάργυρος ή μόλυβδος και σαν κάθοδοι διοξείδιο του μολύβδου, θεικός άργυρος ή κάποιο σουλφίδιο μετάλλου. Ο τάση ανοικτού κυκλώματος κυμαίνεται από 1,5 V έως 2,5 V ανάλογα με το ηλεκτροχημικό σύστημα.

### **Εφεδρικοί συσσωρευτές που ενεργοποιούνται θερμικά**

Στα συστήματα αυτά όλα τα υλικά τοποθετούνται εξ αρχής μέσα στο στοιχείο, αλλά για την ενεργοποίησή τους απαιτείται θέρμανση κατά την οποία τήκεται ο στερεός ηλεκτρολύτης και αποκτά αγωγιμότητα. Επομένως απαιτείται η ενσωμάτωση συστήματος θέρμανσης. Μια ενδιαφέρουσα τεχνική θέρμανσης είναι με χρήση συνδυασμού μεταλλικού ζirkονίου και χρωμικού βάρου, τα οποία είναι ερμητικά σφραγισμένα και αναφλέγονται με κρούση ή με φωτιά.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι άνοδοι από φύλλα ασβεστίου ή μαγνησίου, ηλεκτρολύτης ευθηκτικού μίγματος αλάτων χλωριούχου λιθίου και καλίου και κάθοδος μίγμα χρωμικών αλάτων και σουλφιδίων βαρέων μετάλλων ή οξειδίων σιδήρου, βολφραμίου ή βαναδίου. Οποιαδήποτε θερμικά σταθερή χημική ουσία, η οποία μπορεί να αναχθεί στις θερμοκρασίες λειτουργίας, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σαν κάθοδος. Η τάση ανοικτού κυκλώματος μπορεί να κυμαίνεται από 1V έως 3V.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα στοιχεία αυτά είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής σε ανενεργή κατάσταση, το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας από -60 έως 600°C, η πολύ γρήγορη ενεργοποίηση και οι πολύ μεγάλοι ρυθμοί εκφόρτισης σε σχέση με άλλα συστήματα. Προβλήματα είναι η πολύ μικρή διάρκεια ζωής μετά την ενεργοποίηση, της τάξης των μερικών δεκάδων λεπτών και η μικρή απόδοση ενέργειας, από 1W μέχρι 10kW.

### **3.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΠΡΩΤΕΥΟΝΤΩΝ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ**

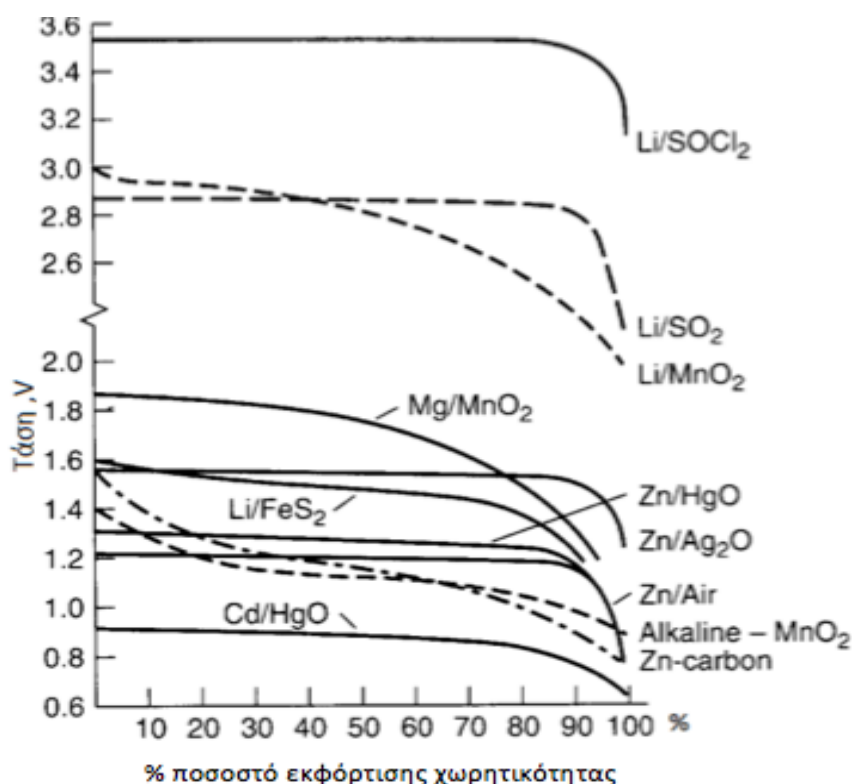
Στη συνέχεια παρουσιάζονται συγκριτικά ορισμένα χαρακτηριστικά στοιχεία λειτουργίας και απόδοσης για τους κυριότερους τύπους πρωτευόντων συσσωρευτών. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα στοιχεία που παρουσιάζονται είναι γενικευμένα για κάθε σύστημα και αντιστοιχούν σε ευνοϊκές συνθήκες εκφόρτισης. Επειδή όμως οι αποδόσεις και τα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών επηρεάζονται από πολλές παραμέτρους, όπως ο σχεδιασμός, το μέγεθος, οι συνθήκες εκφόρτισης, οι τάσεις αποκοπής, ο κατασκευαστής, μπορεί να παρατηρούνται διαφοροποιήσεις κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας. Παρ'όλα αυτά τα στοιχεία που

παρουσιάζονται δίνουν μια συγκριτική εικόνα για τους διάφορους τύπους συσσωρευτών. Πιο ακριβή στοιχεία παρέχονται πολλές φορές για κάθε τύπο συσσωρευτή από τους κατασκευαστές.

### Τάση και εκφόρτιση πρωτεύοντων συσσωρευτών

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες εκφόρτισης των κυριώτερων πρωτεύοντων συσσωρευτών. Όπως φαίνεται αυτοί που έχουν ανόδους από ψευδάργυρο έχουν τάσεις εκφόρτισης που κυμαίνονται από 1,5 έως 0,9 V. Οι συσσωρευτές με ανόδους λιθίου, ανάλογα και με το ενεργό υλικό της καθόδου, έχουν υψηλότερες τιμές τάσης, μερικοί μεγαλύτερες από 3 V και τάση αποκοπής μεγαλύτερη των 2V. Οι συσσωρευτές καδμίου-οξειδίου του υδραργύρου λειτουργούν γενικά σε χαμηλότερα επίπεδα τάσεων, από 0,9 έως 0,6 V.

Οι καμπύλες εκφόρτισης δείχνουν επίσης διαφορετική μεταβολή της τάσης κατά την εκφόρτιση. Οι συμβατικές μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα και οι αλκαλικές ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου παρουσιάζουν επικλινές προφίλ μεταβολής της τάσης. Οι μαγνησίου-διοξειδίου του μαγγανίου και λιθίου-διοξειδίου του μαγγανίου έχουν επίσης επικλινές προφίλ, όμως στα χαμηλότερα ποσοστά εκφόρτισης παρουσιάζουν ένα πιο οριζόντιο προφίλ. Οι περισσότεροι από τους υπόλοιπους τύπους συσσωρευτών παρουσιάζουν ένα σχετικά οριζόντιο προφίλ εκφόρτισης, με την τάση να διατηρείται σταθερή μέχρι μεγάλα ποσοστά εκφόρτισης.



**Σχήμα 3.6 :** Προφίλ τάσης εκφόρτισης συστημάτων πρωτεύοντων συσσωρευτών [3].

### Ειδική ενέργεια και ειδική ισχύς πρωτεύοντων συσσωρευτών

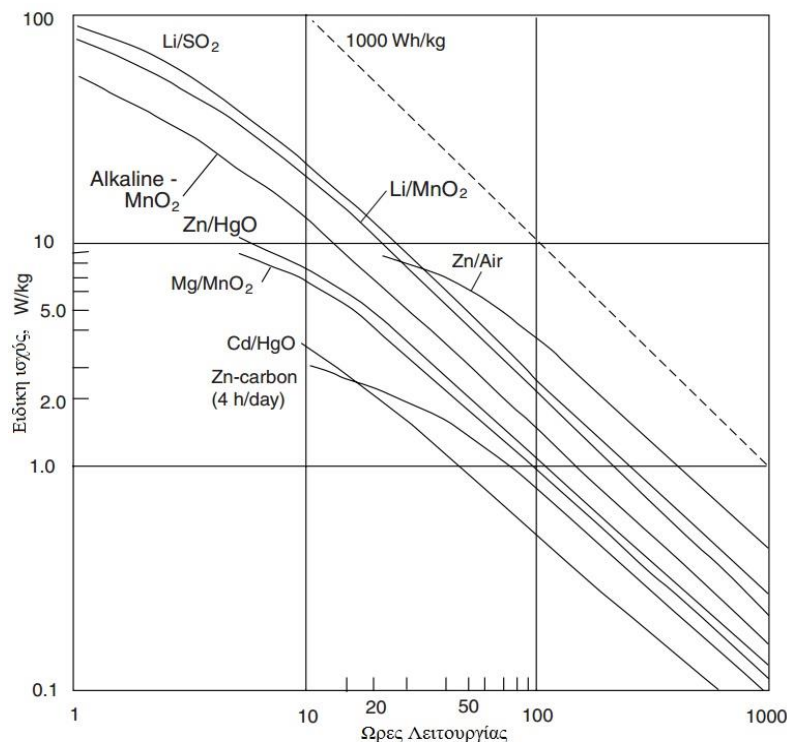
Στο σχήμα 3.7 παρουσιάζεται συγκριτικά η αποδιδόμενη ειδική ισχύς (ανά μονάδα μάζας) από τα διάφορα πρωτεύοντα συστήματα, για διάφορους ρυθμούς εκφόρτισης,

στους 20°C. Στο σχήμα φαίνονται οι ώρες λειτουργίας κάθε συστήματος (κανονικοποιημένο για 1 kg βάρους του συσσωρευτή), για διάφορα επίπεδα αποδιδόμενης ισχύος (ρεύμα εκφόρτισης × μέση τιμή τάσης) έως την τάση αποκοπής κάθε τύπου συσσωρευτή. Η ανά μονάδα μάζας πυκνότητα της αποδιδόμενης ενέργειας μπορεί να προσδιοριστεί από τη σχέση:

$$\text{Ειδική ενέργεια} = \text{ειδική ισχύ} \times \text{ώρες λειτουργίας}$$

$$\text{ή} \quad \text{Wh/kg} = \text{W/kg} \times \text{h} = \frac{A \times V \times h}{\text{kg}}$$

Η ικανότητα του κάθε συστήματος συσσωρευτή να λειτουργεί σε μεγάλα ρεύματα ή μεγάλα επίπεδα ισχύος προσδιορίζεται γραφικά, στην περιοχή των μεγαλύτερων ρυθμών εκφόρτισης, από τη μείωση της κλίσης των γραφικών παραστάσεων του σχήματος 3.6. Η διακεκομμένη γραμμή (1000 Wh/kg) είναι θεωρητική και αντιστοιχεί σε σύστημα στο οποίο η χωρητικότητα και η πυκνότητα ενέργειας παραμένουν σταθερές για όλους τους ρυθμούς εκφόρτισης. Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα των περισσότερων συστημάτων μειώνεται με αύξηση του ρυθμού εκφόρτισης και η κλίση του γραμμικού τμήματος κάθε μιας από τις άλλες γραφικές παραστάσεις, στην περιοχή των μεγάλων ρυθμών εκφόρτισης, είναι μικρότερη από τη θεωρητική γραμμή των 1000 Wh/kg. Επιπλέον, όσο αυξάνεται ο ρυθμός εκφόρτισης, η κλίση πέφτει πιο απότομα. Αυτό συμβαίνει σε μεγαλύτερους ρυθμούς εκφόρτισης για τους τύπους συσσωρευτών που έχουν τις μεγαλύτερες δυνατότητες ισχύος.



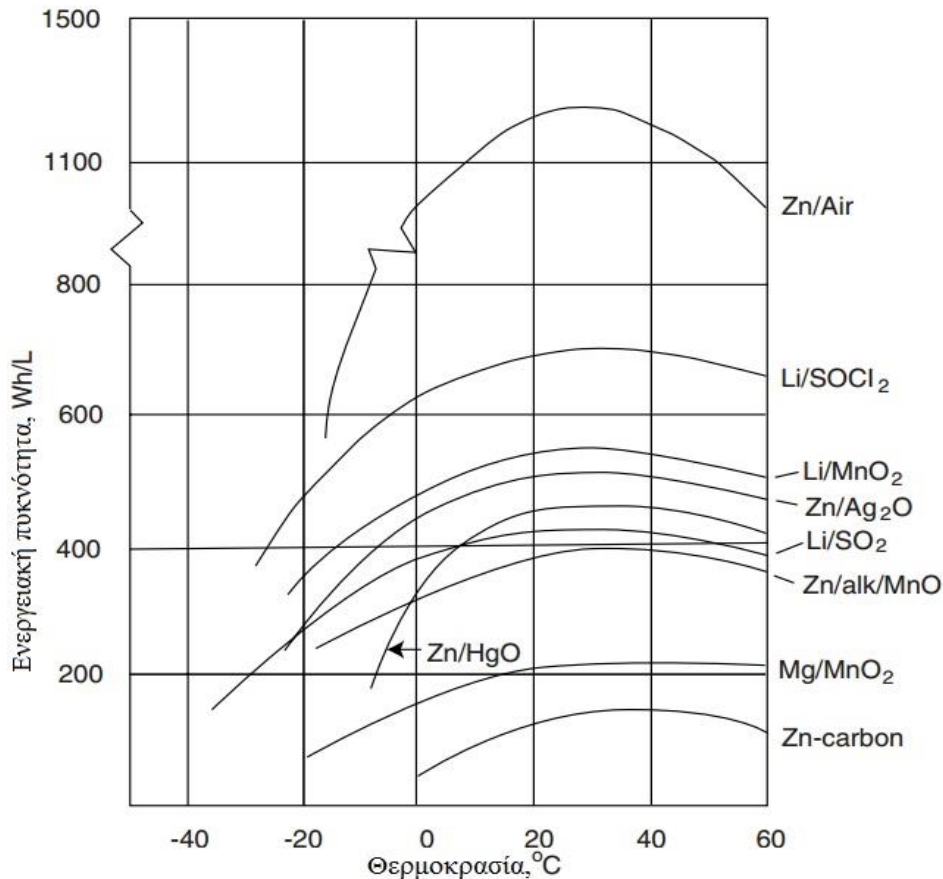
**Σχήμα 3.7:** Σύγκριση της επίδοσης διαφόρων τύπων πρωτεύοντων συσσωρευτών με τον χρόνο λειτουργίας τους [3].

Στο σχήμα 3.7 φαίνεται ότι ο συμβατικός συσσωρευτής ψευδαργύρου-άνθρακα έχει τη χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από όλα τα πρωτεύοντα συστήματα, με εξαίρεση, στους χαμηλούς ρυθμούς εκφόρτισης, όπου ο καδμίου-οξειδίου του υδραργύρου έχει χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, λόγω της μικρότερης τάσης που έχει το συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό στοιχείο. Ο συσσωρευτής ψευδαργύρου-άνθρακα αποδίδει γενικά καλύτερα σε μικρά φορτία εκφόρτισης ενώ η απόδοσή του πέφτει απότομα με την αύξηση του φορτίου εκφόρτισης. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω (§ 3.1.1) διακοπτόμενες εκφορτίσεις παρέχουν μια περίοδο ανάκτησης και βελτιώνουν σημαντικά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος αυτού, σε σύγκριση με μια συνεχή εκφόρτιση ιδιαίτερα με μεγάλα φορτία εκφόρτισης, ενώ ο συσσωρευτής Zn-C βαρέως τύπου με ηλεκτρολύτη χλωριούχο ψευδάργυρο παρουσιάζει αρκετά βελτιωμένα χαρακτηριστικά.

Οι αλκαλικοί συσσωρευτές ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου, ψευδαργύρου-οξειδίου του υδραργύρου και μαγνησίου-διοξειδίου του μαγγανίου έχουν όλοι περίπου την ίδια ειδική ενέργεια και απόδοση στους 20°C. Το σύστημα ψευδαργύρου-αέρα έχει υψηλότερη ειδική ενέργεια σε χαμηλούς ρυθμούς εκφόρτισης, η οποία πέφτει απότομα για μέτρια φορτία, υποδεικνύοντας την χαμηλή ειδική ισχύ του.

Οι συσσωρευτές λιθίου είναι χαρακτηριστικοί για τις υψηλές τους τιμές ειδικής ενέργειας, γεγονός που οφείλεται εν μέρει στις μεγαλύτερες τιμές τάσης των ηλεκτροχημικών κελιών τους. Ο λιθίου-διοξειδίου του θείου και μερικοί από τους υπόλοιπους συσσωρευτές λιθίου χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να παρέχουν μεγάλα φορτία με μεγάλους ρυθμούς εκφόρτισης.

Η πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα όγκου είναι μερικές φορές πιο χρήσιμη παράμετρος από την ειδική ενέργεια ανά μονάδα μάζας, ιδιαίτερα για σύγκριση συσσωρευτών μικρού μεγέθους ή τύπου κουμπιού, όπου το βάρος είναι αμελητέο. Μεγαλύτερης πυκνότητας συσσωρευτές, όπως οι ψευδαργύρου-οξειδίου του υδραργύρου, βελτιώνουν τη σχετική τους θέση έναντι άλλων τύπων συσσωρευτών, όπως οι αλκαλικοί ψευδαργύρου-οξειδίου του μαγγανίου και οι λιθίου-διοξειδίου του θείου, όταν συγκρίνονται σε ογκομετρική βάση, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8.

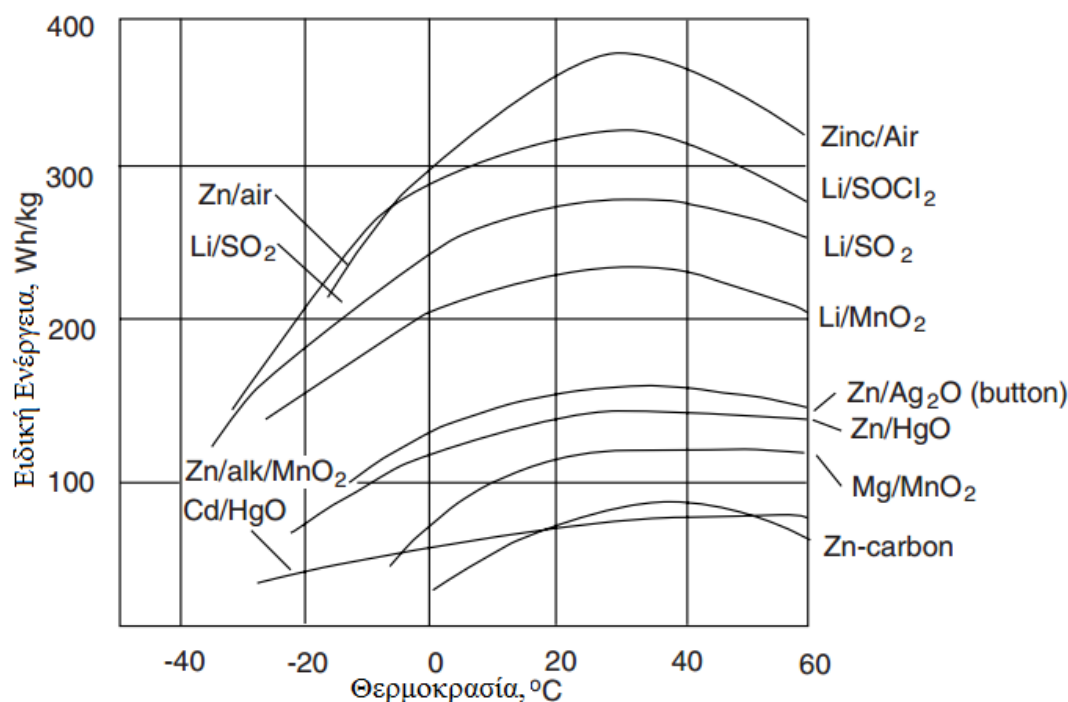


**Σχήμα 3.8:** Ειδική ενέργεια ανά μονάδα όγκου συστημάτων πρωτεύοντων συσσωρευτών [3].

### Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση πρωτεύοντων συσσωρευτών

Η απόδοση των διαφόρων πρωτεύοντων συσσωρευτών σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών απεικονίζεται στο σχήμα 3.8, σε ογκομετρική βάση, και στο σχήμα 3.9, σε σταθμική βάση. Παρατηρούμε ότι τα συστήματα λιθίου-διαλυτής καθόδου (Li/SOCl<sub>2</sub> και Li/SO<sub>2</sub>) παρουσιάζουν την καλύτερη απόδοση σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος, με το σύστημα υψηλής ενέργειας Li/SO<sub>2</sub> να παρουσιάζει την καλύτερη διατήρηση της χωρητικότητας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Το σύστημα του ψευδαργύρου-αέρα έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα σε κανονικές θερμοκρασίες, αλλά μόνο σε μικρά φορτία εκφόρτισης. Το σύστημα στερεάς καθόδου λιθίου-οξειδίου του μαγγανίου, παρουσιάζει υψηλή απόδοση σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, ανώτερη από τα συμβατικά συστήματα ψευδαργύρου.





**Σχήμα 3.9:** Πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα μάζας συστημάτων πρωτευόντων συσσωρευτών [3].

Συγκρίνοντας τα δύο σχήματα 3.8 και 3.9 παρατηρούμε και πάλι μια σχετική βελτίωση στη θέση πυκνότερων και βαρύτερων συστημάτων, όπως αυτά του υδραργύρου, όταν συγκρίνονται σε ογκομετρική βάση.

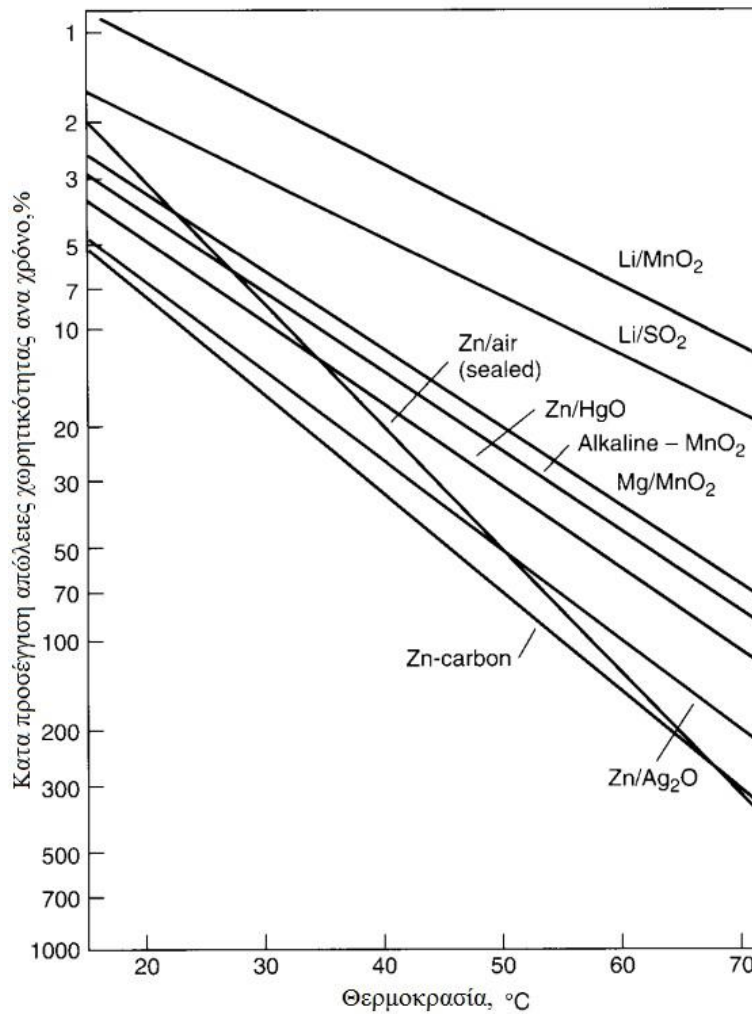
### Διάρκεια ζωής κατά την αποθήκευση πρωτευόντων συσσωρευτών

Η διάρκεια ζωής των κύριων συστημάτων πρωτευόντων συσσωρευτών κατά την αποθήκευση απεικονίζεται συγκριτικά στο σχήμα 3.10, σαν ποσοστό απώλειας χωρητικότητας ανά έτος, για θερμοκρασίες από 20°C έως 70°C. Όπως φαίνεται η σχέση του λογαρίθμου της απώλειας της χωρητικότητας με τη θερμοκρασία είναι περίπου γραμμική. Τα δεδομένα υποθέτουν ότι ο ρυθμός απώλειας της χωρητικότητας παραμένει σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου αποθήκευσης, κάτι που δεν ισχύει απαραίτητα στα περισσότερα συστήματα συσσωρευτών. Επίσης δεν λαμβάνονται υπ' όψη οι διαφορές που μπορεί να υπάρχουν λόγω διαφορετικού σχεδιασμού και τυποποίησης των διαφόρων τύπων συσσωρευτών, όπως επίσης και οι συνθήκες εκφόρτισης και τα διαφορετικά μεγέθη στοιχείων, που επηρεάζουν τη διατήρηση του φορτίου. Γενικά οι απώλειες χωρητικότητας είναι μεγαλύτερες κάτω από έντονες συνθήκες εκφόρτισης.

Παρατηρούμε ότι η αυτοεκφόρτιση των συσσωρευτών μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αποθήκευσης μειώνεται και επομένως αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατείνει τη διάρκεια ζωής τους. Επίσης παρατηρούμε ότι οι συσσωρευτές λιθίου παρουσιάζουν συγκριτικά τις μικρότερες απώλειες στη θερμοκρασιακή αυτή περιοχή, με τους αλκαλικούς ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου, ψευδαργύρου-υδραργύρου και μαγνησίου-διοξειδίου του μαγνησίου να

ακολουθούν. Τις μεγαλύτερες απώλειες φαίνεται να παρουσιάζουν συγκριτικά οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα και ψευδαργύρου-αργύρου, ενώ οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα έχουν πολύ μικρές απώλειες σε θερμοκρασία 20°C, οι οποίες όμως αυξάνονται δραματικά όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, πλησιάζοντας αυτές του συστήματος ψευδαργύρου-άνθρακα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 50°C.

Συνήθως χρησιμοποιούνται θερμοκρασίες μέτρια χαμηλές, γύρω στους 0°C, για την αποθήκευση των συσσωρευτών, καθώς εξαιρετικά χαμηλές θα μπορούσαν να είναι επιβλαβείς για ορισμένα συστήματα ή διατάξεις. Πάντως με κατάλληλους σχεδιασμούς και επιλογή υλικών, η διάρκεια ζωής των περισσότερων συστημάτων έχει βελτιωθεί και έτσι πλέον οι περισσότεροι κατασκευαστές προτείνουν αποθήκευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η οποία κρίνεται επαρκής υπό την προϋπόθεση ότι αποφεύγεται έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες.



**Σχήμα 3.10:** Διάρκεια ζωής κατά την αποθήκευση συστημάτων πρωτεύοντων συσσωρευτών [3].

## Κόστος

Για την επιλογή του πιο αποδοτικού συστήματος συσσωρευτή για μια δεδομένη εφαρμογή, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πολλοί παράγοντες μεταξύ των οποίων και το αρχικό κόστος του συσσωρευτή. Σε αυτούς συγκαταλέγονται η απόδοση κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας, η λειτουργία κάτω από διάφορες θερμοκρασίες και περιβαλλοντικές συνθήκες εάν υπάρχουν, η διάρκεια ζωής και άλλες παράμετροι που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη χωρητικότητα του συστήματος. Η σχέση του ρυθμού εκφόρτισης και της λειτουργίας με το λειτουργικό κόστος πρωτεύοντων συσσωρευτών (κόστος ανά ώρα λειτουργίας) παρουσιάζεται στον πίνακα 3.8, ο οποίος συγκρίνει τον χρόνο λειτουργίας και το κόστος ανά ώρα λειτουργίας σε γενικής χρήσης πρωτεύοντες συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα, συσσωρευτές χλωριούχου ψευδαργύρου και αλκαλικούς συσσωρευτές ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου, υπό διάφορες συνθήκες. Με βάση το μοναδιαίο κόστος, που φαίνεται στον πίνακα, ο γενικής χρήσης συσσωρευτής ψευδαργύρου-άνθρακα παρουσιάζεται σαν πιο ανταγωνιστικός, ως προς το κόστος ανά ωριαία λειτουργία, μόνο για εφαρμογές διακοπτόμενης και όχι συνεχούς εκφόρτισης χαμηλής κατανάλωσης, όπως είναι το ραδιόφωνο. Ωστόσο, ακόμη και με υψηλότερο κόστος ανά μονάδα, οι αλκαλικοί συσσωρευτές είναι μακράν οι πιο οικονομικοί για χρήση σε εφαρμογές υψηλής κατανάλωσης, όπως τα ηλεκτρονικά παιχνίδια. Η χρήση μπαταρίας ψευδαργύρου-άνθρακα δεν συνιστάται σε εφαρμογές υψηλής κατανάλωσης, όπως το flash των φωτογραφικών μηχανών. Μια παρόμοια ανάλυση θα πρέπει να γίνεται κατά την αξιολόγηση της απόδοσης του κάθε υποψήφιου συστήματος συσσωρευτή, ώστε να προσδιορίζεται το πιο οικονομικά αποδοτικό σύστημα, ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής.

**Πίνακας 3.8:** Σύγκριση της λειτουργίας και του κόστους συσσωρευτών ψευδαργύρου-άνθρακα με αλκαλικούς ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου (μέγεθος AA), σε διάφορες εφαρμογές [3].

Τύπος φορτίου	Απόδοση			Κόστος ανά ώρα, \$		
	Zn-C	Zn-C χλωριούχου ψευδαργύρου	Αλκαλικές Zn-MnO <sub>2</sub>	Zn-C	Zn-C χλωριούχου ψευδαργύρου	Αλκαλικές Zn-MnO <sub>2</sub>
3,9 Ω παιχνίδι	0,5h	1,2h	5h	0,60	0,33	0,15
4 Ω ραδιόφωνο	14h	27h	60h	0,016	0,015	0,013
10 Ω κασετόφωνο	2,5h	4,7h	13,5h	0,12	0,085	0,056
24 Ω τηλεχειριστήριο	-	11h	33h	-	0,036	0,023
1000 mA flash φωτογραφικής μηχανής	δεν συνι- στάται	δεν συνιστάται	210 παλμοί	δεν συνι- στάται	δεν συνιστάται	0,036

250 mA ηλεκτρονικό παιχνίδι	-	1h	6h	-	0,40	0,13
κατά προσέγγιση κόστος ανά μονάδα μπαταρίας, \$	0,30	0,40	0,75	-	-	-

### Επαναφόρτιση πρωτεύοντων συσσωρευτών

Ο χαρακτηρισμός ηλεκτροχημικών συστημάτων σαν πρωτεύοντων, δηλαδή σαν μη επαναφορτιζόμενων, δεν σημαίνει ότι οι ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εκφόρτιση σε αυτά είναι απαραίτητα αναντίστροφες. Παρ' όλα αυτά, στην περίπτωση που οι δράσεις είναι αντιστρεπτές, η επαναφόρτιση πρωτεύοντων συσσωρευτών είναι μια πρακτική που πρέπει να αποφεύγεται, λόγω του ότι τα συστήματα αυτά δεν έχουν σχεδιαστεί για τέτοιου είδους χρήση. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό δεν θα έχει κάποιο πρακτικό αποτέλεσμα, ενώ θα μπορούσε να είναι και επικίνδυνο, για συστήματα που είναι καλά σφραγισμένα και δεν διαθέτουν μηχανισμό που να επιτρέπει τη διαφυγή των αερίων που παράγονται κατά τη φόρτιση. Αυτό θα μπορούσε να προκαλέσει διαρροή υγρών, σπάσιμο του περιβλήματος του συσσωρευτή ή και έκρηξη, με αποτέλεσμα τραυματισμό, ζημιές στον εξοπλισμό και άλλους κινδύνους. Στα περισσότερα πρωτεύοντα συστήματα υπάρχει προειδοποιητική σήμανση που υποδεικνύει ότι δεν πρέπει να επαναφορτίζονται. Τεχνικά ορισμένοι πρωτεύοντες συσσωρευτές μπορούν να επαναφορτιστούν, για αρκετούς "κύκλους φόρτισης", κάτω από προσεκτικά ελεγχόμενες συνθήκες και συνήθως με χαμηλούς ρυθμούς φόρτισης. Ωστόσο, ακόμη και αν η διαδικασία αυτή είναι επιτυχής, δεν μπορούν να ανακτήσουν πλήρη χωρητικότητα, όπως επίσης δεν μπορούν να διατηρήσουν ικανοποιητικά επίπεδα φόρτισης μετά την επαναφόρτιση. Οι πρωτεύοντες συσσωρευτές δεν έχουν σχεδιαστεί γενικά για να επαναφορτίζονται. Μερικοί τύποι όμως πρωτεύοντων συστημάτων, όπως οι αλκαλικοί συσσωρευτές διοξειδίου του μαγγανίου, έχουν σχεδιαστεί και με τη δυνατότητα επαναφόρτισης.

Στον Πίνακα 3.9 γίνεται μια ποιοτική συγκριτική αποτίμηση των παραπάνω αναφερθέντων χαρακτηριστικών για τους διάφορους τύπους πρωτεύοντων συσσωρευτών, με βαθμολογίες από 1 έως 8, από το καλύτερο προς το χειρότερο. Από την καταχώριση αυτή φαίνονται τα πλεονεκτήματα απόδοσης των συσσωρευτών λιθίου έναντι των άλλων τύπων πρωτεύοντων συσσωρευτών.

**Πίνακας 3.9.** Ποιοτική σύγκριση χαρακτηριστικών πρωτευόντων συσσωρευτών, με κλίμακα από 1 έως 8 από το καλύτερο προς το χειρότερο [3].

Σύστημα	Τάση	Ειδική ενέργεια (σταθμική)	Ειδική ισχύς	Οριζόντιο προφίλ εκφόρτισης	Λειτουργία σε χαμηλή θερμοκρασία	Λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία	Διάρκεια ζωής	Κόστος
Zn-C	5	4	4	4	5	6	8	1
Αλκαλικές Zn-MnO <sub>2</sub>	5	3	2	3	4	4	7	2
Mg-MnO <sub>2</sub>	3	3	2	2	4	3	4	3
Zn-HgO	5	3	2	2	5	3	5	5
Cd-HgO	6	5	2	2	3	2	3	6
Zn-AgO	4	3	2	2	4	3	6	6
Zn-αέρα	5	2	3	2	5	5	-	3
Li-διαλυτής καθόδου	1	1	1	1	1	2	2	6
Li-στερεής καθόδου	1	1	2	2	2	3	2	4
Li-στερεού ηλεκτρολύτη	2	1	5	2	6	1	1	7



## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

### ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΕΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ

Οι δευτερεύοντες ή επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές χαρακτηρίζονται από αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις. Σε αυτούς οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εκφόρτιση των στοιχείων, δηλαδή όταν τα στοιχεία λειτουργούν ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, μπορούν να αντιστραφούν κατά την επαναφόρτίσή τους. Ένας συσσωρευτής θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από δυνατότητα πολλών κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης, δηλαδή από μεγάλο κύκλο ζωής, με υψηλή κάθε φορά απόδοση. Αυτό επιβάλλει, κατά την επαναφόρτιση, τον αποκλεισμό παράπλευρων δράσεων, που αποτελούν την κύρια αιτία σημαντικής μείωσης της απόδοσής τους. Ταυτόχρονα, επειδή χρησιμοποιούνται κυρίως ως φορητές πηγές ενέργειας, πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, μικρή εσωτερική ηλεκτρική αντίσταση και αξιόπιστη λειτουργία σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Οι απαιτήσεις αυτές περιορίζουν τον αριθμό των υλικών που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς σε συστήματα επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών.

Οι δευτερεύοντες συσσωρευτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές εφαρμογές. Η πιο εκτεταμένη αγορά για αυτούς είναι σε συστήματα αυτοκίνησης, για την εκκίνηση (Starting), οπότε απαιτείται παροχή υψηλής ηλεκτρικής ισχύος για μικρούς χρόνους, π.χ. 400-450A για 30s, χωρίς η τάση να πέφτει κάτω από ένα κατώτατο όριο, αλλά και για τη συνεχή ανάφλεξη στους κυλίνδρους της μηχανής (Ignition) και για το ωμικό κύκλωμα του φωτισμού (Lighting), οπότε απαιτείται σταθερή τάση. Οι συσσωρευτές των αυτοκινήτων χαρακτηρίζονται από τα αρχικά των τριών παραπάνω λειτουργιών ως **συσσωρευτές SLI**. Ένας συσσωρευτής SLI αποτελείται πάντοτε από συστοιχία πολλών απλών στοιχείων σε σειρά. Κάθε στοιχείο έχει σε παράλληλη σύνδεση τα αντίστοιχα ανοδικά και καθοδικά ηλεκτρόδια, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται φύλλα μονωτικού υλικού προς αποφυγή εσωτερικών βραχυκυκλωμάτων. Τα τελευταία χρόνια, η προσοχή έχει στραφεί στους δευτερεύοντες συσσωρευτές ως πηγή ενέργειας για τα ηλεκτρικά και υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα. Ερευνητικά προγράμματα έχουν ξεκινήσει προς τη βελτίωση των επιδόσεων των υφιστάμενων επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών και την ανάπτυξη νέων, που θα μπορούν να ανταποκριθούν στις αυστηρές προδιαγραφές των νέων αυτών εφαρμογών.

Άλλες εφαρμογές των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών είναι σε φορητές ηλεκτρικές συσκευές, όπως εργαλεία, παιχνίδια, φακοί, φωτογραφικές μηχανές, ραδιόφωνα και κατά βάση σε ηλεκτρονικές συσκευές (υπολογιστές, βιντεοκάμερες, κινητά τηλέφωνα κ.τ.λ.) ενώ χρησιμοποιούνται και σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ως αντισταθμιστές ωμικού φορτίου.

Οι εφαρμογές των δευτερευόντων συσσωρευτών εμπίπτουν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1. Στις εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται ως συσκευή αποθήκευσης ενέργειας, φορτίζονται από μια πρωτεύουσα πηγή ενέργειας και παρέχουν την

ενέργειά τους στο φορτίο όταν ζητηθεί, σε περίπτωση που η πρωτεύουσα πηγή ενέργειας δεν είναι διαθέσιμη ή είναι ανεπαρκής για τον απαιτούμενο χειρισμό του φορτίου. Παραδείγματα βρίσκουμε στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε συστήματα αεροσκαφών, σε συστήματα αδιάληπτης παροχής ισχύος ή αναμονής, όπως και σε ιατρικά μηχανήματα αδιάληπτης παροχής ισχύος.

2. Στις εφαρμογές εκείνες όπου μετά την εκφόρτισή τους, η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη χρήση τους όπως και στα πρωτεύοντα στοιχεία, επαναφορτίζονται, είτε παραμένοντας πάνω στον εξοπλισμό στον οποίο αποφορτίστηκαν είτε χωριστά μετά από αποσύνδεση από αυτόν. Στις περιπτώσεις αυτές, η επιλογή χρήσης δευτερευόντων συσσωρευτών αντί πρωτευόντων γίνεται για λόγους ευκολίας, για μείωση του κόστους (καθώς μπορούν να επαναφορτιστούν και όχι να αντικατασταθούν) είτε για παροχή ενέργειας πέραν των δυνατοτήτων των πρωτευόντων συσσωρευτών. Τα περισσότερα ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης, το ηλεκτρικό όχημα, εφαρμογές έλξης, ταινιόδρομοι και κάποιες επιπλέον εφαρμογές εντάσσονται σε αυτήν την κατηγορία.

#### **4.1. ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΩΝ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ**

Οι διάφοροι τύποι δευτερευόντων συσσωρευτών χωρίζονται, όπως και οι πρωτεύοντες συσσωρευτές, σε δύο μεγάλες κατηγορίες: σε αυτούς που χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτες υδατικά διαλύματα, όξινα ή αλκαλικά, και σε αυτούς που χρησιμοποιούν μη υδατικούς ηλεκτρολύτες.

Οι δευτερεύοντες συσσωρευτές που χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτες υδατικά διαλύματα χαρακτηρίζονται, εκτός από την ικανότητά τους να επαναφορτίζονται, από υψηλή πυκνότητα ισχύος, σταθερή τάση κατά την εκφόρτισή τους και καλές επιδόσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η ενεργειακή τους πυκνότητα και η ειδική τους ενέργεια συνήθως είναι χαμηλότερη, όπως και η διατήρηση της φόρτισής τους είναι χειρότερη από εκείνη των πρωτευόντων συσσωρευτών.

Επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές, όπως οι ιόντων λιθίου με μη υδατικούς ηλεκτρολύτες, χρησιμοποιούν υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου υλικά, έχουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, καλύτερη διατήρηση φόρτισης και άλλες βελτιωμένες επιδόσεις. Όμως η πυκνότητα ισχύος σε αυτούς μπορεί να επηρεαστεί αρνητικά από τη χρήση των απρωτικών διαλυτών στον ηλεκτρολύτη, οι οποίοι έχουν χαμηλότερη αγωγιμότητα από τους υδατικούς. Αυτό αντισταθμίζεται τεχνικά με χρήση ηλεκτροδίων με μεγάλα εμβαδά επιφάνειας.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύριοι τύποι δευτερευόντων συσσωρευτών, με ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά τους καθώς και βασικές εφαρμογές τους. Στη συνέχεια δίνονται πιο πολλά στοιχεία για τους διάφορους αυτούς τύπους επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών.



**Πίνακας 4.1.** Βασικοί τύποι δευτερευόντων στοιχείων.

Κοινή ονομασία συστήματος	Ηλεκτρόδια Ανόδου/ Καθόδου	Ηλεκτρολύτης	Ονομαστική τάση (V)	Τάση ανοικτού κυκλώματος (V)	Τάση αποκοπής (V)
<b>Χρήση όξινων υδατικών ηλεκτρολυτών</b>					
Μολύβδου-οξέος (SLI)	Pb/PbO <sub>2</sub>	υδατικό διάλυμα θειικού οξέος	2,0	2,1	1,75
<b>Χρήση αλκαλικών υδατικών ηλεκτρολυτών</b>					
Νικελίου-σιδήρου	Fe/NiOOH	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	1,2	1,37	1,0
Νικελίου-καδμίου	Ni/NiOOH	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	1,2	1,29	1,0
Νικελίου-ψευδαργύρου	Zn/NiOOH	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	1,65	1,73	1,2
Νικελίου-υδριδίων μετάλλων	MeH/NiOOH	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	1,2	1,4	1,0
Ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου	Zn/AgO	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	1,5	1,86	1,0
Καδμίου-οξειδίου του αργύρου	Cd/AgO	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	1,1	1,41	0,7
Ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου (επαναφορτιζόμενοι πρωτεύοντες)	Zn/MnO <sub>2</sub>	υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου	1,5	1,5	1,0
<b>Χρήση μη υδατικών ηλεκτρολυτών</b>					
Ιόντων λιθίου	C/LiCoO <sub>2</sub>	ηλεκτρολύτης οργανικού διαλύτη	4,0	4,1	3,0

**Πίνακας 4.2:** Κύρια χαρακτηριστικά και εφαρμογές συστημάτων δευτερευόντων συσσωρευτών [3]

Σύστημα	Χαρακτηριστικά	Εφαρμογές
Μολύβδου-οξέος: Αυτοκίνητα (SLI)  Συστήματα έλξης (ισχύς κίνησης)  Σταθεροί  Φορητοί	Δημοφιλείς, χαμηλού κόστους, μέτριας ειδικής ενέργειας, υψηλού ρυθμού εκφόρτισης, με καλή λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες και χωρίς απαιτήσεις συντήρησης. Σχεδιασμένοι για έντονη εκφόρτιση 6-9 ωρών.  Σχεδιασμένοι για λειτουργία σε κατάσταση αναμονής, με μεγάλη διάρκεια ζωής. Σφραγισμένοι, χαμηλού κόστους, χωρίς απαιτήσεις συντήρησης, μεγάλης χωρητικότητας, μέτριου κύκλος ζωής και με καλή διατήρηση φορτίου.	Αυτοκίνηση, αεροσκάφη, θαλάσσια σκάφη.  Βιομηχανικά οχήματα, χειρισμός υλικών, ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα. Παροχή ισχύος σε έκτακτη ανάγκη, τηλεφωνία, UPS, αποθήκευση ενέργειας. Φορητά εργαλεία, μικροσυσκευές και μικροεξοπλισμός, τηλεοράσεις και φορητός ηλεκτρονικός εξοπλισμός.
Νικελίου-σιδήρου	Ανθεκτικοί, στιβαρής κατασκευής, μεγάλης διάρκειας ζωής με χαμηλή ειδική ενέργεια	Αυτοκίνητα, τρένα, εφαρμογές έλξης και σταθερές εφαρμογές
Νικελίου-καδμίου: Βιομηχανικοί  Φορητοί	Υψηλού ρυθμού εκφόρτισης, λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες, εξαιρετικός κύκλος ζωής, σταθερή τάση εκφόρτισης. Σφραγισμένοι, με καλούς ρυθμούς εκφόρτισης, λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες, εξαιρετικό κύκλο ζωής και χωρίς απαιτήσεις συντήρησης.	Αεροσκάφη, τηλεπικοινωνίες, βιομηχανικές εφαρμογές ισχύος και έκτακτης ανάγκης.  Ηλεκτρονικός εξοπλισμός, φορητά εργαλεία, φωτογραφικές μηχανές, εφεδρικά συστήματα ισχύος σε αναμονή, συστήματα μνήμης.
Νικελίου-ψευδαργύρου	Υψηλή ειδική ενέργεια, με καλό κύκλο ζωής και ρυθμό εκφόρτισης	Ποδήλατα, σκούτερ, μηχανές
Νικελίου-υδριδίων μετάλλων	Σφραγισμένοι, χωρίς απαιτήσεις συντήρησης, υψηλότερης χωρητικότητας από τις νικελίου-καδμίου, με καλή διατήρηση φόρτισης	Συμβατικός ηλεκτρονικός εξοπλισμός και άλλες φορητές εφαρμογές, ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα
Ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου	Με την υψηλότερη ειδική ενέργεια, πολύ καλοί ρυθμοί εκφόρτισης, μικρός κύκλος ζωής, υψηλό κόστος	Μικρού βάρους φορητές ηλεκτρονικές και άλλες συσκευές
Καδμίου-οξειδίου του αργύρου	Υψηλή ειδική ενέργεια, καλή διατήρηση φόρτισης, μέσος κύκλος ζωής, υψηλού κόστους	Φορητές συσκευές που απαιτούν μικρού βάρους και υψηλής χωρητικότητας συσσωρευτές, διαστημικές εφαρμογές

Ψευδαργύρου – διοξειδίου του μαγγανίου	Χαμηλού κόστους, καλή διατήρηση χωρητικότητας, σφραγισμένοι, χωρίς απαιτήσεις συντήρησης, περιορισμένος κύκλος ζωής και ρυθμοί εκφόρτισης	Κυλινδρικά κελιά που χρησιμοποιούνται σαν επαναφορτιζόμενοι αντικαταστάτες πρωτεύοντων συστημάτων ψευδαργύρου- άνθρακα, όξινων και αλκαλικών, σε ηλεκτρονικές εφαρμογές που λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
Ιόντων λιθίου	Υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα, μεγάλος κύκλος ζωής	Ηλεκτρονικός εξοπλισμός, διαστημικές εφαρμογές, ηλεκτρικά αυτοκίνητα

#### **4.1.1 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ**

Οι συσσωρευτές μολύβδου είναι οι πρώτοι επαναφορτιζόμενοι ευρύτατης εφαρμογής συσσωρευτές SLI, που χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία και αποτελούνται συνήθως από συστοιχία τριών ή έξι στοιχείων σε σειρά. Αναπτύχθηκαν το 1859 από τον Planté και από τότε έχουν υποστεί πολλές αλλαγές και βελτιώσεις.

Κάθε στοιχείο αποτελείται από ένα πολλαπλό ηλεκτρόδιο μολύβδου στην άνοδο και ένα πολλαπλό ηλεκτρόδιο διοξειδίου του μολύβδου στην κάθοδο, ενώ ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται διάλυμα θεικού οξέος. Τα πολλαπλά ανοδικά και καθοδικά ηλεκτρόδια αποτελούνται από πολλές συνδεδεμένες μεταξύ τους ανοδικές και καθοδικές πλάκες αντίστοιχα και τοποθετούνται μέσα στο στοιχείο με τέτοιο τρόπο, ώστε μεταξύ δύο πλακών του αρνητικού ηλεκτροδίου να παρεμβάλλεται μια πλάκα του θετικού ηλεκτροδίου. Μεταξύ των πλακών τοποθετούνται φύλλα από διάτρητο πλαστικό, συνήθως μικροπορώδες πολυαιθυλένιο, που δεν προσβάλλονται από τον ηλεκτρολύτη, με σκοπό να αποφευχθούν βραχυκυκλώσεις μεταξύ των πλακών των ηλεκτροδίων στο στάδιο της εκφόρτισης οπότε και διογκώνονται ή όταν χάσουν την επιπεδότητά τους από μεταβολές της θερμοκρασίας ή απότομες φορτίσεις και εκφορτίσεις.

Οι ηλεκτροδιακές πλάκες έχουν τη μορφή πλέγματος και κατασκευάζονται συνήθως από κράματα μολύβδου με μικρές ποσότητες αντιμονίου. Άλλα κράματα που χρησιμοποιούνται είναι κράματα με ασβέστιο. Τα κενά του πλέγματος γεμίζονται με πάστα από μόλυβδο-οξείδιο του μολύβδου, η οποία δημιουργείται με ανάμειξη με διάλυμα θεικού οξέος. Ο σχεδιασμός αυτός και η χρήση υλικών πολύ λεπτής κοκκομετρίας, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργούς επιφάνειας των ηλεκτροδίων και βελτίωση των χαρακτηριστικών του συστήματος.

Οι ενεργές πάστες παρασκευάζονται γενικά από καθαρό μόλυβδο, ο οποίος οξειδώνεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες προς ένα μίγμα μολύβδου-οξειδίου του μολύβδου. Στην πάστα των ανοδικών κυρίως ηλεκτροδίων προστίθενται και άλλα

στοιχεία, όπως σκόνη άνθρακα για βελτίωση της αγωγιμότητας ή θειικό βάριο και σουλφονωμένη λιγνίνη, που παρεμποδίζουν μορφολογικές μεταβολές της πλάκας κατά τη χρήση.

Το τελικό πορώδες της πάστας αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της απόδοσης του συσσωρευτή. Πολύ μεγάλες τιμές πορώδους δημιουργούν προβλήματα μηχανικής αστάθειας των υλικών επί των πλακών, ενώ μικρές τιμές προκαλούν απόφραξη των πόρων κατά τη χρήση, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης. Στην Ευρώπη πολλά από τα θετικά ηλεκτρόδια βαρέως τύπου συσσωρευτών μολύβδου κατασκευάζονται από πολλά πορώδη σωληνοειδή περιβλήματα μολύβδου, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας πλάκες και γεμίζονται με την πάστα του ενεργού υλικού (σωληνοειδούς τύπου συσσωρευτές μολύβδου).

Όταν οι ηλεκτροδιακές πλάκες τοποθετηθούν μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό του συσσωρευτή, το θειικό οξύ αντιδρά με τον μόλυβδο των πλακών και δημιουργεί στην επιφάνειά τους λεπτόκοκκο ίζημα  $PbSO_4$ . Στη συνέχεια για να λειτουργήσει ο συσσωρευτής πρέπει πρώτα να φορτιστεί. Δηλαδή πρέπει με δίοδο ρεύματος να γίνουν οι ηλεκτροχημικές δράσεις κατά τις οποίες στον θετικό πόλο ο  $Pb^{+2}$  του  $PbSO_4$  θα οξειδωθεί προς  $Pb^{+4}$ , που μετατρέπεται σε  $PbO_2$ , ενώ στον αρνητικό πόλο θα αναχθεί σε μεταλλικό  $Pb$  οδηγώντας στη δημιουργία του γαλβανικού στοιχείου:



Η φόρτιση αυτή είναι σημαντική για τα μετέπειτα χαρακτηριστικά του συσσωρευτή και τη διάρκεια ζωής του. Σε περίπτωση υπερφόρτισης αρχίζουν να πραγματοποιούνται αντιδράσεις υπερφόρτισης, που οδηγούν στην παραγωγή αερίων υδρογόνου και οξυγόνου, με μείωση της ποσότητας του νερού στον ηλεκτρολύτη. Τα αέρια αυτά δημιουργούν ένα εκρηκτικό μίγμα και για τον λόγο αυτό δεν πρέπει να συγκεντρώνονται σε περιορισμένο χώρο, διότι μπορεί να προκύψει έκρηξη παρουσία φλόγας. Σε συστήματα στεγανοποιημένων κελιών, η αντίδραση αυτή ελέγχεται ώστε να ελαχιστοποιείται η έκλυση υδρογόνου και η απώλεια νερού με επανένωση του εκλυόμενου οξυγόνου με τα αρνητικά ενεργά υλικά.

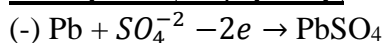
Κατά την εκφόρτιση, όπως και από αντιδράσεις αυτοεκφόρτισης, που λαμβάνουν χώρα κατά την αποθήκευση συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, αποτίθενται θειικά άλατα στα ηλεκτρόδια, τα οποία με την πάροδο του χρόνου σχηματίζουν μεγάλους κρυστάλλους θειικού μολύβδου, που παρεμποδίζουν την περαιτέρω λειτουργία των ηλεκτροδίων, γιατί δεν μετατρέπονται εύκολα σε  $PbO_2$ . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται θειίκωση, παρατηρείται επίσης και όταν αποθηκεύεται το σύστημα σε κατάσταση εκφόρτισης, οδηγεί σε μείωση της χωρητικότητας και της απόδοσης του συστήματος και αντιμετωπίζεται με τακτική φόρτιση.

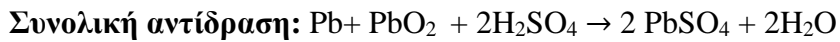
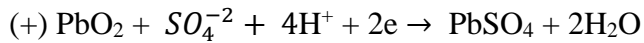
Παρακάτω συνοψίζονται ορισμένα από τα γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών μολύβδου.

### Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος



#### Αντιδράσεις εκφόρτισης





- Η ονομαστική τάση τους είναι 2V, οπότε για την κατασκευή μπαταρίας 12V κατασκευάζεται συστοιχία έξι στοιχείων συνδεδεμένων σε σειρά.
- Οι συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -40 °C έως 60°C.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα στους 20°C είναι περίπου 70 Wh/L και 30-40 Wh/kg και η πυκνότητα ισχύος τους είναι υψηλή.
- Κατά την αποθήκευση, τα συστήματα SLI παρουσιάζουν αυτοεκφόρτιση που εξαρτάται από την τεχνική και τα υλικά κατασκευής τους και στους 20 °C οι σχετικές απώλειες κυμαίνονται από 2-3% ανά μήνα, για τους τύπους που δεν απαιτούν κάποια συντήρηση, μέχρι 20-30% για τους απλούς συμβατικούς τύπους Pb-Sb. Πάντως ο ρυθμός αυτοεκφόρτισης μειώνεται συνήθως με αύξηση του χρόνου αποθήκευσης.
- Παρουσιάζουν οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης, δηλαδή σταθερότητα τάσης κατά την εκφόρτιση.
- Η χωρητικότητά τους εξαρτάται από το μέγεθός τους και γενικά καθορίζεται από τη μάζα των ενεργών υλικών στα ηλεκτρόδια και κυρίως από τα θετικά ηλεκτρόδια, στα οποία η πραγματική χωρητικότητα έχει χαμηλότερη τιμή από τη θεωρητική. Αυτό οφείλεται στην απόθεση κατά την εκφόρτιση του δυσδιάλυτου και χαμηλής αγωγιμότητας άλατος PbSO<sub>4</sub> στην επιφάνεια των θετικών ηλεκτροδίων, το οποίο προκαλεί αύξηση της εσωτερικής αντίστασης του συσσωρευτή και μείωση της απόδοσής του.
- Ο κύκλος ζωής τους κυμαίνεται από 200-700 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης για τα SLI συστήματα μέχρι και 1500 για τα συστήματα έλξης (κίνησης).
- Κατασκευάζονται σε διάφορα σχήματα και διατάξεις, από μικρά στεγανά κελιά χωρητικότητας 1Ah μέχρι μεγάλα χωρητικότητας μέχρι και 12000Ah.
- Ο ηλεκτρολύτης τους είναι έντονα διαβρωτικός και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τους χειρισμούς και συντήρηση των συστημάτων αυτών, όπως και κατάλληλη επιλογή υλικών για την κατασκευή τους που να μην προσβάλλονται από αυτόν.

Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος αποτελούν ένα επιτυχημένο προϊόν που διατίθεται στο εμπόριο για πάνω από έναν αιώνα. Η παραγωγή και χρήση τους συνεχίζει να αυξάνεται λόγω των νέων εφαρμογών ισχύος στους συσσωρευτές, στον τομέα της αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, της παροχής ενέργειας σε έκτακτη ανάγκη, των ηλεκτρικών και υβριδικών οχημάτων και λόγω του συνεχώς αυξανόμενου αριθμού οχημάτων. Οι πωλήσεις τους αντιπροσωπεύουν περίπου το 40% έως 45% της αξίας των πωλήσεων όλων των τύπων συσσωρευτών παγκοσμίως. Επιπλέον το σύστημα αυτό χρησιμοποιείται εκτεταμένα στις τηλεπικοινωνίες, σε ηλεκτρικά εργαλεία μεγάλης ισχύος, σε συσκευές επικοινωνίας και συναγερμούς, σε συστήματα φωτισμού έκτακτης ανάγκης, σε υποβρύχια και σημαντήρες ωκεανών και ως πηγή ενέργειας για εξόρυξη και μεταφορά φορτίων σε ορυχεία. Σημαντικός παράγοντας για την ευρεία χρήση των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος είναι το χαμηλό κόστος τους και η ευκολία κατασκευής τους, σε συνδυασμό με τα πολύ καλά χαρακτηριστικά λειτουργίας τους και κύκλου ζωής. Έτσι παραμένουν η βασική τεχνολογία επιλογής για SLI εφαρμογές (εκκίνηση, φωτισμός και ανάφλεξη). Για εφαρμογές υψηλής

ηλεκτρικής ενέργειας με διακοπτόμενα φορτία, τα συστήματα αυτά είναι γενικά πολύ μεγάλα και βαριά και υστερούν λόγω του μικρού κύκλου ζωής ενώ τυπικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ισχύ μικρότερη από 50% βάθος εκφόρτισης (DOD).

Μειονέκτημά τους αποτελεί η παρουσία του μολύβδου, η οποία καθιστά τοξική, επικίνδυνη και ακατάλληλη τη διάθεσή των συσσωρευτών αυτών στο περιβάλλον μετά την ολοκλήρωση του χρόνου ζωής τους. Όμως είναι δυνατή η ανακύκλωση του μολύβδου και μάλιστα με απαιτήσεις ενέργειας πολύ μικρότερες από αυτές που απαιτούνται για την παραγωγή άλλων μετάλλων που χρησιμοποιούνται σε άλλα συστήματα συσσωρευτών, όπως νικέλιο, σίδηρος, ψευδάργυρος, άργυρος και κάδμιο, αφού ο μολύβδος είναι ένα μέταλλο με χαμηλό σημείο τήξης (327,5°C).

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του συσσωρευτή μολύβδου-οξέος, σε σύγκριση με άλλα συστήματα, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 4.3:** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του συστήματος συσσωρευτών μολύβδου-οξέος [21].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
<p>Χαμηλό κόστος Αξιόπιστοι (μετά από περισσότερα από 140 χρόνια χρήσης) και ανθεκτικοί Έχουν χαμηλή εσωτερική αντίσταση Έχουν μεγάλη απόδοση ενέργειας σε σχέση με την ενέργεια φόρτισης (μεγαλύτερη από 70%) Έχουν απεριόριστη διάρκεια ζωής αν αποθηκευτούν χωρίς ηλεκτρολύτη Μπορούν να παρέχουν υψηλά ρεύματα για μικρές χρονικές περιόδους και χαμηλά σταθερά ρεύματα για μεγάλες χρονικές περιόδους Έχουν μεγάλη αντοχή σε υπερφορτίσεις Έχουν μεγάλο δυναμικό (δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μεγαλύτερο από 2 V), το μεγαλύτερο από όλα τα συστήματα συσσωρευτών με υδατικούς ηλεκτρολύτες Διατίθενται σε μεγάλη ποικιλία σχεδίων και μεγεθών και σε σχεδιασμούς που δεν απαιτούν συντήρηση Έχουν μεγάλη διαθεσιμότητα παγκοσμίως Αποτελούν το πιο ανακυκλώσιμο προϊόν παγκοσμίως</p>	<p>Μεγάλου βάρους και ογκώδεις Σχετικά χαμηλός τυπικός κύκλος ζωής (περίπου 300 με 500 κύκλοι), με βελτιωμένες όμως τιμές σε ειδικούς σχεδιασμούς Συνήθως έχουν περιορισμένη ενεργειακή πυκνότητα (περίπου 30-40 Wh / kg) Κίνδυνος υπερθέρμανσης κατά την φόρτιση Δεν διαθέτουν ταχεία φόρτιση Πρέπει να αποθηκεύονται σε κατάσταση φόρτισης, όταν ο ηλεκτρολύτης έχει προστεθεί, προς αποφυγή μείωσης της δραστηριότητας των ενεργών υλικών των ηλεκτροδίων Τυπική διατήρηση φόρτισης 70%, αν και σε μερικά σχέδια φτάνει έως και το 90%</p>

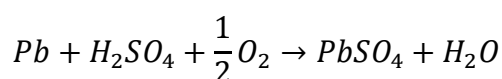
#### **4.1.2 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΟΣ ΡΥΘΜΙΖΟΜΕΝΗΣ ΒΑΛΒΙΔΑΣ (VRLA)**

Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος ρυθμιζόμενης βαλβίδας (Valve Regulated Lead-acid Batteries – VRLA), αναφέρονται σε ιδιαίτερο σχεδιασμό των συσσωρευτών μολύβδου, οι οποίοι διαθέτουν μια βαλβίδα εκτόνωσης πίεσης, που περιορίζει την είσοδο ή έξοδο αερίων στο κελί. Οι συσσωρευτές του τύπου αυτού αναφέρονται

επίσης συχνά και σαν σφραγισμένοι (στεγανοποιημένοι) και/ή χωρίς ανάγκη συντήρησης.

Οι συσσωρευτές VRLA διαφέρουν από τους συμβατικούς συσσωρευτές μολύβδου-οξέος ως προς το ότι περιέχουν περιορισμένη ποσότητα ηλεκτρολύτη («ακόρεστοι» σε ηλεκτρολύτη), ο οποίος μάλιστα βρίσκεται «ακινητοποιημένος», είτε με απορρόφηση στον διαχωριστή είτε με σχηματισμό μιας πηκτής (gel) με προσθήκη σε αυτόν οξειδίου του πυριτίου. Αυτό επιτρέπει στα συστήματα αυτά να τοποθετούνται σε διάφορους προσανατολισμούς στις διατάξεις τις οποίες τροφοδοτούν με ηλεκτρικό ρεύμα, χωρίς κίνδυνο διαρροών.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στους περισσότερους τύπους συσσωρευτών μολύβδου η χωρητικότητα των κελιών εξαρτάται από την ποσότητα των θετικών ενεργών υλικών. Η περιορισμένη ποσότητα ηλεκτρολύτη και η περίσσεια αρνητικών ενεργών υλικών διευκολύνουν την επανένωση του οξυγόνου, το οποίο παράγεται κατά τη διάρκεια υπερφόρτισης ή διατήρησης του συστήματος υπό τάση συντήρησης, με το αρνητικό ενεργό υλικό. Στην πράξη το οξυγόνο αντιδρά με τον μολύβδο των αρνητικών ηλεκτροδίων, παρουσία του θειικού οξέος, και σχηματίζει θειικό μολύβδο και νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι η ποσότητα του νερού στον ηλεκτρολύτη παραμένει σταθερή και δεν απαιτείται οποιαδήποτε συντήρηση των συστημάτων αυτών.

Σε έναν συμβατικό συσσωρευτή μολύβδου, η διάχυση του αέριου οξυγόνου μέσα από τη μάζα του ηλεκτρολύτη προς το ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι πολύ αργή διαδικασία, με αποτέλεσμα όλη η ποσότητα των αερίων υδρογόνου και οξυγόνου να διαφεύγει από το κελί, αντί αυτά να επανενώνονται προς παραγωγή νερού. Αντίθετα στους τύπου VRLA συσσωρευτές, η ποσότητα ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται είναι πολύ μικρή, γεγονός που διευκολύνει την κινητική της επανένωσης του οξυγόνου. Επίσης η χρήση της βαλβίδος πίεσης βοηθά την αντίδραση αυτή, αφ' ενός μεν περιορίζοντας τη διαρροή των αερίων από το κελί προς το περιβάλλον αφ' ετέρου με αύξηση της πίεσης στο κελί. Με τον τρόπο αυτό κάτω από συγκεκριμένους ρυθμούς φόρτισης και υπερφόρτισης δεν παρατηρείται διαρροή αέριου οξυγόνου, αφού αυτό επανενώνεται κατά 100%. Σε συνήθη λειτουργία, μικρές ποσότητες υδρογόνου διαφεύγουν. Η διαρροή υδρογόνου είναι σημαντική για τη διατήρηση της εσωτερικής χημικής ισορροπίας. Η κατασκευή του πλέγματος μολύβδου στους VRLA συσσωρευτές περιορίζει την ποσότητα του παραγόμενου αέριου υδρογόνου.

Οι συσσωρευτές VRLA κατασκευάζονται συνήθως σε δύο σχήματα, το ένα με σπειροειδώς περιελιγμένα ηλεκτρόδια (gel-roll κατασκευή), τα οποία τοποθετούνται σε κυλινδρικά δοχεία και το δεύτερο με επίπεδες πλάκες σε πρισματικά δοχεία. Τα κυλινδρικά δοχεία μπορούν να διατηρούν υψηλότερες εσωτερικές πιέσεις, χωρίς κίνδυνο παραμορφώσεων και έτσι μπορεί να σχεδιάζονται ώστε να έχουν υψηλότερη πίεση εκτόνωσης από τα πρισματικά κελιά. Σε ορισμένα συστήματα χρησιμοποιείται ένα εξωτερικό μεταλλικό δοχείο για να αποτρέπει πιθανές πλαστικές παραμορφώσεις σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις στο εσωτερικό των κελιών. Οι τιμές των

πιέσεων εκτόνωσης μπορεί να κυμαίνονται από 1psi έως 2psi (1 psi=1pound/inch<sup>2</sup> =6895 Pa) για έναν μεγάλο πρισματικό συσσωρευτή, μέχρι 25-40 psi για ενισχυμένο με μεταλλικό περίβλημα κυλινδρικό συσσωρευτή.

Κύριο πρόβλημα των VRLA συσσωρευτών είναι ότι λόγω της μικρής ποσότητας ηλεκτρολύτη που περιέχουν, ο οποίος αποτελεί ένα εσωτερικό μέσο ψύξης και βοηθάει στην ψύξη τους, παρουσιάζουν προβλήματα όταν λειτουργούν σε ακραίες συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες, πράγμα που περιορίζεται στους συμβατικούς τύπους.

Οι συσσωρευτές VRLA βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στην αγορά συστημάτων ισχύος σε αναμονή, από συστήματα χαμηλής ισχύος, γενικά μικρότερης των 5 KVA, όπως σε φωτισμό ανάγκης ή σε συστήματα μη διακοπτόμενης τροφοδοσίας ισχύος (UPS) υπολογιστών, μέχρι συστήματα UPS υψηλής ισχύος σε τηλεπικοινωνιακές εγκαταστάσεις. Τα χαμηλής ισχύος συστήματα UPS χρησιμοποιούνται συνήθως όταν απώλειες ισχύος είναι αποδεκτές, εφόσον όμως η ισχύς επαρκεί για τον χρόνο που απαιτείται μέχρι τον ασφαλή τερματισμό της λειτουργίας του εξοπλισμού. Σε εφαρμογές υψηλής ισχύος, η μονάδα UPS απαιτείται να παρέχει ισχύ έως ότου μια γεννήτρια αρχίσει να τροφοδοτεί το σύστημα. Η ζωή ενός συστήματος VRLA σε μια εφαρμογή εξαρτάται από τον σχεδιασμό και την ποιότητα της κατασκευής αλλά και από τη χρήση. Γενικά τα τεχνικά χαρακτηριστικά που δίδονται από τους κατασκευαστές αφορούν θερμοκρασίες λειτουργίας 25°C. Οποιαδήποτε απόκλιση από αυτή τη θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε κακή λειτουργία τους. Επίσης ένα άλλο πρόβλημα που παρουσιάζουν είναι η αυτοεκφόρτιση του αρνητικού ηλεκτροδίου, που οδηγεί σε μείωση του φορτίου και της χωρητικότητας. Διάφοροι τρόποι επίλυσης των προβλημάτων αυτών έχουν μελετηθεί, όμως το πρόβλημα της ασφάλειας της χρήσης τους που συνδέεται με τη δυσκολία διαχείρισης της θερμότητας παραμένει ανοικτό.

Τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των VRLA τύπου συσσωρευτών μολύβδου-οξέος παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 4.4.

**Πίνακας 4.4:** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος τύπου ρυθμιζόμενης βαλβίδας [3].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
<p>Δεν χρειάζονται συντήρηση</p> <p>Έχουν μέση διάρκεια ζωής για κανονική χρήση</p> <p>Έχουν δυνατότητα εκφόρτισης με μεγάλο ρυθμό</p> <p>Έχουν υψηλή απόδοση φορτίου</p> <p>Η κατάσταση φόρτισής τους μπορεί να προσδιοριστεί με μέτρηση της τάσης</p> <p>Η αυτοεκφόρτισή τους είναι πολύ μικρότερη από τους συμβατικούς συσσωρευτές μολύβδου και έτσι παρουσιάζουν μικρότερες απώλειες κατά την αποθήκευση</p> <p>Σχετικά χαμηλού κόστους</p>	<p>Πρέπει να αποθηκεύονται πλήρως εκφορτισμένοι</p> <p>Έχουν σχετικά χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα</p> <p>Έχουν μικρότερο κύκλο ζωής από τους συμβατικούς συσσωρευτές μολύβδου και τους σφραγισμένους νικελίου-καδμίου</p> <p>Μπορεί να εμφανίσουν μεγάλες θερμικές απώλειες σε περίπτωση λανθασμένης φόρτισης ή κακής διαχείρισης της θερμότητας</p>



Διαθέσιμοι σε διάφορα μεγέθη	Είναι περισσότερο ευαίσθητοι σε υψηλές θερμοκρασίες από τους συμβατικούς συσσωρευτές μολύβδου
------------------------------	---

#### **4.1.3 ΑΛΚΑΛΙΚΟΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ-ΣΙΔΗΡΟΥ**

Οι συσσωρευτές αυτοί ανήκουν στην κατηγορία των αλκαλικών επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών νικελίου, οι οποίοι χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια σιδήρου σαν ανόδους. Από την αρχή του εικοστού αιώνα που κατασκευάστηκαν από τους Junger στην Ευρώπη και Edison στις ΗΠΑ, οι συσσωρευτές σιδήρου-νικελίου, γνωστοί και ως συσσωρευτές Edison, συνεχίζουν μέχρι και σήμερα να κατασκευάζονται με τρόπο παρόμοιο με αυτόν της αρχικής κατασκευής τους. Ορισμένες βελτιώσεις έγιναν ώστε να προκύψουν συστήματα με καλύτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας και μικρότερα κόστη.

Τα ανοδικά ηλεκτρόδια στους συσσωρευτές αυτούς αποτελούνται από μεταλλική σκόνη σιδήρου, ενώ τα καθοδικά από οξυ-υδροξείδιο του νικελίου. Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα υδροξειδίου του καλίου ~ 20%, στο οποίο προστίθεται μικρή ποσότητα υδροξειδίου του λιθίου για βελτίωση της αγωγιμότητας και για σταθεροποιητική επίδραση επί της χωρητικότητας του θετικού ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια της φόρτισης-εκφόρτισης. Τα ενεργά υλικά συμπίεζονται σε κατάλληλα διαμορφωμένους διάτρητους χαλύβδινους υποδοχείς, με μικρή ποσότητα υδραργύρου στην κάθοδο και λεπτά διαμερισμένο νικέλιο στην άνοδο, για αύξηση της αγωγιμότητας.

Οι συσσωρευτές αυτοί αποτελούν ένα πολύ στιβαρό και ανθεκτικό σε υπερφορτίσεις, υπερεκφορτίσεις και βραχυκυκλώματα σύστημα, το οποίο μπορεί να έχει πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής, με αντοχή σε πολλές επαναλαμβανόμενες βαθιές εκφορτίσεις υπό ακραίες συνθήκες. Συχνά χρησιμοποιούνται σαν εφεδρικές πηγές ηλεκτρικής ενέργειας σε κατάσταση αναμονής με διάρκεια ζωής περισσότερο από 20 χρόνια.

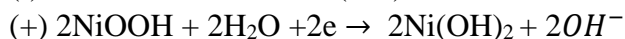
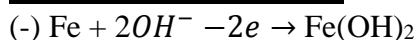
Η απόδοση του ρεύματος φόρτισης είναι περίπου 80%, μικρότερη από την αντίστοιχη των συσσωρευτών μολύβδου, λόγω παράπλευρων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη φόρτισή τους και η ενεργειακή απόδοσή τους είναι περίπου 60%. Η αρχικά παραγόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη είναι 1,4 V αλλά πέφτει απότομα στην αρκετά σταθερή τιμή της τάσης εκφόρτισης των 1,25-1,3 V. Κατά τη λειτουργία τους ο ηλεκτρολύτης δεν καταναλώνεται και έτσι απαιτείται μικρός όγκος, οπότε το στοιχείο μπορεί να είναι πιο συμπαγές και ελαφρύτερο από το αντίστοιχο του συσσωρευτή μολύβδου.

Παρακάτω συνοψίζονται ορισμένα από τα γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών νικελίου-σιδήρου.

## Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών νικελίου-σιδήρου

(-) Fe / KOH / NiOOH (+)

### Αντιδράσεις εκφόρτισης



- Η ονομαστική τάση τους είναι 1,2V, οπότε για την κατασκευή κάθε φορά συστημάτων συγκεκριμένης τάσης συνδέεται ο απαραίτητος αριθμός κελιών σε σειρά.
- Οι συνήθειες θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -10 °C έως 45 °C και οι επιδόσεις τους σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν είναι καλές, κυρίως λόγω παθητικοποίησης του ηλεκτροδίου του σιδήρου, αύξησης της αντίστασης και του ιξώδους του ηλεκτρολύτη και επιβράδυνσης της κινητικής των αντιδράσεων στο ηλεκτρόδιο του νικελίου.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα στους 20 °C είναι περίπου 55 Wh/L και 30 Wh/kg, αντίστοιχη των συσσωρευτών μολύβδου, ενώ η πυκνότητα ισχύος τους είναι χαμηλή έως μέτρια. Έτσι δεν συνιστώνται για εφαρμογές που απαιτούν μεγάλους ρυθμούς εκφόρτισης, όπως για το ξεκίνημα των κινητήρων.
- Κατά την αποθήκευση στους 20 °C παρουσιάζουν έντονη αυτοεκφόρτιση και μεγάλες απώλειες ενέργειας της τάξης των 20-40%.
- Παρουσιάζουν σχεδόν οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης, δηλαδή μέτρια σταθερότητα τάσης κατά την εκφόρτιση. Σε μεγάλους όμως ρυθμούς εκφόρτισης η μεγάλη εσωτερική αντίστασή τους μειώνει την τιμή της τελικής τάσης σημαντικά.
- Ο κύκλος ζωής τους είναι πολύ μεγάλος και κυμαίνεται από 2000-4000 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης και μάλιστα για βάθη εκφόρτισης 80% DOD, ενώ η διάρκεια ζωής τους κυμαίνεται από 8-25 έτη.
- Τα ηλεκτρόδιά τους είναι λιγότερο ευαίσθητα σε φθορές από ολική εκφόρτιση ή υπερφόρτιση.
- Δεν περιέχουν τοξικά υλικά, όπως μόλυβδο και κάδμιο, που περιέχουν άλλοι τύποι επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών, κάτι το οποίο τους κάνει λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον.
- Ο ηλεκτρολύτης τους είναι διαβρωτικός και απαιτείται τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους να μην προσβάλλονται από αυτόν, όπως επίσης να λαμβάνονται μέτρα προφύλαξης κατά τη συντήρηση των συστημάτων αυτών και τους χειρισμούς τους.

Όπως φαίνεται από τα χαρακτηριστικά τους οι συσσωρευτές νικελίου-σιδήρου, σε σύγκριση με τους συσσωρευτές μολύβδου-οξέος και άλλους τύπους επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών, παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα, όπως χαμηλότερη πυκνότητα ισχύος, χειρότερη διατήρηση φορτίου, κακή λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλότερο κόστος κατασκευής. Επίσης παρουσιάζουν συγκριτικά υψηλή διάβρωση, μεγάλα ποσοστά αυτεκφόρτισης και ανάγκη για συχνή συντήρηση, λόγω σημαντικής έκλυσης αερίων κατά τη φόρτισή τους. Τέλος έχουν μικρότερη συνολική ενεργειακή αποδοτικότητα λόγω της χαμηλής υπέρτασης

έκλυσης υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο σιδήρου. Για τους λόγους αυτούς έχουν εκτοπιστεί από τις περισσότερες εφαρμογές από άλλους τύπους συσσωρευτών.

#### **4.1.4 ΑΛΚΑΛΙΚΟΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ-ΚΑΔΜΙΟΥ**

Οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου ανήκουν και αυτοί στην κατηγορία των αλκαλικών επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών, αφού χρησιμοποιούν σαν ηλεκτρολύτη διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, όπως και οι συσσωρευτές νικελίου-σιδήρου. Μονοπωλούν σχεδόν την αντίστοιχη αγορά μεταξύ των αλκαλικών συσσωρευτών και αν και υπερτερούν σε πολλά χαρακτηριστικά ως προς τους συσσωρευτές μολύβδου, κατέχουν τμήμα πολύ μικρότερο του 10% της παγκόσμιας κατανάλωσης. Εμπορικά κατασκευάζονται σε ποικιλία μεγεθών, από μικρά συμβατικά συστήματα μέχρι και μεγάλα βιομηχανικά, σφραγισμένα ή εξαεριζόμενα.

Τα θετικά τους ηλεκτρόδια αποτελούνται από το ίδιο ενεργό υλικό με τους συσσωρευτές νικελίου-σιδήρου, το οξυ-υδροξείδιο του νικελίου, ενώ στα αρνητικά τους ηλεκτρόδια χρησιμοποιείται σαν ενεργό υλικό οξυ-υδροξείδιο του καδμίου, το οποίο μετά την αρχική φόρτιση ανάγεται σε μεταλλικό κάδμιο. Στα θετικά ηλεκτρόδια γίνονται προσθήκες γραφίτη για βελτίωση της αγωγιμότητας και βάριου ή κοβάλτιου για βελτίωση της διάρκειας ζωής και της χωρητικότητας. Στα αρνητικά ηλεκτρόδια προστίθενται ποσότητες σιδήρου ή ενώσεων του σιδήρου και μερικές φορές και του νικελίου για σταθεροποίηση του καδμίου και βελτίωση των ηλεκτροδιακών δράσεων και της αγωγιμότητας.

Σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, στο οποίο προστίθεται μικρή ποσότητα υδροξειδίου του λιθίου για βελτίωση του κύκλου ζωής και της λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως και στα συστήματα νικελίου-σιδήρου.

Η ονομαστική τους τάση είναι 1,2 V. Κατά τη φόρτισή τους, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής των ενεργών ουσιών των ηλεκτροδίων γίνονται σε ανταγωνισμό με τις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης του νερού, οπότε εκλύονται αέρια οξυγόνο και υδρογόνο, τα οποία στα σφραγισμένα συστήματα επανενώνονται στο εσωτερικό των κελιών ενώ στα εξαεριζόμενα αφήνονται να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα.

Τρεις είναι οι κύριοι τύποι συσσωρευτών νικελίου-καδμίου. Αυτοί με ηλεκτρόδια λεπτών πλακών με θήκες (pocket plate batteries), αυτοί με ηλεκτρόδια από πλάκες πυροσυσσωματωμένου μετάλλου (sintered plate batteries) και αυτοί με ηλεκτρόδια από πλάκες με ίνες νικελίου (fiber nickel cadmium batteries - FNC συσσωρευτές).

Οι συσσωρευτές λεπτών πλακών κατασκευάζονται από λωρίδες επινικελωμένου χάλυβα σε μορφή πλακών με “θήκες”, μέσα στις οποίες τοποθετείται το ενεργό υλικό των ηλεκτροδίων σε μορφή μπρικέτας ή σκόνης και μετά από κατάλληλη διεργασία συμπίεσης παίρνουν τη μορφή λεπτών πλακών. Το μέγεθος της τελικής πλάκας εξαρτάται από τον αριθμό των λωρίδων που συνενώνονται. Στην τελική διαμόρφωση πλάκες θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων τοποθετούνται σε αλληλοδιαδοχή και μονώνονται μεταξύ τους με κατάλληλες λεπτά μονωτικά υλικά σε σχήμα φύλλων ή

ράβδων. Οι συσσωρευτές αυτοί παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα και μεγάλο χρόνο αποθήκευσης (μεγαλύτερο από 20 χρόνια), χωρίς καμμία ιδιαίτερη απαίτηση συντήρησης και μπορούν να λειτουργούν με σχετικά μεγάλους ρυθμούς εκφόρτισης και σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Είναι ανθεκτικοί σε ακραίες μηχανικές και ηλεκτρικές συνθήκες, όπως υπερφόρτιση και εσωτερικά βραχυκυκλώματα, ενώ το κόστος τους είναι μικρότερο από άλλους τύπους αλκαλικών συσσωρευτών, όμως μεγαλύτερο από τους μολύβδου-οξέος. Για τους λόγους αυτούς είναι ιδανικές πηγές ηλεκτρικού ρεύματος σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης π.χ. νοσοκομεία, ενώ χρησιμοποιούνται ακόμη για φωτισμό τρένων, σε μηχανισμούς μετάδοσης κίνησης, εκκίνηση μηχανών κ.λ.π. Σε κοινές εφαρμογές με τους συσσωρευτές μολύβδου-οξέος έχουν καλύτερη απόδοση αλλά μεγαλύτερο κόστος.

Οι συσσωρευτές πυροσυσσωματωμένων πλακών κατασκευάζονται σε μεγάλη ποικιλία μεγεθών, με ορθογωνικές πλάκες, κυλινδρικά στοιχεία ή στοιχεία σε μέγεθος κουμπιού. Τα ηλεκτρόδιά τους κατασκευάζονται από πυροσυσσωματωμένο μέταλλο, υψηλού πορώδους και μεγάλης επιφάνειας, πάνω στο οποίο εμποτίζεται το ενεργό υλικό των ηλεκτροδίων με διάφορες τεχνικές. Ο εμποτισμός επαναλαμβάνεται πολλές φορές ώστε να δημιουργηθεί υψηλό φορτίο ενεργού υλικού. Οι συσσωρευτές αυτοί έχουν χαμηλότερη εσωτερική αντίσταση, μεγαλύτερες ταχύτητες εκφόρτισης και καλύτερη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τους λεπτών πλακών με θήκες. Όμως είναι μεγαλύτερου κόστους και πιο πολύπλοκοι στην κατασκευή, ενώ χρησιμοποιούν μεγάλη ποσότητα νικελίου και δεν είναι πρακτικοί για μέτριου ρυθμού εκφόρτισης χονδρά ηλεκτρόδια ή για κελιά με χωρητικότητα μεγαλύτερη των 100 Ah.

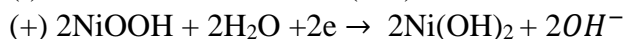
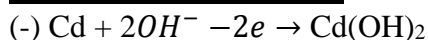
Προσπάθειες για καλύτερη αξιοποίηση των ακριβών υλικών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου και για απλοποίηση των τεχνικών κατασκευής τους, οδήγησαν στην ανάπτυξη του τρίτου τύπου συσσωρευτών νικελίου-καδμίου, όπου σαν ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται πλάκες από ίνες καθαρού νικελίου ή πιο συχνά επινικελωμένες πλαστικές ίνες (FNC συσσωρευτές). Στη δεύτερη περίπτωση το πλαστικό μετά την επινικέλωση καίγεται, αφήνοντας ένα στρώμα από κοίλες ίνες νικελίου. Με τον τρόπο αυτό τα ηλεκτρόδια αποκτούν δομή πολύ μεγάλου πορώδους, που επιτρέπει τη φόρτωση με μεγάλη ποσότητα ενεργών υλικών και την καλή διεύθυνση του ηλεκτρολύτη. Έτσι αποκτούν μεγάλη ενεργή επιφάνεια, γίνονται πιο ελαφρά και πιο αγωγίμα και είναι πιο εύκολο να κατασκευαστούν, αφού παρακάμπτεται το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης και του εμποτισμού με ενεργά υλικά. Ο σχεδιασμός αυτός αποτέλεσε ένα σημαντικό βήμα στην τεχνολογία των συσσωρευτών και έχει οδηγήσει σε σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις ισχύος του συστήματος, μεγαλύτερες αποδόσεις κατά τη φόρτιση, αποφυγή έκλυσης αερίων κατά την υπερφόρτιση, μειωμένες ανάγκες για συμπλήρωση με νερό στα εξαεριζόμενου τύπου συστήματα και βελτιωμένη λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης, η ιδιαίτερη αυτή δομή των ηλεκτροδίων, τους προσδίδει κάποια ευκαμψία, η οποία επιτρέπει τις διαστολές και συστολές κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση, περιορίζοντας έναν από τους κύριους λόγους φθοράς των ηλεκτροδίων και αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής τους.

Παρακάτω συνοψίζονται ορισμένα από τα γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου.

## Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου

### (-) Cd / KOH / NiOOH (+)

#### Αντιδράσεις εκφόρτισης



- Η ονομαστική τάση τους είναι περίπου 1,2 V, οπότε για την κατασκευή κάθε φορά συστημάτων συγκεκριμένης τάσης συνδέεται ο απαραίτητος αριθμός κελιών σε σειρά.
- Οι συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -50 °C έως 60 °C ανάλογα με τον τύπο του συστήματος και με τον τύπο FNC να παρουσιάζει το μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών.
- Η ειδική τους ενέργεια στους 20 °C είναι περίπου αντίστοιχη με την των συσσωρευτών μολύβδου και ανάλογα με τον τύπο του συστήματος είναι ίση με 20 Wh/Kg για τους εξαεριζόμενους λεπτών πλακών με θήκες, 30-40 Wh/Kg για τους εξαεριζόμενους πυροσυσσωματωμένων πλακών, 35 Wh/Kg για τους σφραγισμένους και 10-40 Wh/Kg για τους FNC.
- Η ενεργειακή τους πυκνότητα διαφέρει αρκετά ανάλογα με τον τύπο του συστήματος και είναι χαμηλή για τον τύπο λεπτών πλακών με θήκες (40 Wh/L), μεγαλύτερη για τον τύπο πυροσυσσωματωμένων πλακών 60-100 Wh/L ενώ για τον τύπο FNC χαμηλότερη (15-80 Wh/L).
- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι ανάλογα με τον τύπο μέτρια, υψηλή ή πολύ υψηλή, με τον τύπο FNC να παρουσιάζει τις μεγαλύτερες αποδόσεις ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Κατά την αποθήκευση στους 20 °C παρουσιάζουν αυτοεκφόρτιση, μικρότερη όμως από τα άλλα επαναφορτιζόμενα συστήματα νικελίου-σιδήρου και μολύβδου, η οποία είναι της τάξης του 5-15% ανάλογα με τον τύπο του συστήματος και με μικρότερες απώλειες για το εξαεριζόμενο σύστημα λεπτών πλακών με θήκες.
- Παρουσιάζουν οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης, δηλαδή σταθερότητα τάσης κατά την εκφόρτιση.
- Ο κύκλος ζωής τους μπορεί να είναι πολύ μεγάλος και να φθάσει τους 10000 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης για τον τύπο FNC και τους 2000 κύκλους για τους άλλους δύο τύπους.
- Η διάρκεια ζωής τους για τους εξαεριζόμενους κυμαίνεται από 8-25 έτη για τους λεπτών πλακών, 3-10 έτη για τους πυροσυσσωματωμένων πλακών, 2-5 έτη για τους σφραγισμένους και 5-20 έτη για τους FNC.
- Κατασκευάζονται σε διάφορους τύπους, πρισματικοί, κυλινδρικοί και τύπου κουμπιού, με χωρητικότητες που κυμαίνονται από λίγα Ah, για τους τύπου κουμπιού, μέχρι μεγάλα πρισματικά κελιά με 1440 Ah.
- Τα σφραγισμένου τύπου συστήματα είναι συστήματα που δεν απαιτούν συντήρηση.
- Είναι ανθεκτικά σε ακραίες φυσικές και ηλεκτρικές συθήκες.
- Περιέχουν κάδμιο που είναι ένα τοξικό μέταλλο και απαιτεί ιδιαίτερους χειρισμούς.

- Ο ηλεκτρολύτης τους είναι διαβρωτικός και πρέπει να λαμβάνονται μέτρα προφύλαξης κατά τη συντήρηση των συστημάτων αυτών και τους χειρισμούς τους καθώς επίσης να επιλέγονται ανθεκτικά υλικά για την κατασκευή τους.

Τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 4.5.

**Πίνακας 4.5:** Κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων συσσωρευτών νικελίου-καδμίου [3].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
<p>Έχουν μεγάλο κύκλο ζωής ακόμα και για μεγάλα βάθη εκφόρτισης και είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί και αξιόπιστοι</p> <p>Δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από ακραίες ηλεκτρικές και φυσικές συνθήκες</p> <p>Δεν απαιτούν ιδιαίτερη συντήρηση</p> <p>Παρουσιάζουν καλή λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλά ποσοστά εκφόρτισης</p> <p>Έχουν πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής κατά την αποθήκευση</p> <p>Οι FNC έχουν πολύ μεγάλη πυκνότητα ισχύος, μεγαλύτερη από τους μολύβδου-οξέος και από τους άλλους τύπους αλκαλικών συσσωρευτών και ικανότητα γρήγορης επαναφόρτισης</p>	<p>Περιέχουν κάδμιο που είναι τοξικό</p> <p>Είναι χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας ανά μονάδα όγκου</p> <p>Έχουν μεγαλύτερο κόστος από τους μολύβδου-οξέος</p> <p>Έχουν χειρότερη απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες από τον σφραγισμένο συσσωρευτή μολύβδου-οξέος</p>

#### **4.1.5 ΑΛΚΑΛΙΚΟΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ-ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ**

Όπως έχει αναφερθεί και στους πρωτεύοντες συσσωρευτές, ο ψευδάργυρος αποτελεί ιδανικό υλικό για την κατασκευή αρνητικών ηλεκτροδίων αλκαλικών συσσωρευτών, λόγω του υψηλού ηλεκτροδιακού δυναμικού του. Είναι το πιο ηλεκτροθετικό από τα κοινά μέταλλα, το οποίο μπορεί να αποτίθεται ηλεκτρολυτικά από υδατικά διαλύματα. Ως εκ τούτου ο συσσωρευτής νικελίου-ψευδαργύρου αναμένεται να έχει μια συγκριτικά υψηλή τιμή ονομαστικής τάσης και αντίστοιχα υψηλή ειδική ενέργεια. Στην πράξη ένα ηλεκτρικό κελί νικελίου-ψευδαργύρου εκφορτίζεται στα 1,6 V και μπορεί να αποδώσει μέχρι και 90-100 Wh/kg ανάλογα με τον σχεδιασμό του, ενώ οι βιομηχανικοί συσσωρευτές έχουν απόδοση περίπου 70 Wh/kg. Οι ενεργειακές αυτές αποδόσεις είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, νικελίου-σιδήρου ή νικελίου-καδμίου, και είναι εξαιρετικά καλές για ηλεκτρικά οχήματα, επειδή διπλασιάζεται σχεδόν το εύρος της ημερήσιας παροχής συγκριτικά με αυτήν των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος.

Επιπλέον, ο ψευδάργυρος είναι αρκετά φθηνότερος από ότι το κάδμιο και είναι μη τοξικός.

Το σύστημα χρησιμοποιεί τα ίδια θετικά ηλεκτρόδια με τα προηγούμενα συστήματα νικελίου-σιδήρου και νικελίου-καδμίου και αρνητικά ηλεκτρόδια από ψευδάργυρο/οξυ-υδροξείδια του ψευδαργύρου. Ηλεκτρολύτης είναι και πάλι διάλυμα υδροξειδίου του καλίου ενώ κατασκευάζονται διάφοροι τύποι πρισματικών ή κυλινδρικών κελιών, εξαεριζόμενων ή σφραγισμένων.

Το σύστημα νικελίου-ψευδαργύρου έχει μελετηθεί εκτενώς για εφαρμογές σε συστήματα έλξης και ηλεκτρικά οχήματα. Η ανάπτυξή του παρεμποδίστηκε για πολλά χρόνια, λόγω του περιορισμένου κύκλου ζωής που παρουσίαζε και που απεδίδετο αρχικά στη μεγάλη διαλυτότητα του ψευδαργύρου στον αλκαλικό ηλεκτρολύτη, σε σύγκριση με το κάδμιο ή τον σίδηρο. Λόγω αυτού ο ψευδάργυρος δεν αποτίθετο ομοιόμορφα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων κατά την επαναφόρτιση, αλλά συσσωρευόταν προς το κατώτερο μέρος των αρνητικών πλακών, γεγονός που προκαλούσε μεταβολές στο σχήμα των ηλεκτροδίων και μείωνε τη χωρητικότητα. Επίσης παρουσιαζόταν μια αξιοσημείωτη τάση για σχηματισμό δενδριτών ψευδαργύρου, οι οποίοι καθώς μεγάλωναν σε μέγεθος ήταν δυνατό να διαπεράσουν το διαχωριστικό και να προκαλέσουν εσωτερικό βραχυκύκλωμα. Για τους λόγους αυτούς, ένα μεγάλο κομμάτι έρευνας στράφηκε κατά τα τελευταία χρόνια προς την αποσαφήνιση και εξάλειψη των προβλημάτων αυτών, με θετικά αποτελέσματα σε πολλές περιπτώσεις. Έτσι πρωτότυποι συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου, με σταθεροποιημένα ηλεκτρόδια ψευδαργύρου, έχουν επιτύχει μέχρι και 500 κύκλους ζωής, αλλά η επίδοση αυτή είναι ακόμη πολύ χαμηλή ώστε να κυκλοφορήσουν εμπορικά ως συσσωρευτές έλξης για ηλεκτρικά οχήματα. Ωστόσο η βελτίωση του κύκλου ζωής τους οδήγησε και πάλι σε αύξηση του ενδιαφέροντος για χρήση του συστήματος αυτού σε μια ευρεία ποικιλία εμπορικών εφαρμογών.

Τα ηλεκτρόδια νικελίου στα συστήματα αυτά κατασκευάζονται είτε υπό τη μορφή λεπτών πλακών με θήκες είτε υπό τη μορφή πυροσυσσωματωμένων πλακών είτε χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από ίνες νικελίου. Επίσης έχουν αναπτυχθεί και ηλεκτρόδια όπου το ενεργό υλικό αλέθεται και αναμιγνύεται με ένα συνδετικό πλαστικό υλικό, συνήθως πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon-PTFE). Στη συνέχεια ακολουθεί μορφοποίηση των ηλεκτροδίων με μηχανική κατεργασία εν θερμώ, οπότε το Teflon σχηματίζει πολύ λεπτά ινίδια, κλίμακας νανομέτρων, και σχηματίζει ένα τρισδιάστατο ελαστικό δίκτυο που συγκρατεί καλά στη δομή του τα ενεργά υλικά. Τέλος έχουν αναπτυχθεί ηλεκτρόδια όπου στα σύνθετα πλαστικοποιημένα θετικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιείται γραφίτης αντί μεταλλικού νικελίου, γεγονός που οδηγεί σε ηλεκτρόδια με πολύ μικρότερη ποσότητα μετάλλου, που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους και του βάρους τους. Το σύνθετο ενεργό υλικό των ηλεκτροδίων στηρίζεται πάνω σε ένα πολύ λεπτό μεταλλικό υπόστρωμα, που προσφέρει μηχανική αντοχή και παίζει τον ρόλο του συλλέκτη του ρεύματος.

Τα ηλεκτρόδια ψευδαργύρου κατασκευάζονται από οξείδια του ψευδαργύρου, τα οποία κατά την αρχική φόρτιση μετατρέπονται σε μεταλλικό ψευδάργυρο. Η αναγωγή αυτή γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό μετά από έναν αριθμό κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης και έτσι η λειτουργία του συστήματος βελτιώνεται μετά τον

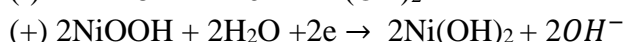
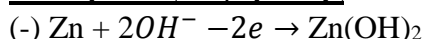
αρχικό κύκλο καθώς η ποσότητα του ψευδαργύρου αυξάνεται. Επίσης ηλεκτρόδια ψευδαργύρου μπορούν να κατασκευαστούν με παρόμοιο τρόπο με αυτόν των καθοδικών ηλεκτροδίων νικελίου με χρήση συνδετικού πλαστικού υλικού.

Παρακάτω συνοψίζονται ορισμένα από τα γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών νικελίου-ψευδαργύρου.

### **Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών νικελίου-ψευδαργύρου**

#### **(-) Zn / KOH / NiOOH (+)**

##### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**



- Η ονομαστική τάση τους είναι περίπου 1,65 V.
- Οι συνήθειες θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -10 °C έως 50 °C.
- Η ειδική τους ενέργεια στους 20 °C είναι 50-60 Wh/Kg και η ενεργειακή τους πυκνότητα 80-120 Wh/L, υψηλότερες γενικά από τους άλλους τύπους επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών.
- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι υψηλή και παρουσιάζουν οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης, δηλαδή σταθερότητα τάσης κατά την εκφόρτιση.
- Κατά την αποθήκευση στους 20 °C παρουσιάζουν αυτοεκφόρτιση μικρότερη του 20%, ανάλογα με τον σχεδιασμό του συστήματος.
- Ο κύκλος ζωής τους μετά από βελτιώσεις και σταθεροποίηση του ηλεκτροδίου ψευδαργύρου έχει φθάσει τους 500 κύκλους φόρτισης-αυτοεκφόρτισης.
- Κατασκευάζονται σε διάφορους τύπους, πρισματικοί, κυλινδρικοί με χωρητικότητες που κυμαίνονται από λίγα Ah μέχρι 100 Ah.
- Είναι σχετικά χαμηλότερου κόστους αφού δεν περιέχουν κάδμιο και με μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών νικελίου-ψευδαργύρου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 4.6.

**Πίνακας 4.6:** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συσσωρευτών νικελίου-ψευδαργύρου [3].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Μπορεί να επαναφορτίζονται γρήγορα Έχουν καλή ειδική ενέργεια Έχουν καλό κύκλο ζωής Έχουν χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις Το κόστος τους είναι συγκριτικά χαμηλό ανά βατώρα Οι πρώτες ύλες κατασκευής τους είναι άφθονες στη φύση	Έχουν σχετικά χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου Υψηλότερο κόστος από τις μολύβδου-οξέος



Κατασκευάζονται και σε σχεδιασμούς με σφραγισμένα κελιά που δεν απαιτούν συντήρηση	
--	--

**4.1.6 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ - ΥΔΡΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

Οι συσσωρευτές νικελίου-υδριδίων μετάλλων μοιάζουν με τους σφραγισμένους συσσωρευτές νικελίου-καδμίου, με τη διαφορά ότι στο αρνητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται αντί καδμίου ένα κράμα στο οποίο απορροφάται υδρογόνο. Δύο τύποι κραμάτων χρησιμοποιούνται συνήθως. Ο ένας αποτελείται από κράματα σπάνιων γαιών, κυρίως λανθανίου-νικελίου (LaNi<sub>5</sub>), και είναι γνωστός σαν τύπος κράματος AB<sub>5</sub>, και ο άλλος από κράματα αποτελούμενα από τιτάνιο και ζirkόνιο, γνωστός σαν τύπος κράματος AB<sub>2</sub>. Η προσθήκη άλλων στοιχείων ή η αντικατάσταση κάποιων από τα παραπάνω έχουν οδηγήσει σε βελτιώσεις σχετικά με την αποθήκευση του υδρογόνου, την αύξηση του κύκλου ζωής, περιορίζοντας τη διάβρωση των ηλεκτροδίων και τη μείωση του κόστους. Στα κράματα αυτά πραγματοποιείται αντιστρεπτή απορρόφηση-εκρόφιση υδρογόνου, καθώς το σύστημα φορτίζεται ή εκφορτίζεται.

Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα υδροξειδίου του καλίου και η ονομαστική τάση των κελιών 1,2 V, ενώ κατασκευάζονται διάφοροι τύποι κελιών, κυλινδρικά, πρισματικά, φορητά, βιομηχανικού τύπου και κίνησης.

Κατά την εκφόρτιση, το υδρίδιο του μετάλλου οξειδώνεται προς μέταλλο και το οξυυδροξείδιο του νικελίου ανάγεται προς υδροξείδιο του νικελίου, ενώ με κατάλληλο σχεδιασμό εξασφαλίζεται η επανένωση του εκλυόμενου προς το τέλος της εκφόρτισης ή φόρτισης οξυγόνου, με αποτέλεσμα να ελέγχεται η αύξηση της πίεσης στο κελί.

Η βασική ιδέα για την ανάπτυξη του συστήματος νικελίου-υδριδίων μετάλλων προήλθε από την έρευνα για την αποθήκευση υδρογόνου, στη δεκαετία του 1970, για χρήση ως εναλλακτική πηγή ενέργειας. Τώρα που η τεχνολογία αυτή είναι ώριμη, οι μπαταρίες νικελίου-υδριδίων μετάλλων έχουν αρχίσει και βρίσκουν χρήση σε εφαρμογές υψηλής τάσης και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Τα ηλεκτρόδια υδριδίων των μετάλλων έχουν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τα ηλεκτρόδια καδμίου. Έτσι η ποσότητα του αρνητικού ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται στο σύστημα μπορεί να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στο κελί νικελίου-καδμίου. Αυτό επιτρέπει στα θετικά ηλεκτρόδια να είναι μεγαλύτερου όγκου, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερη χωρητικότητα και μεγαλύτερο χρόνο

λειτουργίας για το σύστημα νικελίου-υδριδίων μετάλλων. Βελτιώσεις τόσο στα αρνητικά όσο και στα θετικά ηλεκτρόδια αύξησαν τις αποδόσεις του συστήματος, το οποίο μπορεί να λειτουργεί με μεγάλους ρυθμούς εκφόρτισης και διαθέτει μεγάλο κύκλο ζωής. Στην πράξη η πυκνότητα ενέργειάς τους είναι υπερδιπλάσια από αυτή των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και κατά 40% υψηλότερη από εκείνη των νικελίου-καδμίου. Επίσης καθώς δεν χρησιμοποιείται κάδμιο, είναι πιο φιλικό περιβαλλοντικά και περιορίζουν τα προβλήματα που σχετίζονται με την απόρριψη των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών νικελίου-καδμίου.

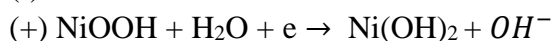
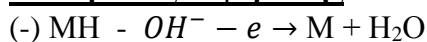
Το κόστος των συσσωρευτών νικελίου-υδριδίων μετάλλων ξεπερνά εκείνο των νικελίου-καδμίου, όμως η διαφορά αυτή μειώνεται εάν συνυπολογιστεί ο κίνδυνος από την τοξικότητα του καδμίου, ενώ είναι περίπου το μισό του κόστους των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών ιόντων λιθίου.

Παρακάτω συνοψίζονται ορισμένα από τα γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών νικελίου-υδριδίων μετάλλων.

### **Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών νικελίου-υδριδίων μετάλλων**



#### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**



- Η ονομαστική τάση τους είναι 1,2 V.
- Οι συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -20 °C έως 50 °C.
- Η ειδική τους ενέργεια στους 20 °C είναι 75 Wh/Kg και η ενεργειακή τους πυκνότητα 240 Wh/L, υψηλότερη γενικά από τους άλλους τύπους επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών.
- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι μέτρια έως υψηλή και παρουσιάζουν οριζόντια καμπύλη εκφόρτισης, δηλαδή σταθερότητα τάσης κατά την εκφόρτιση.
- Κατά την αποθήκευση στους 20 °C παρουσιάζουν αυτοεκφόρτιση μεταξύ 15-25%.
- Κατασκευάζονται σε διάφορους τύπους, πρισματικοί, κυλινδρικοί και τύπου κουμπιού με χωρητικότητες μέχρι 100 Ah.

Ακολουθεί πίνακας με τα κυριώτερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών νικελίου-υδριδίων μετάλλων.

**Πίνακας 4.7:** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών νικελίου-υδριδίων μετάλλων [20].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (Wh/kg), (μέχρι και διπλάσια της αντίστοιχης των νικελίου-καδμίου και μολύβδου-οξέος)	Παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά αυτοεκφόρτισης Ο συσσωρευτής χάνει τις ικανότητες αποθήκευσής του κατά τη διάρκεια

<p>Έχουν χαμηλή εσωτερική αντίσταση (όχι τόσο όσο των νικελίου-καδμίου)  Οι τυπικοί κύκλοι ζωής τους φθάνουν τους 3000 για μεγάλο βάθος εκφόρτισης (80% έως 100% DOD) ενώ για πολύ χαμηλό βάθος εκφόρτισης, π.χ. 4%, μπορεί να φτάσει μέχρι και πάνω από 350.000 κύκλους  Είναι στιβαροί και ανθεκτικοί και μπορεί και αντέχουν μεγάλες υπερφορτίσεις και υπερεκφορτίσεις  Έχουν σταθερή καμπύλη τάσης εκφόρτισης, ενώ η τάση μειώνεται έντονα στο τέλος  Έχουν ευρύ φάσμα θερμοκρασιών λειτουργίας  Παρουσιάζουν ικανότητα ταχείας φόρτισης: εφικτή φόρτιση σε 1 ώρα  Μπορούν να αποθηκεύονται σε διάφορα επίπεδα φόρτισης, είτε πλήρως φορτισμένοι είτε πλήρως αφορτιστοι  Είναι φιλικό προς το περιβάλλον (χωρίς κάδμιο, υδράργυρο ή μόλυβδο)  Πολύ ασφαλέστεροι από τα κελιά λιθίου λόγω της χρήσης πιο ήπιων ενεργειακών χημικών συστατικών, ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα σε εφαρμογές υψηλής ισχύος και εφαρμογές αυτοκινητοβιομηχανίας</p>	<p>μακροχρόνιας αποθήκευσης. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να λυθεί με τη φόρτιση και εκφόρτιση της μπαταρίας αρκετές φορές πριν από την επαναχρησιμοποίηση της  Παρουσιάζουν υψηλό βαθμό εκφόρτισης (όχι τόσο μεγάλο όσο του νικελίου-καδμίου)  Είναι λιγότερο ανθεκτικοί στην υπερφόρτιση από τους νικελίου-καδμίου  Λόγω της πιθανής αύξησης της πίεσης από έκλυση αερίων στο εσωτερικό τους πρέπει να ενσωματώνεται βαλβίδα εξαέρωσης  Η διατήρηση της φόρτισής τους είναι συνήθως περίπου 65% και μειώνεται με αύξηση της ταχύτητας φόρτισης, αν και αυτό αναμένεται να βελτιωθεί και να φτάσει έως το 85%  Ενώ μπορεί να έχουν υψηλή χωρητικότητα, αυτό δεν συμβαίνει κατ' ανάγκη σε όλους, δεδομένου ότι μπορούν να αποδώσουν πλήρη ισχύ μέχρι και 50% βάθος εκφόρτισης ανάλογα με την εφαρμογή  Η τάση των κελιών είναι μόνο 1,2 V που σημαίνει ότι χρειάζονται πολλά κελιά για να δημιουργηθούν συσσωρευτές υψηλής τάσης, σε αντίθεση με τα κελιά ιόντων λιθίου έχουν σχεδόν τριπλάσια τάση (3,2 V - 3,7 V) και πολύ υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας  Έχουν μικρότερη χωρητικότητα και τάση από τους αλκαλικούς πρωτεύοντες συσσωρευτές  Το κόστος των αρνητικών ηλεκτροδίων τους είναι μεγαλύτερο από άλλων συστημάτων και η διαθεσιμότητα του λανθανίου είναι περιορισμένη</p>
---	---

#### **4.1.7 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ**

Οι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές οξειδίου του αργύρου διακρίνονται για την υψηλή ειδική ενέργεια και πυκνότητα ισχύος τους. Το υψηλό κόστος του ηλεκτροδίου του αργύρου, ωστόσο, έχει περιορίσει τη χρήση τους, σε εφαρμογές όπου η υψηλή ειδική ενέργεια ή πυκνότητα ισχύος είναι τα κύρια ζητούμενα, όπως

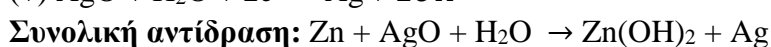
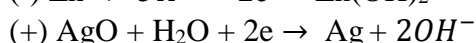
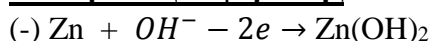
σε ελαφρύ ιατρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό, στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές.

Τα θετικά ηλεκτρόδια των συσσωρευτών αυτών κατασκευάζονται από οξείδιο του αργύρου και σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Σαν αρνητικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται κυρίως ηλεκτρόδια ψευδαργύρου, καδμίου και σιδήρου. Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα από τα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών αυτών.

### **Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου**



#### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**

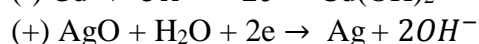
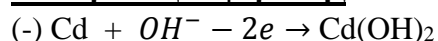


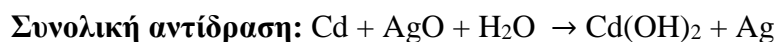
- Η ονομαστική τάση τους είναι 1,5 V.
- Οι συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -20 °C έως 60 °C.
- Η ειδική τους ενέργεια στους 20 °C είναι 105 Wh/Kg και η ενεργειακή τους πυκνότητα 180 Wh/L, τιμές από τις μεγαλύτερες από κάθε εμπορικά διαθέσιμο υδατικό δευτερεύοντα συσσωρευτή.
- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι πολύ υψηλή και μπορούν να λειτουργούν αποτελεσματικά με εξαιρετικά μεγάλους ρυθμούς εκφόρτισης. Υψηλότεροι ρυθμοί εκφόρτισης, όπως 20 φορές η ονομαστική χωρητικότητα (ρυθμός εκφόρτισης 20C), μπορεί να επιτευχθούν από ειδικά σχεδιασμένους συσσωρευτές του τύπου αυτού, λόγω της χαμηλής εσωτερικής αντίστασής τους. Ωστόσο οι υψηλοί αυτοί ρυθμοί εκφόρτισης πρέπει να είναι χρονικά περιορισμένης διάρκειας, λόγω της πιθανής αύξησης της θερμοκρασίας εντός των κελιών.
- Η καμπύλη εκφόρτισής τους είναι οριζόντια και διατηρούν σταθερές τάσεις κατά το μεγαλύτερο μέρος της εκφόρτισής τους.
- Κατά την αποθήκευση στους 20°C παρουσιάζουν μικρά ποσοστά αυτοεκφόρτισης, περίπου 5%, διατηρώντας έτσι πολύ καλά το φορτίο τους.
- Παρουσιάζουν γρήγορη φόρτιση.
- Έχουν μικρό κύκλο ζωής (50-100 κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης) και μειωμένη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Είναι ευαίσθητοι στις υπερφορτίσεις.
- Έχουν μεγάλο κόστος λόγω του αργύρου.
- Κατασκευάζονται κυρίως σαν πρισματικά κελιά με χωρητικότητα μικρότερη από 1 Ah και έως 1000 Ah ενώ ειδικοί σχεδιασμοί φθάνουν μέχρι 5000 Ah.

### **Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών καδμίου-οξειδίου του αργύρου**



#### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**





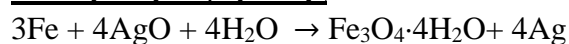
Αποτελούν μια ενδιάμεση λύση μεταξύ του συστήματος ψευδαργύρου-αργύρου, με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα αλλά μικρή διάρκεια ζωής, και του συστήματος νικελίου-καδμίου, με μεγάλη διάρκεια κύκλου ζωής αλλά χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα.

- Η ονομαστική τάση τους είναι 1,1 V.
- Οι συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -25 °C έως 70 °C.
- Η ειδική τους ενέργεια στους 20 °C είναι 70 Wh/Kg και η ενεργειακή τους πυκνότητα 120 Wh/L, τιμές περίπου 2 με 3 φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των συστημάτων νικελίου-καδμίου, του νικελίου-σιδήρου και μολύβδου-οξέος, αλλά μικρότερες από το σύστημα ψευδαργύρου-αργύρου.
- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι μέτρια έως υψηλή και τα χαρακτηριστικά εκφόρτισής τους με μεγάλους ρυθμούς εκφόρτισης δεν είναι τόσο καλά όσο του συστήματος ψευδαργύρου-αργύρου.
- Η καμπύλη εκφόρτισής τους είναι οριζόντια και διατηρούν σταθερές τάσεις κατά το μεγαλύτερο μέρος της εκφόρτισής τους.
- Κατά την αποθήκευση στους 20°C παρουσιάζουν εξαιρετική διατήρηση του φορτίου τους, με πολύ μικρά ποσοστά αυτοεκφόρτισης, περίπου 5%.
- Έχουν ένα σχετικά καλό κύκλο ζωής (300-800 κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης) ειδικά για κύκλους μικρού βάθους εκφόρτισης.
- Έχουν μειωμένη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Έχουν μεγάλο κόστος λόγω του αργύρου, το οποίο μάλιστα ανά μονάδα αποδιδόμενης ενέργειας είναι υψηλότερο και από αυτό του συστήματος ψευδαργύρου-αργύρου.
- Η μη χρήση μαγνητικών υλικών στην κατασκευή τους (νικέλιο, σίδηρος), τους καθιστά την κατάλληλη επιλογή για διάφορες επιστημονικές δορυφορικές εφαρμογές.
- Κατασκευάζονται κυρίως σαν πρισματικά κελιά με χωρητικότητα μικρότερη από 1 Ah και έως 1000 Ah.

### Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών σιδήρου-οξειδίου του αργύρου



#### Αντίδραση εκφόρτισης



- Η ονομαστική τάση τους είναι 1,1 V, ισοδύναμη εκείνης του συστήματος καδμίου-οξειδίου του αργύρου, αλλά χαμηλότερη από τα 1,5 V του συστήματος ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου.
- Μπορεί να παρέχουν υψηλή ενέργεια και ισχύ, παράλληλα με μεγάλη διάρκεια ζωής, κάτω από συνθήκες έντονης εκφόρτισης.
- Είναι ανθεκτικοί σε υπερφορτίσεις και υπερεκφορτίσεις και διατηρούν καλά τη χωρητικότητά τους κατά τη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας τους.
- Μειονεκτήματα του συστήματος είναι το κόστος και η ανάγκη διαχείρισης των αερίων και του νερού σε υπερφορτίσεις.
- Μέχρι στιγμής δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές πεδίου.

Και τα τρία παραπάνω συστήματα προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της μακράς διάρκειας ζωής και της διατήρησης σταθερής τάσης κατά το μεγαλύτερο μέρος της εκφόρτισής τους. Το τελευταίο αυτό χαρακτηριστικό σχετίζεται με το γεγονός ότι καθώς το οξείδιο του αργύρου ανάγεται προς μεταλλικό άργυρο κατά την εκφόρτιση, η αγωγιμότητα του ηλεκτροδίου του αργύρου αυξάνεται και αντισταθμίζει την επίδραση της πόλωσης.

#### **4.1.8. ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ**

Οι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου αποτελούν εξέλιξη των πρωτεύοντων αντίστοιχων αλκαλικών συσσωρευτών. Οι συσσωρευτές αυτοί παρήχθησαν εμπορικά, αλλά περιορισμένα, στα μέσα του 1970. Η κατασκευή τους σε κυλινδρικού τύπου συστήματα είναι παρόμοια με αυτή των πρωτεύοντων κελιών και οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια αντίστοιχες. Πλεονεκτήματά τους είναι το χαμηλότερο κόστος τους, σε σχέση με άλλους τύπους επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών, καθώς και η κατασκευή τους σε πλήρως φορτισμένη κατάσταση. Τα προβλήματα όμως που περιόρισαν την κατασκευή τους είναι ότι χάνουν την ικανότητα επαναφόρτισης λόγω της διόγκωσης της καθόδου εάν η εκφόρτισή τους συνεχιστεί κάτω από ένα επίπεδο της τιμής της τάσης. Έτσι απαιτείται έλεγχος της τάσης, ώστε να περιοριστεί η εκφόρτιση μέχρι το 1,1 έως 1V ανάλογα με το φορτίο και την ηλικία του συσσωρευτή, καθώς επίσης μειώνεται και η χωρητικότητα λόγω της υψηλότερης αυτής τιμής της τάσης αποκοπής. Επίσης στον σχεδιασμό του κελιού του συστήματος αυτού δεν είχε μελετηθεί η ικανότητα καταλυτικής επανένωσης του παραγόμενου αερίου υδρογόνου.

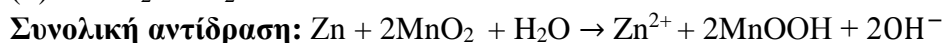
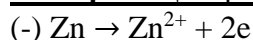
Ένας τρόπος να ελεγχθεί η εκφόρτιση του καθοδικού ηλεκτροδίου είναι να περιοριστεί η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου ψευδαργύρου, πράγμα που μπορεί όμως να οδηγήσει σε μικρή ικανότητα επαναφόρτισής του. Περαιτέρω έρευνα του συστήματος οδήγησε σε ανάπτυξη αξιόπιστων τεχνικών για περιορισμό της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου ψευδαργύρου και έτσι οι σημερινοί συσσωρευτές του τύπου αυτού μπορεί να εκφορτίζονται σε χαμηλότερες τιμές τάσης αποκοπής.

Παρακάτω συνοψίζονται ορισμένα από τα γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου.

#### **Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου**



##### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**



- Η ονομαστική τάση τους είναι 1,5 V.
- Οι συνήθειες θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -20 °C έως 40 °C.
- Η ειδική τους ενέργεια στους 20 °C είναι 85 Wh/Kg και η ενεργειακή τους πυκνότητα 250 Wh/L, υψηλότερη γενικά από τους άλλους τύπους επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών.
- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι μέτρια και παρουσιάζουν φθίνουσα καμπύλη εκφόρτισης μεταβολής της τάσης.
- Έχουν μικρό κύκλο ζωής, 15-25 κύκλους.
- Κατασκευάζονται σε μικρού μεγέθους κυλινδρικά στοιχεία μέχρι 10 Ah και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές με μικρούς ρυθμούς εκφόρτισης.

Ακολουθεί πίνακας με τα κυριώτερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών αυτών.

**Πίνακας 4.8 :** Κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του επαναφορτιζόμενου συστήματος ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου [3].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Έχουν χαμηλό αρχικό κόστος και πιθανά χαμηλότερο κόστος λειτουργίας από άλλα συστήματα επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών Κατασκευάζονται σε κατάσταση πλήρους φόρτισης Έχουν καλή ικανότητα διατήρησης του φορτίου σε σχέση με άλλους τύπους συσσωρευτών Κατασκευάζονται σε τύπο σφραγισμένων κελιών που δεν απαιτούν συντήρηση	Η χρήσιμη χωρητικότητά τους είναι περίπου τα δύο τρίτα του αντίστοιχου πρωτεύοντος συστήματος αλλά μεγαλύτερη από τα περισσότερα επαναφορτιζόμενα συστήματα Παρουσιάζουν περιορισμένο κύκλο ζωής Η απόδοση ενέργειας μειώνεται γρήγορα με τον αριθμό των κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης και το βάθος εκφόρτισης Έχουν μεγαλύτερη εσωτερική αντίσταση από τους συσσωρευτές νικελίου-καδμίου και νικελίου-υδριδίου μετάλλου

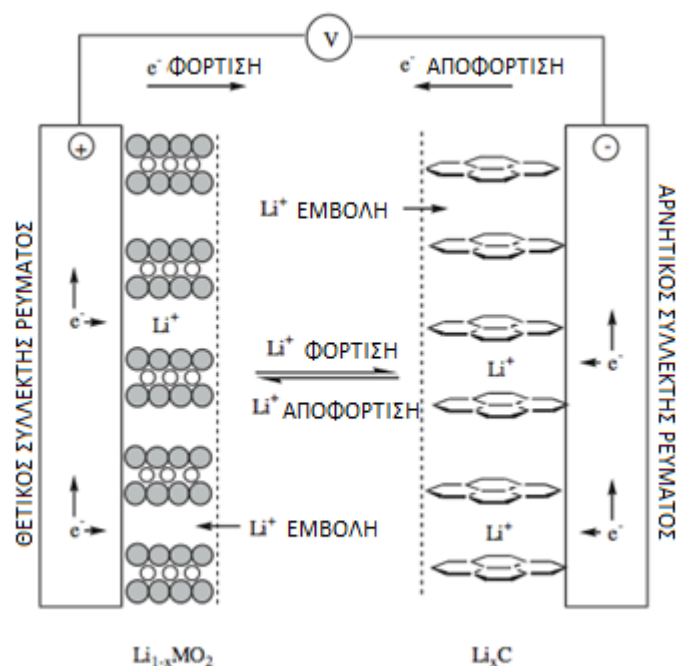
#### **4.1.9 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ**

Όπως αναφέρθηκε και στους πρωτεύοντες συσσωρευτές λιθίου, το λίθιο είναι το ελαφρύτερο όλων των μετάλλων, έχει το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό και έτσι μπορεί να παρέχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα σχετικά με το βάρος του. Για τους λόγους αυτούς παρουσιάζεται πολύ ελκυστικό για την κατασκευή συσσωρευτών, με βασική όμως διαφορά από όλα τα άλλα συστήματα, ότι, λόγω της πολύ μεγάλης δραστηριότητας του λιθίου με το νερό, πρέπει να χρησιμοποιούνται μη υδατικοί ηλεκτρολύτες. Οι πρώτες έρευνες για την κατασκευή συσσωρευτών λιθίου ξεκίνησαν το 1912 από τον G.N. Lewis και συνεχίστηκαν μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1970, οπότε και έγινε εμπορικά διαθέσιμη η πρώτη μη επαναφορτιζόμενη μπαταρία λιθίου. Οι προσπάθειες όμως να αναπτυχθούν επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές λιθίου απέτυχαν, λόγω προβλημάτων ασφάλειας που παρουσιάζονταν. Αυτό οφείλεται στο ότι απαιτούνται τρεις έως πέντε φορές

μεγαλύτερες ποσότητες λιθίου για την κατασκευή επαναφορτιζόμενων κελιών με ικανοποιητικό κύκλο ζωής, καθώς επίσης και στην έντονη δραστικότητα του σχηματιζόμενου κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης μεγάλης ενεργούς επιφάνειας λιθίου. Για τον λόγο αυτό οι συσσωρευτές που χρησιμοποιούσαν λίθιο στα ανοδικά ηλεκτρόδια δεν παρήχθησαν ποτέ σε μεγάλη κλίμακα και σιγά σιγά εγκαταλείφθηκαν, ενώ οι έρευνες στράφηκαν προς έναν άλλο τύπο συσσωρευτή “λιθίου”, ο οποίος χρησιμοποιεί στις ανόδους σύνθετες ενώσεις παρεμβολής ιόντων λιθίου αντί του μεταλλικού λιθίου, γεγονός που μειώνει την ενεργότητα του λιθίου. Αν και με ελαφρώς χαμηλότερες τιμές ενεργειακής πυκνότητας, οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου είναι ασφαλείς, εφόσον λαμβάνονται ορισμένες προφυλάξεις κατά τη διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης.

Οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου χρησιμοποιούν ενώσεις παρεμβολής λιθίου στα υλικά των θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων. Το υλικό των θετικών ηλεκτροδίων είναι τυπικά ένα οξείδιο μετάλλου με στρωματοειδή δομή, όπως το οξείδιο λιθίου κοβαλτίου ( $\text{LiCoO}_2$ ), ή ένα υλικό με δομή σωληνωτή (tunneled structure), όπως το οξείδιο λιθίου μαγγανίου ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), πάνω σε έναν συλλέκτη ρεύματος από έλασμα αλουμινίου. Οι πρώτοι εμπορικοί συσσωρευτές ιόντων λιθίου και η πλειοψηφία αυτών που διατίθενται σήμερα χρησιμοποιούν  $\text{LiCoO}_2$  σαν θετικό ηλεκτρόδιο. Το οξείδιο αυτό έχει καλά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά, παρασκευάζεται εύκολα, δεν έχει προβλήματα ασφάλειας και είναι σχετικά σταθερό σε μεταβολές των συνθηκών και σε υγρασία. Πιο πρόσφατα αναπτύχθηκαν και άλλα υλικά με καλύτερη συμπεριφορά και μικρότερου κόστους, όπως το  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ή το οξείδιο λιθίου, νικελίου, κοβαλτίου ( $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ), τα οποία επιτρέπουν την ανάπτυξη συστημάτων με βελτιωμένη λειτουργία. Για την κατασκευή των αρνητικών ηλεκτροδίων, μετά την ανάπτυξη γραφίτη με βελτιωμένη δομή, η βιομηχανία στράφηκε προς ηλεκτρόδια γραφίτη με στρωματοειδή δομή, πάνω σε συλλέκτη ρεύματος από χαλκό. Τα ηλεκτρόδια αυτά αποτελούνται από ενώσεις παρεμβολής λιθίου άνθρακα ( $\text{Li}_x\text{C}$ ), έχουν μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα, βελτιωμένο κύκλο ζωής και δυνατότητες εκφόρτισης με μεγαλύτερους ρυθμούς. Κατά τη διάρκεια του κύκλου φόρτισης-εκφόρτισης, τα ιόντα λιθίου ανταλλάσσονται μεταξύ των θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων. Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται σχηματικά η ανταλλαγή ιόντων λιθίου και η μεταφορά ηλεκτρονίων σε ένα κελί ιόντων λιθίου (σχήμα 4.1).





**Σχήμα 4.1.** Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός κελιού ιόντων λιθίου [3].

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται είναι τριών τύπων: υγροί ηλεκτρολύτες, ηλεκτρολύτες υπό τη μορφή πυκτής ή πολυμερείς ηλεκτρολύτες και κεραμικοί. Οι υγροί ηλεκτρολύτες είναι διαλύματα αλάτων λιθίου σε οργανικούς διαλύτες. Οι ηλεκτρολύτες υπό τη μορφή πυκτής ή πολυμερείς ηλεκτρολύτες αποτελούνται τυπικά από μεμβράνες πολυμερών από φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) και εξαφθοροπροπυλένιο (HFP), στις οποίες προσροφάται η υγρή φάση από άλατα λιθίου και διαλύτη, με αποτέλεσμα να περιορίζονται τα προβλήματα διαρροών και τα συστήματα να παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες ασφάλειας. Οι κεραμικοί ηλεκτρολύτες αποτελούνται από ανόργανα, στερεά κεραμικά υλικά, τα οποία παρουσιάζουν ηλεκτρική ιοντική αγωγιμότητα. Από τα άλατα λιθίου αυτό που χρησιμοποιείται πιο συχνά είναι το  $\text{LiPF}_6$ , ενώ σαν διαλύτης χρησιμοποιούνται ανθρακικές οργανικές ενώσεις (ανθρακικό αιθυλένιο, ανθρακικό διμεθύλιο κ.ά.).

Η ενεργειακή πυκνότητα των συσσωρευτών ιόντων λιθίου είναι τυπικά διπλάσια από εκείνη ενός πρότυπου συσσωρευτή νικελίου-καδμίου και παρουσιάζεται η δυνατότητα για υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες του φορτίου τους μοιάζουν με εκείνες του νικελίου-καδμίου από την άποψη της εκφόρτισης. Η τάση των ηλεκτρικών κελιών είναι στα 3,6 V, επιτρέποντας έτσι τον σχεδιασμό συσσωρευτών με ένα μόνο κελί. Επίσης οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου είναι χαμηλού κόστους, ένα πλεονέκτημα που τα περισσότερα συστήματα συσσωρευτών δεν έχουν, ενώ η αυτοεκφόρτισή τους είναι πολύ μικρή, μικρότερη από το μισό σε σύγκριση με τους νικελίου-καδμίου. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα του συστήματος είναι ότι προκαλούν μικρή ρύπανση του περιβάλλοντος κατά την απόρριψή τους.

Παρά τα γενικά πλεονεκτήματά τους, οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου έχουν και μειονεκτήματα. Είναι εύθραυστοι και απαιτούν ένα κύκλωμα προστασίας για

εξασφάλιση ασφαλούς λειτουργίας. Σε συνδεσμολογία πακέτου, το κύκλωμα προστασίας περιορίζει κατά τη διάρκεια της φόρτισης την τάση κορυφής κάθε κελιού και εμποδίζει τη μεγάλη πτώση της τάσης κατά την εκφόρτιση των κελιών. Επιπλέον, η θερμοκρασία των κελιών παρακολουθείται για να αποτραπούν ακραίες θερμοκρασίες. Το μέγιστο ρεύμα φόρτισης και εκφόρτισης στα περισσότερα πακέτα περιορίζεται μεταξύ του 1C και του 2C. Με αυτές τις προφυλάξεις, η πιθανότητα ηλεκτραπόθεσης μεταλλικού λιθίου που μπορεί να συμβεί λόγω υπερφόρτισης έχει σχεδόν μηδενιστεί.

Ένα άλλο πρόβλημα είναι και η γήρανση για τους περισσότερους συσσωρευτές ιόντων λιθίου, που οδηγεί σε μείωση της χωρητικότητας μετά από ένα έτος, είτε ο συσσωρευτής είναι σε χρήση είτε όχι, ενώ αυτός συχνά βγαίνει εκτός λειτουργίας μετά από δύο ή τρία χρόνια χρήσης. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι πτώση της λειτουργικότητας με την ηλικία παρατηρείται επίσης και σε άλλα ηλεκτροχημικά συστήματα. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για το σύστημα νικελίου-υδριδίων μετάλλων εάν εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αποθήκευση σε δροσερό μέρος επιβραδύνει γενικά τη διαδικασία γήρανσης τόσο του συστήματος ιόντων λιθίου όσο και των άλλων συστημάτων. Οι κατασκευαστές συνιστούν αποθήκευση στη θερμοκρασία των 15°C. Επιπλέον, οι συσσωρευτές πρέπει να φορτίζονται μερικώς κατά την αποθήκευση. Οι κατασκευαστές συνιστούν μια φόρτιση της τάξης του 40%.

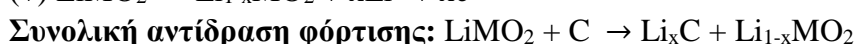
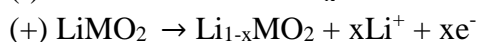
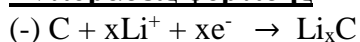
Οι κατασκευαστές βελτιώνουν συνεχώς τους συσσωρευτές ιόντων λιθίου. Νέοι και βελτιωμένοι χημικοί συνδυασμοί εισάγονται κάθε έξι μήνες ή περισσότερο, με αποτέλεσμα με τέτοια ταχεία βελτιστοποίηση να είναι δύσκολο να εκτιμηθεί πόσο θα είναι πλέον το προσδόκιμο λειτουργίας των καινούργιων συσσωρευτών ιόντων λιθίου.

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα από τα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών αυτών.

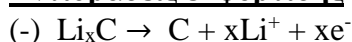
### **Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ιόντων λιθίου**

**(-) C / ηλεκτρολύτης αλάτων λιθίου με οργανικό διαλύτη / LiMO<sub>2</sub> (+)**

#### **Αντιδράσεις φόρτισης**



#### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**



- Η ονομαστική τάση τους είναι 4 V και η τάση λειτουργίας τους μεταξύ 3 και 4 V.
- Οι συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας τους είναι από -20 °C έως 50 °C.
- Η ειδική τους ενέργεια στους 20 °C είναι 150 Wh/Kg και η ενεργειακή τους πυκνότητα 400 Wh/L, μεγαλύτερη από κάθε άλλον εμπορικά διαθέσιμο δευτερεύοντα συσσωρευτή.

- Η πυκνότητα ισχύος τους είναι μέτρια ενώ με κατάλληλο σχεδιασμό μπορεί να γίνει μεγάλη, όπως σε πρισματικά κελιά.
- Η καμψύλη εκφόρτισής τους είναι φθίνουσα.
- Παρουσιάζουν πολύ μικρή αυτοεκφόρτιση, περίπου 2% ανά μήνα στους 20°C.
- Έχουν μεγάλο κύκλο ζωής (μεγαλύτερο από 1000 κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης με βάθος εκφόρτισης 80%).
- Έχουν μικρότερους ρυθμούς εκφόρτισης σε σχέση με τους υδατικούς συσσωρευτές.
- Κατασκευάζονται κυλινδρικά και πρισματικά κελιά με χωρητικότητες μέχρι 100 Ah.

Στον Πίνακα 4.9 συνοψίζονται ορισμένα από τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών ιόντων λιθίου.

**Πίνακας 4.9:** Κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών ιόντων λιθίου [22].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
<p>Έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα με δυνατότητες για ακόμη μεγαλύτερες χωρητικότητες</p> <p>Έχουν τη δυνατότητα υψηλών ρυθμών και μεγάλης ισχύος εκφόρτισης</p> <p>Έχουν μεγάλο κύκλο ζωής</p> <p>Έχουν μικρό ρυθμό αυτοεκφόρτισης, μικρότερο από το ήμισυ των συσσωρευτών με βάση το νικέλιο</p> <p>Μπορεί να λειτουργούν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών</p> <p>Έχουν τη δυνατότητα γρήγορης φόρτισης και δεν απαιτείται παρατεταμένη πρώτη φόρτιση αλλά μια κανονική φόρτιση</p> <p>Ειδικοί σχεδιασμοί μπορούν να προσφέρουν πολύ υψηλά ρεύματα σε εφαρμογές όπως εκείνες των ηλεκτρικών εργαλείων</p>	<p>Απαιτείται κύκλωμα προστασίας από υπερφορτίσεις και υπερεκφορτίσεις καθώς και από μεγάλα ρεύματα και υπερθέρμανση, που μπορούν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα στη λειτουργία τους. Το κύκλωμα αυτό πρέπει να διαθέτει και ένδειξη για το επίπεδο φόρτισης του συστήματος.</p> <p>Υπόκεινται σε γήρανση, ακόμη και αν δεν είναι σε χρήση (η αποθήκευση σε δροσερό μέρος σε επίπεδα φόρτισης 40% μειώνει τη γήρανση)</p> <p>Δεν είναι πλήρως τελειοποιημένο σύστημα αλλά τα υλικά των ηλεκτροδίων και η χημική τους σύσταση αλλάζουν σε συνεχή βάση</p> <p>Είναι δαπανηρή κατασκευή - περίπου 40 % πιο ακριβή από αυτήν του νικελίου-καδμίου</p> <p>Υπάρχουν περιορισμοί μεταφοράς - μεταφορά μεγαλύτερων ποσοτήτων μπορεί να υπόκεινται σε ρυθμιστικό έλεγχο. Ο περιορισμός αυτός δεν ισχύει για τους μικρούς συμβατικούς συσσωρευτές</p> <p>Κυλινδρικοί τύποι προσφέρουν τυπικά χαμηλότερη πυκνότητα ισχύος από τους νικελίου-καδμίου ή νικελίου-υδριδίων μετάλλων</p>

#### **4.1.10 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

Οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου πολυμερών διαφοροποιούνται από τα συμβατικά συστήματα ως προς το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Ο αρχικός σχεδιασμός τους χρονολογείται από τη δεκαετία του 1970. Σαν ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται ξηρά στερεά πολυμερή, υπό τη μορφή λεπτών μεμβρανών, τα οποία δεν αποτελούν αγώγιμο μονοπάτι ηλεκτρονίων, αλλά επιτρέπουν την ανταλλαγή ιόντων μέσα από αυτές. Οι πολυμερείς ηλεκτρολύτες αντικατέστησαν το παραδοσιακό πορώδες διαχωριστικό το οποίο είναι εμποτισμένο με ηλεκτρολύτη.

Ο ξηρός σχεδιασμός με χρήση πολυμερών προσφέρει απλουστεύσεις σε σχέση με την κατασκευή, την αντοχή, την ασφάλεια και το γεωμετρικά λεπτό προφίλ. Με το πάχος κελιού να μετριέται σε μόλις ένα χιλιοστό, το μόνο που έχει απομείνει στους σχεδιαστές είναι η φαντασία τους ως προς τη μορφή, το σχήμα και το μέγεθος.

Δυστυχώς, οι ξηροί συσσωρευτές ιόντων λιθίου πολυμερών μειονεκτούν λόγω της κακής αγωγιμότητας. Η εσωτερική αντίστασή τους είναι πολύ μεγάλη και δεν μπορούν να προσφέρουν τις εντάσεις ρεύματος που απαιτούνται για να τροφοδοτήσουν σύγχρονες συσκευές επικοινωνίας και εξοπλισμό ηλεκτρονικών υπολογιστών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του συσσωρευτή στους 60 °C και υψηλότερα αυξάνεται η αγωγιμότητα, κάτι όμως που είναι ακατάλληλο για φορητές εφαρμογές.

Οι εμπορικοί συσσωρευτές (μικρές συμβατικές μπαταρίες) πολυμερών χρησιμοποιούν μια μεμβράνη διαχωριστή / ηλεκτρολύτη, που παρασκευάζεται από το παραδοσιακό πορώδες πολυαιθυλένιο ή πολυπροπυλένιο σαν διαχωριστή, γεμισμένο με ένα πολυμερές το οποίο γίνεται πηκτή κατά το γέμισμα με τον υγρό ηλεκτρολύτη. Έτσι, οι εμπορικοί συσσωρευτές ιόντων λιθίου πολυμερών είναι παρόμοιοι στην δομή και τα υλικά με τους συσσωρευτές υγρού ηλεκτρολύτη.

Οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου πολυμερών δεν έχουν ‘‘πιάσει τον στόχο’’ που περίμεναν κάποιοι αναλυτές. Η υπεροχή τους έναντι άλλων συστημάτων και το χαμηλό κόστος παραγωγής τους όπως είχε αρχικά υποτεθεί δεν έχει υλοποιηθεί. Δεν υπήρξαν βελτιώσεις στην αύξηση της χωρητικότητάς τους, ενώ, στην πραγματικότητα, η χωρητικότητά τους είναι ελαφρώς μικρότερη από εκείνη των πρότυπων συστημάτων ιόντων λιθίου. Οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου πολυμερών βρίσκουν χρήση σε εφαρμογές όπου το πολύ μικρό μέγεθός τους και πάχος τους είναι επιθυμητά.

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα από τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του συστήματος αυτού.

**Πίνακας 4.10:** Κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών ιόντων λιθίου πολυμερών [3].

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Έχουν πολύ μικρό μέγεθος Παρουσιάζουν ευελιξία σχεδιασμών Είναι ελαφρείς και επιτρέπουν τη χρήση απλούστερης συσκευασίας αφαιρώντας το μεταλλικό περίβλημα που απαιτείται σε άλλα συστήματα	Έχουν χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και μειωμένο κύκλο ζωής σε σύγκριση με τους άλλους τύπους ιόντων λιθίου Έχουν μεγαλύτερο κόστος κατασκευής

Είναι βελτιωμένες σε θέματα ασφάλειας, πιο ανθεκτικές σε υπερφορτίσεις και με μειωμένα προβλήματα από διαρροή ηλεκτρολυτών	και μεγαλύτερη αναλογία κόστους ενέργειας από τους άλλους τύπους ιόντων λιθίου
--	--

#### **4.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΩΝ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ**

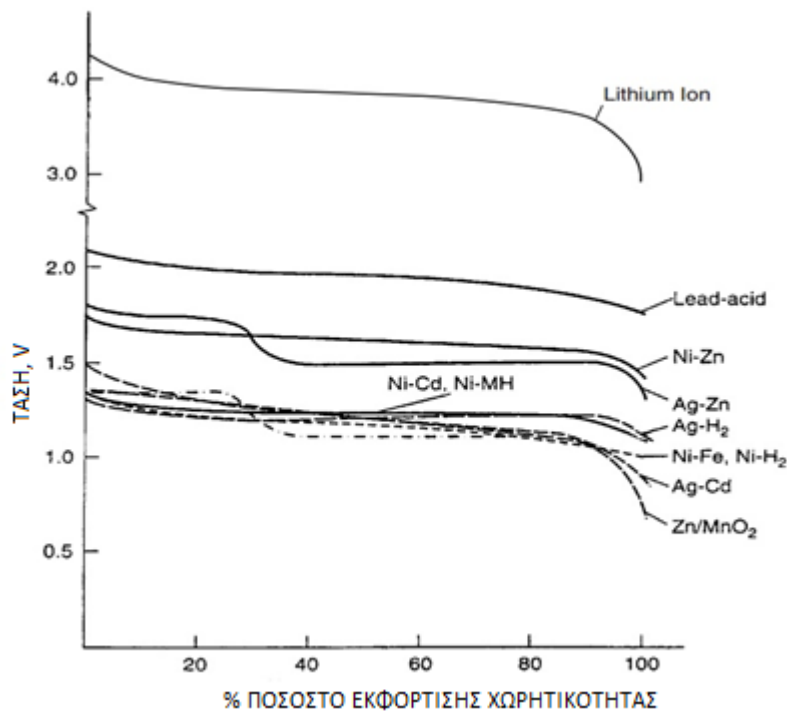
Στη συνέχεια παρουσιάζονται συγκριτικά ορισμένα χαρακτηριστικά στοιχεία λειτουργίας και απόδοσης για τους κυριότερους τύπους δευτερευόντων συσσωρευτών. Πρέπει να σημειωθεί και εδώ, όπως και στο κεφάλαιο των πρωτεύοντων συσσωρευτών, ότι τα στοιχεία που παρουσιάζονται είναι γενικευμένα για κάθε σύστημα και αντιστοιχούν σε ευνοϊκές συνθήκες εκφόρτισης, καθώς οι αποδόσεις και τα χαρακτηριστικά επηρεάζονται από πολλές παραμέτρους, όπως ο σχεδιασμός και οι συνθήκες χρήσης και φόρτισης/εκφόρτισης των συσσωρευτών. Παρ'όλα αυτά τα στοιχεία που παρουσιάζονται δίνουν μια συγκριτική εικόνα για τους διάφορους τύπους συσσωρευτών. Πιο ακριβή στοιχεία παρέχονται για κάθε τύπο συσσωρευτή από τους κατασκευαστές.

##### **Τάση και εκφόρτιση δευτερευόντων συσσωρευτών**

Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες εκφόρτισης, με ταχύτητες εκφόρτισης περίπου C/5 και θερμοκρασία 20 °C, για τα διάφορα συμβατικά συστήματα δευτερευόντων συσσωρευτών και για το σύστημα ιόντων λιθίου.

Όπως φαίνεται ο συσσωρευτής μολύβδου-οξέος έχει την υψηλότερη τάση, 2 V, από τα στοιχεία με υδατικούς ηλεκτρολύτες. Η μέση τάση των αλκαλικών συστημάτων κυμαίνεται από περίπου 1,65 V, για το σύστημα νικελίου-ψευδαργύρου, μέχρι περίπου 1,1 V, ενώ υπάρχει πολύ μικρή διαφορά στο σχήμα των καμπυλών εκφόρτισης όλων των συστημάτων για τις συγκεκριμένες συνθήκες εκφόρτισης (ρυθμός εκφόρτισης C/5 και θερμοκρασία 20 °C). Ωστόσο, σε υψηλότερους ρυθμούς εκφόρτισης και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι διαφορές αυτές θα μπορούσαν να είναι σημαντικές, ανάλογα με την εσωτερική αντίσταση του κάθε κελιού.

Τα περισσότερα από τα συμβατικά συστήματα επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών παρουσιάζουν οριζόντιο προφίλ εκφόρτισης, εκτός από τα συστήματα οξειδίου του αργύρου, τα οποία έχουν ένα προφίλ με δύο πλατώ λόγω της εκφόρτισης σε δύο στάδια του ηλεκτροδίου οξειδίου του αργύρου και του επαναφορτιζόμενου συστήματος ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου.

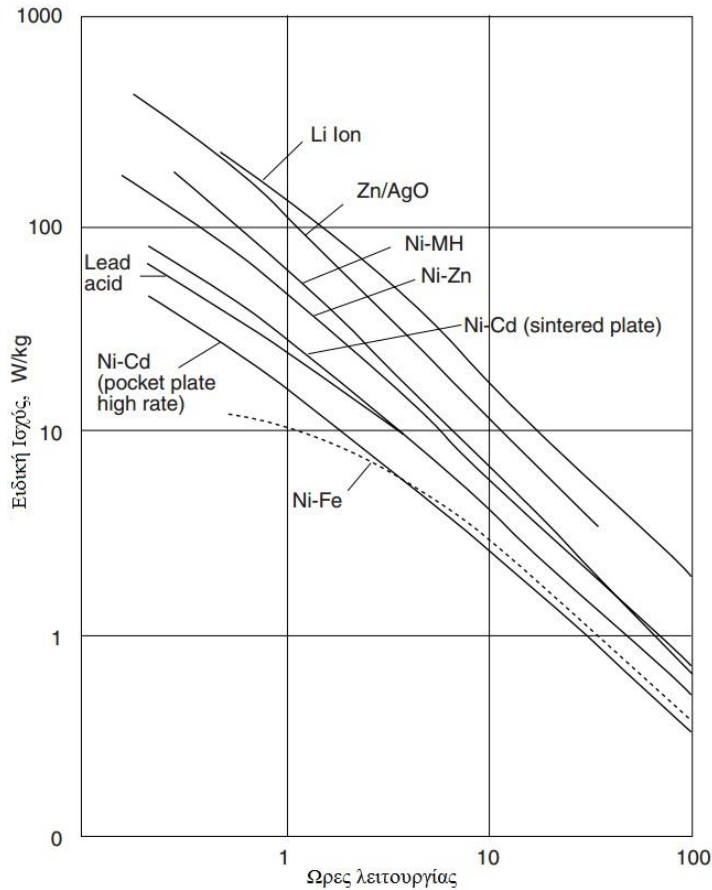


**Σχήμα 4.2:** Προφίλ τάσης εκφόρτισης αποφόρτισης συμβατικών συστημάτων επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών και συστήματος ιόντων λιθίου, με ρυθμό εκφόρτισης C/5 και θερμοκρασία 20°C . [3]

Οι τάσεις των συσσωρευτών ιόντων λιθίου είναι υψηλότερες από εκείνες των συμβατικών υδατικών εξαιτίας των χαρακτηριστικών των εν λόγω συστημάτων, με μέση τάση εκφόρτισης για ένα κελί ιόντων λιθίου 3,6 V, γεγονός που επιτρέπει την αντικατάσταση τριών στοιχείων νικελίου-καδμίου ή νικελίου-υδριδίων μετάλλων στη διαμόρφωση του συσσωρευτή. Επίσης το προφίλ εκφόρτισης των συσσωρευτών λιθίου συνήθως δεν είναι τόσο οριζόντιο, λόγω της χαμηλότερης αγωγιμότητας των μη υδατικών ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούν και της θερμοδυναμικής των αντιδράσεων παρεμβολής στα ηλεκτρόδια.

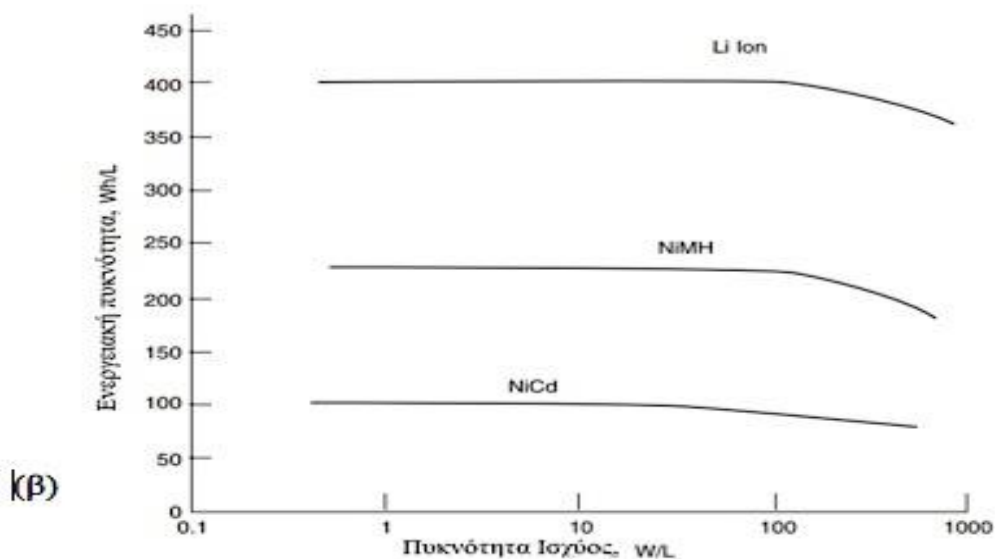
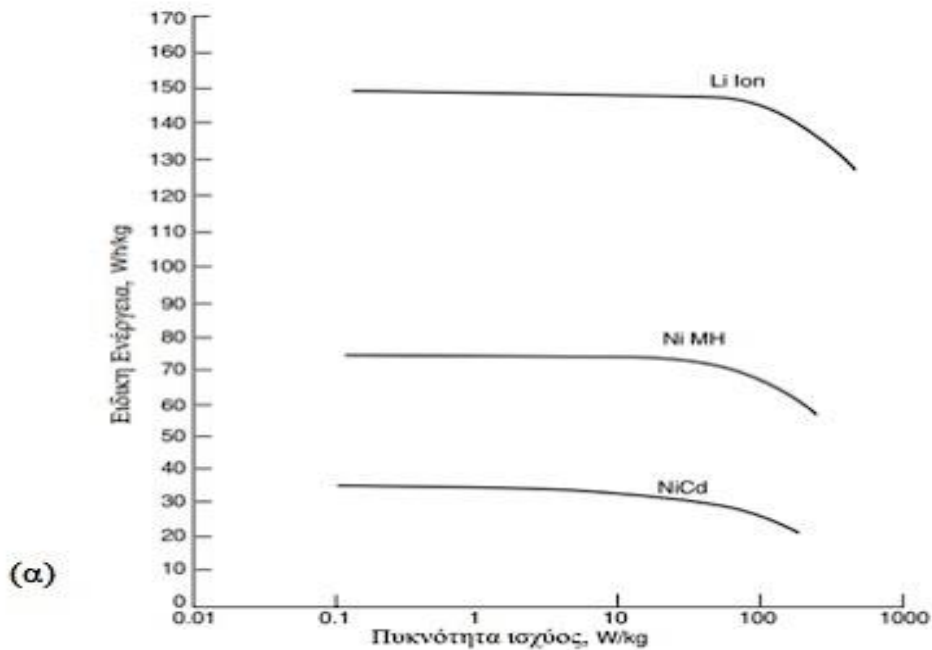
#### **Ειδική ενέργεια και ειδική ισχύς δευτερευόντων συσσωρευτών**

Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται συγκριτικά η αποδιδόμενη ειδική ισχύς ανά μονάδα μάζας από τα συστήματα επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών. Συγκεκριμένα σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα δίδονται οι ώρες λειτουργίας κάθε τύπου συσσωρευτή, για αποδόσεις σε διάφορα επίπεδα ισχύος, κανονικοποιημένα ανά kg βάρους του συσσωρευτή. Η ισχύς υπολογίζεται από το γινόμενο του ρεύματος εκφόρτισης επί την μέση τιμή της τάσης λειτουργίας. Η μεγαλύτερη κλίση είναι ένδειξη της καλύτερης διατήρησης της χωρητικότητας με την αύξηση του φορτίου εκφόρτισης. Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα μειώνεται με αύξηση του ρυθμού εκφόρτισης για τα περισσότερα συστήματα, με τα συστήματα νικελίου-υδριδίου μετάλλου και νικελίου-καδμίου λεπτών πλακών με θήκες να παρουσιάζουν την καλύτερη διατήρηση χωρητικότητας για μεγάλους ρυθμούς εκφόρτισης. Το σύστημα νικελίου-σιδήρου παρουσιάζει την μεγαλύτερη μείωση της χωρητικότητας από όλα τα άλλα συστήματα και μάλιστα από μικρότερες τιμές του ρυθμού εκφόρτισης.



**Σχήμα 4.3:** Σύγκριση της επίδοσης των συστημάτων δευτερευόντων συσσωρευτών στους 20 °C [3]

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζονται συγκριτικά οι επιδόσεις των συμβατικών επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών νικελίου-καδμίου και νικελίου-υδριδίου μετάλλου (μεγέθους AA) και του νέου συσσωρευτή ιόντων λιθίου (κυλινδρικού σχεδιασμού 14500), σε σταθμική (α) και ογκομετρική (β) βάση, στους 20 °C. Παρατηρείται ότι το σύστημα ιόντων λιθίου παρέχει τις μεγαλύτερες τιμές ενεργειακής πυκνότητας και ισχύος, στη συνέχεια ακολουθεί το σύστημα νικελίου-υδριδίου μετάλλου και τέλος το νικελίου-καδμίου.



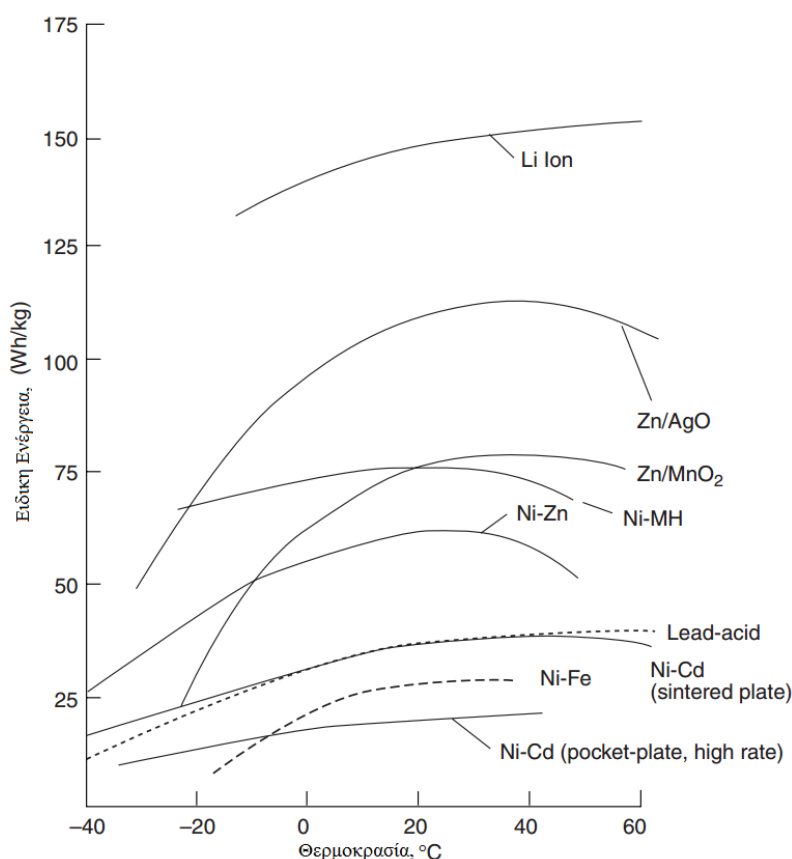
**Σχήμα 4.4 :** Σύγκριση των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών νικελίου-καδμίου και νικελίου-υδριδίου μετάλλου (μεγέθους AA) με συσσωρευτή ιόντων λιθίου (κυλινδρικού σχήματος 14500) στους 20°C. (α) ενεργειακή πυκνότητα και πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα μάζας (β) ενεργειακή πυκνότητα και πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα όγκου [3].

#### Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση των δευτερευόντων συσσωρευτών

Η απόδοση των διαφόρων δευτερευόντων συσσωρευτών σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών απεικονίζεται στο σχήμα 4.5 σε σταθμική βάση. Παρουσιάζεται η ειδική ενέργεια για κάθε σύστημα, για θερμοκρασίες από -40 έως 60 °C και για ρυθμό εκφόρτισης περίπου C/5. Παρατηρείται ότι το σύστημα ιόντων λιθίου έχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα στους -20 °C, όπως επίσης ότι δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία λειτουργίας στην περιοχή των -20°C-60°C. Οι



συσσωρευτές νικελίου-καδμίου πυροσυσσωματωμένων πλακών και νικελίου-υδριδίου μετάλλου παρουσιάζουν υψηλότερο ποσοστό διατήρησης της ειδικής τους ενέργειας. Σε γενικές γραμμές η απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες των αλκαλικών συσσωρευτών είναι καλύτερη από την απόδοση των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, και πάλι με την εξαίρεση του συστήματος νικελίου-σιδήρου. Το σύστημα μολύβδου-οξέος παρουσιάζει καλύτερα χαρακτηριστικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Πάντως σημειώνεται και πάλι ότι τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται για κάθε σύστημα για ευνοϊκές συνθήκες εκφόρτισης, αφού η επίδοσή τους επηρεάζεται έντονα από τις συγκεκριμένες κάθε φορά συνθήκες εκφόρτισης.



**Σχήμα 4.5:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην ειδική ενέργεια σε συστήματα δευτερευόντων συσσωρευτών, για ρυθμό εκφόρτισης περίπου C/5. [3]

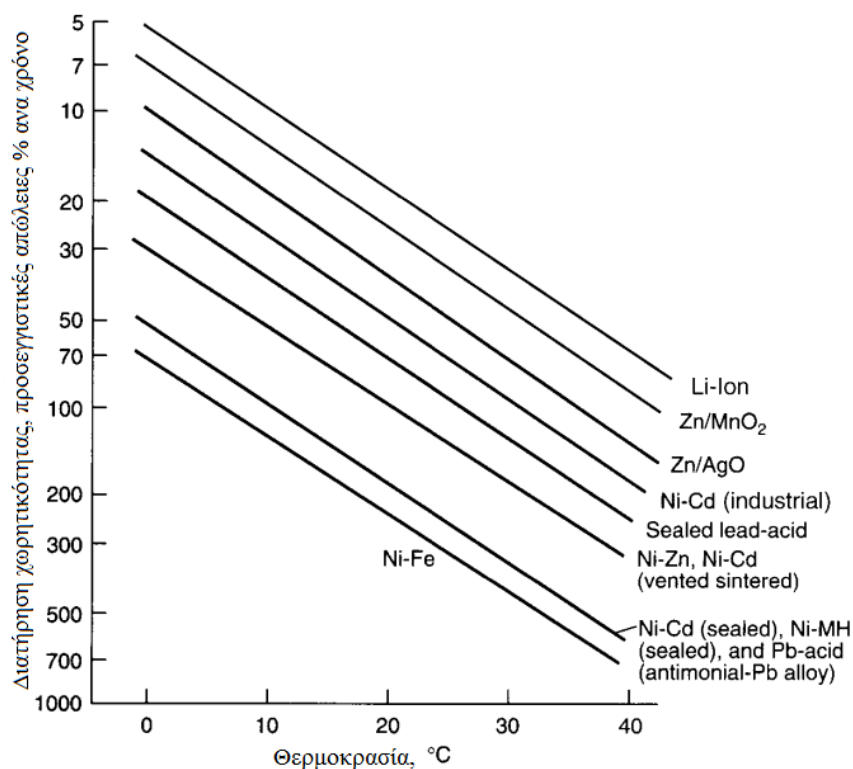
### Διατήρηση της φόρτισης

Η διατήρηση της φόρτισης στους περισσότερους από τους συμβατικούς δευτερευόντες συσσωρευτές είναι κακή σε σύγκριση με αυτή των πρωτευόντων συστημάτων. Κανονικά, οι δευτερεύοντες συσσωρευτές επαναφορτίζονται σε περιοδική βάση ή διατηρούνται σε ένα δυναμικό συντήρησης προκειμένου να είναι σε κατάσταση ετοιμότητας. Οι περισσότεροι δευτερεύοντες αλκαλικοί συσσωρευτές και ιδιαίτερα οι των οξειδίων του νικελίου, μπορεί να αποθηκευτούν για μεγάλες χρονικές περιόδους ακόμη και σε κατάσταση εκφόρτισης, χωρίς μόνιμη βλάβη και μπορούν να επαναφορτιστούν όταν χρειαστεί να χρησιμοποιηθούν. Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος ωστόσο, δεν μπορούν να αποθηκευτούν σε κατάσταση εκφόρτισης,

λόγω του φαινομένου της θειίκωσης των πλακών, η οποία συμβαίνει και είναι επιζήμια για την απόδοση της μπαταρίας.

Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η δυνατότητα διατήρησης του φορτίου των διαφόρων συστημάτων δευτερευόντων συσσωρευτών. Τα δεδομένα αυτά αποτελούν επίσης γενικεύσεις για λόγους σύγκρισης, δεδομένου ότι υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις της επίδοσης ανάλογα με τον σχεδιασμό και διάφορους άλλους παράγοντες, με την πολυπλοκότητα να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης. Τυπικά, ο ρυθμός απωλειών της χωρητικότητας μειώνεται με την αύξηση του χρόνου αποθήκευσης.

Όπως παρατηρείται στο σχήμα τα συστήματα ιόντων λιθίου και επαναφορτιζόμενου συσσωρευτή ψευδαργύρου-οξειδίου του μαγγανίου, παρουσιάζουν τα καλύτερα χαρακτηριστικά διατήρησης του φορτίου από όλα τα δευτερεύοντα συστήματα, με τους συσσωρευτές ιόντων λιθίου να παρουσιάζουν ποσοστό αυτοεκφόρτισης συνήθως 2% ανά μήνα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μάλιστα ένα από τα εν δυνάμει πλεονεκτήματα των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών λιθίου είναι η καλή διατήρηση της φόρτισής τους, η οποία σε πολλές περιπτώσεις προσεγγίζει αυτήν των πρωτεύοντων συσσωρευτών λιθίου. Οι συσσωρευτές οξειδίου του αργύρου, χαμηλού ρυθμού εκφόρτισης, χάνουν μόλις 10 έως 20% του φορτίου τους ανά έτος, αλλά οι απώλειες σε κελιά μεγάλου ρυθμού εκφόρτισης, τα οποία έχουν μεγάλες επιφάνειες ηλεκτροδίων, θα μπορούσε να είναι 5 έως 10 φορές υψηλότερες. Στη συνέχεια ακολουθούν τα εξαεριζώμενα συστήματα νικελίου-καδμίου, τύπου λεπτών πλακών με θήκες και πυροσυσσωματωμένων πλακών, το σφραγισμένο σύστημα μολύβδου-οξέος και το σύστημα νικελίου-ψευδαργύρου. Οι σφραγισμένοι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου, νικελίου-υδριδίου μετάλλου και νικελίου-σιδήρου είναι αυτοί από τα αλκαλικά συστήματα που έχουν τις πιο μικρές δυνατότητες διατήρησης φορτίου. Το ίδιο παρατηρείται και για τους κλασικούς συσσωρευτές μολύβδου-οξέος. Όμως η διατήρηση της φόρτισης των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος εξαρτάται από τον σχεδιασμό, τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, τη διαμόρφωση του πλέγματος των ηλεκτροδίων καθώς και από άλλους παράγοντες. Η διατήρηση φόρτισης των τυποποιημένων συσσωρευτών αυτοκινήτων SLI, που χρησιμοποιούν σαν πλέγμα κράμα αντιμονίου-μολύβδου, είναι κακή, και παρατηρείται ότι οι συσσωρευτές αυτοί έχουν μικρή παραμένουσα χωρητικότητα μετά από αποθήκευση έξι μηνών σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συσσωρευτές με μικρές περιεκτικότητες αντιμονίου, καθώς και οι σφραγισμένοι που δεν έχουν ανάγκη συντήρησης, παρουσιάζουν καλύτερη διατήρηση του φορτίου, με απώλειες της τάξης του 20 με 40% ετησίως.



**Σχήμα 4.6:** Διατήρηση της χωρητικότητας συστημάτων δευτερευόντων συσσωρευτών [3].

#### Διάρκεια ζωής κατά την αποθήκευση δευτερευόντων συσσωρευτών

Η διάρκεια ζωής και η ημερολογιακή ζωή των διαφόρων συστημάτων δευτερευόντων συσσωρευτών παρουσιάζονται στον πίνακα 4.11. Και πάλι για λόγους σύγκρισης, τα στοιχεία αυτά δίδονται κατά προσέγγιση, επειδή η επίδοση των συστημάτων εξαρτάται από τον σχεδιασμό τους και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες λειτουργούν. Το βάθος εκφόρτισης (DOD), για παράδειγμα και ο τρόπος φόρτισης επηρεάζουν έντονα τη ζωή των συσσωρευτών. Πράγματι όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7 ο κύκλος ζωής διαφόρων συστημάτων δευτερευόντων συσσωρευτών μειώνεται με το βάθος της εκφόρτισης.

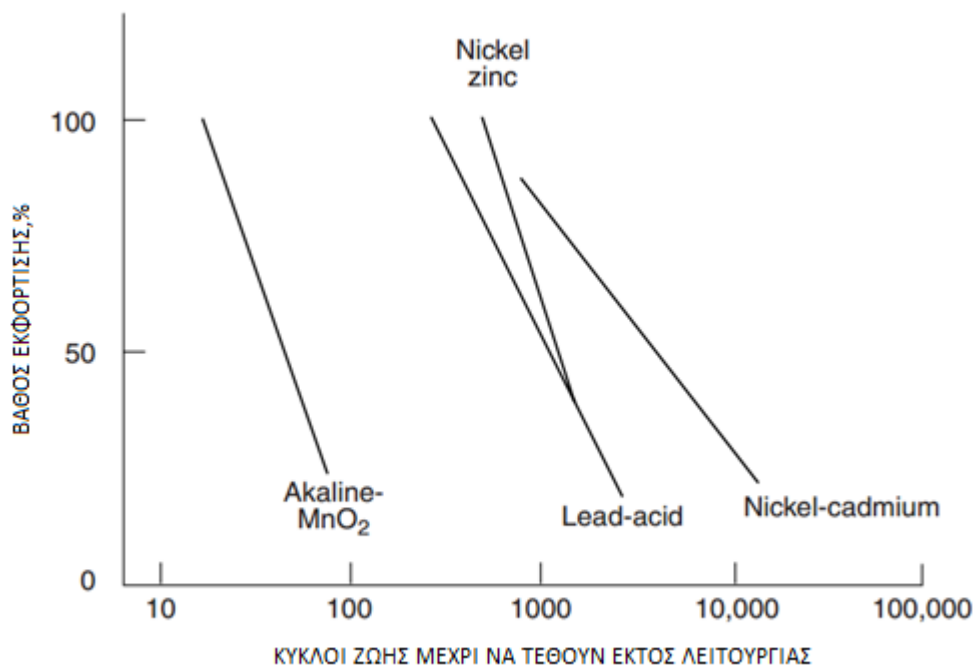
Όπως προκύπτει από τα στοιχεία του πίνακα 4.11 από τα συμβατικά δευτερεύοντα συστήματα, το νικελίου-σιδήρου και το νικελίου-καδμίου λεπτών πλακών με θήκες είναι τα καλύτερα ως προς τον κύκλο ζωής και τη συνολική διάρκεια ζωής, ενώ οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος δεν φθάνουν τις επιδόσεις των καλύτερων αλκαλικών, αν και ανάλογα με τον σχεδιασμό έχουμε και καλύτερες επιδόσεις.

Ένα από τα μειονεκτήματα της χρήσης ψευδαργύρου, λιθίου και άλλων μετάλλων με υψηλό ηλεκτροδιακό δυναμικό σε επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές, είναι η δυσκολία της επιτυχούς επαναφόρτισής τους, με απόκτηση ικανοποιητικού κύκλου ζωής και μεγάλης ημερολογιακής διάρκειας ζωής. Ωστόσο βελτιώσεις που έγιναν πρόσφατα στο σύστημα νικελίου-ψευδαργύρου οδήγησαν σε διεύρυνση του κύκλου ζωής του, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7. Επίσης η αντικατάσταση του μεταλλικού

λιθίου από ενώσεις παρεμβολής ιόντων λιθίου στα συστήματα ιόντων λιθίου οδήγησε σε συστήματα με καλό κύκλο ζωής.

**Πίνακας 4.11:** Σύγκριση διάρκειας ζωής και κύκλων ζωής συστημάτων δευτερευόντων συσσωρευτών [3].

Σύστημα	Ημερολογιακά έτη	Κύκλος ζωής
<u>Μολύβδου-οξέος:</u> SLI Κίνησης Σταθερές Φορητές	3-6 6 18-25 2-8	200-700 1500 - 250-500
<u>Νικελίου-καδμίου:</u> Εξαεριζόμενοι λεπτών πλακών με θήκες Εξαεριζόμενοι πυροσυσσωματωμένων πλακών Σφραγισμένοι Λεπτών ινών νικελίου (FNC)	8-25 3-10 2-5 5-20	500-2000 500-2000 300-700 500-10000
Νικελίου-σιδήρου	8-25	2000-4000
Νικελίου-ψευδαργύρου	-	500
Ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου	2	50-100
Καδμίου-οξειδίου του αργύρου	3 (εξαεριζόμενοι) 4 (σφραγισμένοι)	300-800
Νικελίου-υδρίδιο μετάλλου	2-5	300-600
Επαναφορτιζόμενοι ψευδαργύρου-οξειδίου μαγγανίου	-	15-25
Ιόντων λιθίου	-	1000+



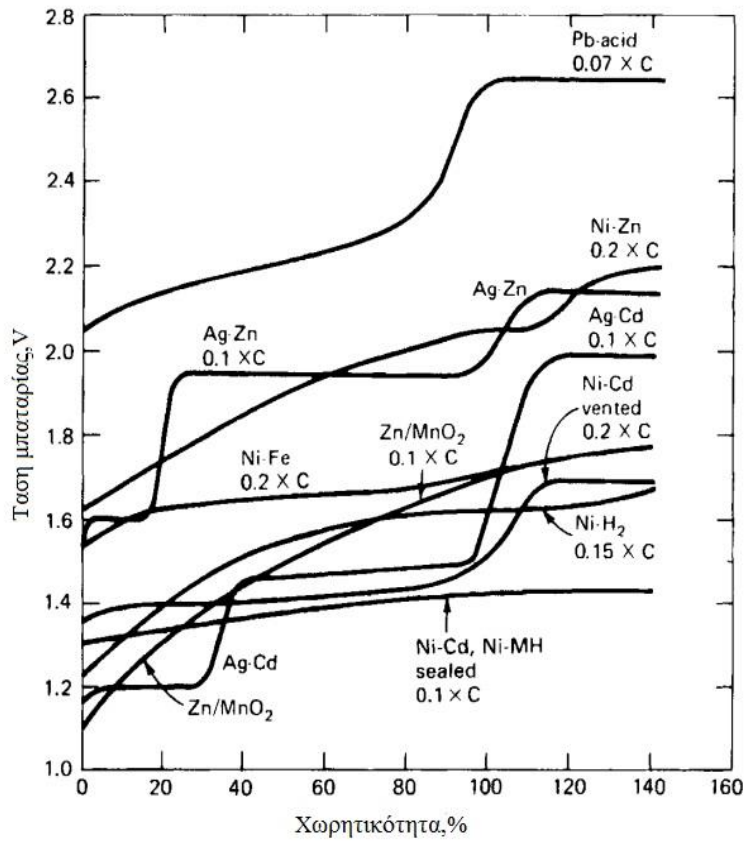
**Σχήμα 4.7:** Επίδραση του βάθους εκφόρτισης στον κύκλο ζωής διαφόρων συστημάτων δευτερευόντων συσσωρευτών.

### Χαρακτηριστικά φόρτισης

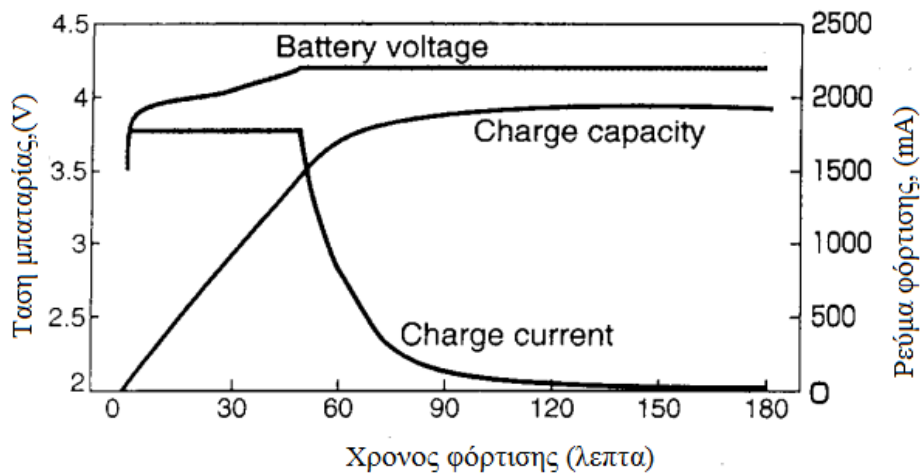
Τυπικές καμπύλες φόρτισης των διαφόρων δευτερευόντων υδατικών συστημάτων με σταθερά ρεύματα φόρτισης φαίνονται στο σχήμα 4.8. Τα περισσότερα συστήματα μπορούν να φορτιστούν κάτω από συνθήκες σταθερού ρεύματος, που συνήθως είναι και η προτιμώμενη μέθοδος φόρτισης, αν και στην πράξη χρησιμοποιούνται και μέθοδοι φόρτισης με σταθερή τάση. Όμως μερικοί από τους σφραγισμένους τύπους συσσωρευτών δεν μπορούν να φορτιστούν με μεθόδους σταθερής τάσης, λόγω της πιθανότητας θερμικών διαρροών.

Γενικά, οι εξαεριζόμενοι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου παρουσιάζουν τις πιο ευνοϊκές ιδιότητες φόρτισης και μπορούν να φορτιστούν με διάφορες μεθόδους και σε σύντομο χρονικό διάστημα. Οι συσσωρευτές αυτοί μπορούν να φορτιστούν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και μπορούν να υπερφορτιστούν μέχρι κάποιου βαθμού χωρίς να υποστούν βλάβες. Οι νικελίου-σιδήρου, οι σφραγισμένοι νικελίου-καδμίου, και οι σφραγισμένοι νικελίου-υδριδίου μετάλλου έχουν καλά χαρακτηριστικά φόρτισης, αλλά το θερμοκρασιακό εύρος είναι στενότερο για τα συστήματα αυτά. Το σύστημα νικελίου-υδριδίου μετάλλου είναι πιο ευαίσθητο σε υπερφορτίσεις και θα πρέπει να ελέγχεται το φορτίο κατά τη φόρτιση ώστε να αποφεύγεται η υπερθέρμανση. Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος έχουν επίσης καλά χαρακτηριστικά φόρτισης, αλλά και σε αυτούς πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε να αποφεύγεται η υπερβολική υπερφόρτιση. Τέλος οι επαναφορτιζόμενοι ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου και οι ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου είναι πιο ευαίσθητοι όσον αφορά τη φόρτιση και γενικά η υπερφόρτιση είναι πολύ επιζήμια όσον αφορά τη διάρκεια ζωής τους.

Όσον αφορά τους μη υδατικούς συσσωρευτές ιόντων λιθίου αυτοί φορτίζονται σχετικά γρήγορα και στο σχήμα 4.9 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές καμπύλες φόρτισης με σταθερό ρεύμα ενός στοιχείου συσσωρευτή ιόντων λιθίου.



**Σχήμα 4.8:** Τυπικές χαρακτηριστικές καμπύλες φόρτισης με σταθερό ρεύμα συστημάτων δευτερευόντων συσσωρευτών στους 20°C [3].



**Σχήμα 4.9:** Χαρακτηριστικές καμπύλες φόρτισης τυπικής κυλινδρικής μπαταρίας ιόντων λιθίου με σταθερό ρεύμα στους 20°C [3].

Στον Πίνακα 4.12 συνοψίζονται τα τυπικά χαρακτηριστικά φόρτισης των διαφόρων επαναφορτιζόμενων συστημάτων. Ωστόσο, συνιστάται να μελετώνται τα χαρακτηριστικά φόρτισης που δίδονται από τους κατασκευαστές, λόγω των διαφορετικών διαδικασιών που χρησιμοποιούνται. Πλέον πολλοί κατασκευαστές συστήνουν γρήγορες μεθόδους φόρτισης, για την κάλυψη των αναγκών των καταναλωτών και των εφαρμογών, με επαναφόρτιση σε λιγότερο από 2 με 3 ώρες. Αυτές οι μέθοδοι απαιτούν έλεγχο, ώστε να αποκόπτεται το φορτίο πριν από υπερβολική αύξηση της έκλυσης αερίων, της πίεσης ή της θερμοκρασίας. Επίσης σε ορισμένα συστήματα χρησιμοποιείται μέθοδος φόρτισης με μεγαλύτερους ρυθμούς με χρήση παλμικών ρευμάτων.

**Πίνακας 4.12:** Χαρακτηριστικά φόρτισης δευτερευόντων συσσωρευτών [3].

Σύστημα	Μέθοδοι φόρτισης*		Προτεινόμενος ρυθμός φόρτισης σταθερού ρεύματος, C (A)	Δυνατότητα υπερφόρτισης	Εύρος θερμοκρασιών φόρτισης (°C)	Απόδοση φόρτισης	
	Προτιμώμενη	Δεν συνιστάται				Ah %	Wh %
Ιόντων λιθίου	cc,cv		0,20	Όχι	-20 έως 50	99	95
<u>Μολύβδου οξέος</u> Planté (πάστας)	cc,cv		0,07	Καλή	-40 έως 50	90	75
Σωληνοειδής	cc,cv		0,07	Καλή	-40 έως 50	80	70
<u>Νικελίου-καδμίου</u> Βιομηχανικός	cc,cv		0,2	Πολύ καλή Πολύ καλή	-50 έως 40	70	60
Πυροσυσσωματωμένων πλακών αεριζώμενος	cc,cv		0,2		-55 έως 75	70-80	60-70
Σφραγισμένος	cc	cv	0,1-0,3	Πολύ καλή	0 έως 40	65-70	55-65
Νικελίου-υδριδίου μέταλλου	cc	cv	0,1	Καλή	0 έως 40	65-70	55-65
Νικελίου-σιδήρου	cc	cv	0,2	Πολύ καλή	0 έως 45	80	60
Νικελίου-ψευδαργύρου	cc,cv		0,1-0,4	Καλή	-20 έως 40	85	70
Αργύρου-ψευδαργύρου	cc		0,05-0,1	Κακή	0 έως 50	90	75
Αργύρου-καδμίου	cc		0,01-0,2	Καλή	-40 έως 50	90	70
Ψευδάργυρου-οξειδίου μαγνησίου	cv	cc		Καλή	10 έως 30		55-65

\*\*\*Σημείωση cc: σταθερό ρεύμα, cv: σταθερή τάση

Ο έλεγχος κατά την επαναφόρτιση των συσσωρευτών είναι πολύ χρήσιμος. Συστήματα ελέγχου χρησιμοποιούνται για διάφορους λόγους, όπως για την πρόληψη υπερφόρτισης, για τη διευκόλυνση της γρήγορης φόρτισης, για την ανίχνευση και τον εντοπισμό κάποιας δυνητικά επιβλαβούς ή επικίνδυνης κατάστασης και αποκοπή της φόρτισης ή μείωση του ρυθμού φόρτισης σε ασφαλή επίπεδα. Ομοίως, χρησιμοποιούνται και συστήματα ελέγχου της εκφόρτισης, ώστε να διατηρείται η ισορροπία στα κελιά και να προλαμβάνεται η υπερεκφόρτιση. Μια άλλη προσέγγιση είναι αυτή της «έξυπνης μπαταρίας». Οι μπαταρίες αυτές ενσωματώνουν στοιχεία:

- Για τον έλεγχο του φορτίου, έτσι ώστε να βελτιστοποιείται η φόρτιση του συστήματος και να εξασφαλίζεται η ασφάλεια
- Για τον προσδιορισμό του απομένοντος φορτίου (επίπεδο φόρτισης) στο σύστημα
- Διατάξεις ασφαλείας που να προειδοποιούν τον χρήστη για μη ασφαλή ή ανεπιθύμητη λειτουργία ή που να αποκόπτουν τον συσσωρευτή από το κύκλωμα όταν αυτό κριθεί αναγκαίο.

### **Κόστος**

Το κόστος ενός δευτερεύοντος συσσωρευτή μπορεί να αξιολογηθεί με βάση διάφορα κριτήρια ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας. Το αρχικό κόστος είναι ένα από τα στοιχεία που λαμβάνεται οπωσδήποτε υπόψη. Άλλοι παράγοντες είναι ο αριθμός των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης που είναι διαθέσιμοι ή ο αριθμός των κύκλων που εκτελούνται σε μια εφαρμογή ή το κόστος που καθορίζεται ανά κύκλο ή ως προς τις συνολικές κιλοβατώρες. Το κόστος φόρτισης, συντήρησης και κάθε σχετικού εξοπλισμού πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη στην αξιολόγηση αυτή. Επίσης, σε μια υπηρεσία αναμονής (stand by) έκτακτης ανάγκης ή σε ένα σύστημα SLI, οι σημαντικοί παράγοντες μπορεί να είναι η ημερολογιακή διάρκεια ζωής περισσότερο από ό, τι ο κύκλος ζωής και έτσι το κόστος εκτιμάται ως προς τον χρόνο λειτουργίας.

Το σύστημα συσσωρευτή μολύβδου-οξέος είναι μακράν το λιγότερο δαπανηρό από τους δευτερεύοντες συσσωρευτές και ιδιαίτερα ο τύπος SLI. Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος εφαρμογών έλξης και οι σταθερές μπαταρίες, έχουν πιο ακριβά κατασκευαστικά χαρακτηριστικά, αλλά παρ'όλα αυτά εξακολουθούν να είναι λιγότερο ακριβοί από τους άλλους δευτερεύοντες συσσωρευτές. Οι νικελίου-καδμίου και οι επαναφορτιζόμενοι ψευδαργύρου-οξειδίου του μαγγανίου είναι οι επόμενοι μικρότερου κόστους και ακολουθούν οι νικελίου-υδριδίου μέταλλου. Το κόστος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των κελιών ή την χωρητικότητα τους, με τα μικρότερα κελιά (τύπου κουμπιού) να είναι σημαντικά πιο ακριβά από τα μεγαλύτερα κυλινδρικά και πρισματικά κελιά. Ο συσσωρευτής νικελίου-σιδήρου είναι πιο ακριβός και, για αυτόν τον λόγο μεταξύ άλλων, υστερεί σε σχέση με άλλα φθηνότερα συστήματα. Οι πιο ακριβοί από τους δευτερεύοντες συσσωρευτές συμβατικού τύπου είναι οι συσσωρευτές αργύρου. Το υψηλό κόστος τους και ο χαμηλός κύκλος ζωής τους έχουν περιορίσει τη χρήση τους σε ειδικές εφαρμογές, ως επί το πλείστον σε στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές, οι οποίες απαιτούν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Τέλος το κόστος των κυλινδρικών συσσωρευτών ιόντων λιθίου μειώνεται γρήγορα καθώς ο ρυθμός παραγωγής τους αυξάνεται και έχει πρόσφατα φτάσει το \$ 1,22 / Wh.





## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

### ΑΛΛΑ ΕΙΔΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται άλλοι τύποι επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών, που έχουν αναπτυχθεί πιο πρόσφατα, με σκοπό να ικανοποιήσουν εφαρμογές που βρίσκονται σε ανάπτυξη με ιδιαίτερες απαιτήσεις, όπως τα ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα, φορητά ηλεκτρονικά και μονάδες αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ορισμένοι από αυτούς είναι ήδη σε εμπορική παραγωγή ενώ άλλοι βρίσκονται σε στάδιο ανάπτυξης και βελτιώσεων.

#### 5.1 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΑΕΡΑ

Οι συσσωρευτές μετάλλου-αέρα προκύπτουν με ηλεκτροχημική σύζευξη ανοδικών μεταλλικών ηλεκτροδίων με κάθοδο ένα ηλεκτρόδιο αέρα, δηλαδή ένα ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή του οξυγόνου του αέρα. Αυτό οδηγεί σε συστήματα στα οποία η καθοδική αντίδραση είναι συνεχής και ανεξάντλητη, εφόσον το ενεργό υλικό της καθόδου είναι ανεξάντλητο, και σε ορισμένα μάλιστα με πολύ υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα. Το όριο χωρητικότητας των συστημάτων αυτών καθορίζεται από τη χωρητικότητα σε αμπερώρες της ανόδου και την τεχνική με την οποία γίνεται ο χειρισμός και η αποθήκευση του προϊόντος της αντίδρασης. Αποτέλεσμα της δυναμικής αυτής, που φαίνεται να παρουσιάζουν τα συστήματα αυτά, είναι και η σημαντική προσπάθεια που έχει γίνει για την ανάπτυξη συσσωρευτών μετάλλου-αέρα. Σαν ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται συνήθως υδατικά αλκαλικά διαλύματα.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάστηκε το πρωτεύον στοιχείο Zn-αέρα. Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν μελετηθεί για χρήση σε συστήματα μετάλλου-αέρα, μαζί με τις θεωρητικές τιμές ειδικής ενέργειας και την τάση κελιών με ανόδους κάθε ένα από αυτά και κάθοδο το οξυγόνο. Από αυτά, ο ψευδάργυρος είναι αυτός που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, επειδή είναι το πιο ηλεκτροθετικό μέταλλο, το οποίο είναι σχετικά σταθερό σε υδατικούς και αλκαλικούς ηλεκτρολύτες και δεν υφίσταται ιδιαίτερη διάβρωση, υπό την προϋπόθεση ότι χρησιμοποιούνται κατάλληλοι αναστολείς. Για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιήθηκε για πολλά χρόνια σε εμπορική βάση σε πρωτεύοντες συσσωρευτές Zn-αέρα.

Ο ψευδάργυρος αποτελεί όμως και μια καλή λύση για επαναφορτιζόμενα συστήματα μετάλλου-αέρα, λόγω της σχετικής σταθερότητάς του στους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες και επειδή είναι το πιο ενεργό μέταλλο που μπορεί να παραχθεί με ηλεκτραπόθεση από έναν υδατικό ηλεκτρολύτη, κατά τη διαδικασία της επαναφόρτισης. Η ανάπτυξη ενός επαναφορτιζόμενου συσσωρευτή ψευδαργύρου-αέρα με πολύ μεγάλο κύκλο ζωής, θα παρείχε μια πηγή ισχύος υψηλής χωρητικότητας για πολλές φορητές εφαρμογές (υπολογιστές, συστήματα επικοινωνιών), καθώς και σε μεγαλύτερα μεγέθη για ηλεκτρικά οχήματα. Παρ' όλα αυτά, προβλήματα από τον σχηματισμό δενδριτών, τη μη ομοιόμορφη διάλυση και απόθεση του ψευδαργύρου, την περιορισμένη διαλυτότητα του προϊόντος της αντίδρασης και τη μη ικανοποιητική απόδοση του ηλεκτροδίου αέρα, καθυστέρησαν

για πολλά χρόνια την ανάπτυξη εμπορικού επαναφορτιζόμενου συσσωρευτή Zn-αέρα. Ωστόσο λόγω των πλεονεκτημάτων του διεξάγεται συνεχής έρευνα για την ανάπτυξη ενός πρακτικού συστήματος Zn-αέρα. Σήμερα κατασκευάζονται δευτερεύοντες συσσωρευτές Zn-αέρα με ενεργειακές πυκνότητες από 100 Wh/kg έως 225 Wh/kg ανάλογα με την τεχνολογία και τη μορφή των υλικών κατασκευής τους.

**Πίνακας 5.1 :** Διάφοροι τύποι συσσωρευτών μετάλλου-αέρα και χαρακτηριστικά τους [3].

<b>Συσσωρευτές μετάλλου-αέρα</b>	<b>Θεωρητική ειδική ενέργεια (Wh/kg)</b>	<b>Ονομαστική τάση συσσωρευτή (V)</b>
Αλουμινίου-αέρα	4300	1,2
Γερμανίου-αέρα	1480	1
Ασβεστίου-αέρα	2990	3,12
Σιδήρου-αέρα	1870	1,3
Λιθίου-αέρα	5210	2,91
Μαγνησίου-αέρα	2789	2,93
Νατρίου-αέρα	1677	2,48
Καλίου-αέρα	935	2,3
Πυριτίου-αέρα	6110	1,6
Ψευδαργύρου-αέρα	1090	1,65

Από τα υπόλοιπα μέταλλα έχουν δοκιμαστεί ως ανοδικά υλικά ηλεκτροδίων για συσσωρευτές μετάλλου-αέρα τα ασβέστιο, μαγνήσιο, λίθιο και αλουμίνιο, που έχουν υψηλές ενεργειακές πυκνότητες. Τα συστήματα λιθίου-αέρα, ασβεστίου-αέρα και μαγνησίου-αέρα έχουν μελετηθεί, αλλά το υψηλό κόστος τους και προβλήματα όπως η πόλωση και η μη χημική σταθερότητα της ανόδου, η παρασιτική διάβρωση, η μη ομοιόμορφη διάλυση, προβλήματα ασφάλειας και προβλήματα πρακτικών χειρισμών, έχουν περιορίσει μέχρι σήμερα την ευρεία ανάπτυξη εμπορικών συστημάτων. Όσον αφορά το σύστημα σιδήρου-αέρα, οι τιμές της τάσης και της ειδικής ενέργειάς του είναι σχετικά χαμηλές, ενώ παράλληλα το κόστος του είναι αρκετά υψηλό, σε σύγκριση με τα άλλα συστήματα μετάλλου-αέρα. Έτσι η ανάπτυξη αυτών των συσσωρευτών έχει επικεντρωθεί σε ένα ηλεκτρικά επαναφορτιζόμενο σύστημα, αφού το ηλεκτρόδιο του σιδήρου είναι μακροβιότερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα και έχει καλύτερη προσαρμογή στις επαναφορτίσεις. Από τα παραπάνω συστήματα σήμερα κατασκευάζονται δευτερογενείς συσσωρευτές Fe-αέρα, με ενεργειακές πυκνότητες 60-75 Wh/kg και Li-αέρα με ηλεκτρολύτη πολυμερές. Πρωτεύοντες συσσωρευτές αλουμινίου και μαγνησίου έχουν επίσης κατασκευαστεί για υποθαλάσσια χρήση.

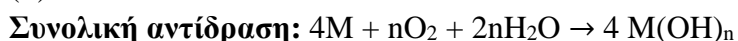
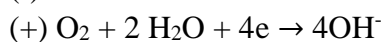
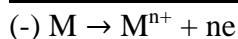
Το αλουμίνιο παρουσιάζεται σαν μια καλή λύση λόγω της αφθονίας του στη φύση (τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης), του χαμηλού του κόστους, της σχετικής ευκολίας στον χειρισμό του και της μεγάλης ειδικής του ενέργειας. Ωστόσο, η μπαταρία αλουμινίου-αέρα δεν μπορεί να επαναφορτιστεί ηλεκτρικά σε ένα υδατικό σύστημα, αφού το νερό είναι αυτό που κατά τη φόρτιση υφίσταται ηλεκτρόλυση κατά προτεραιότητα. Κατά συνέπεια, οι προσπάθειες ανάπτυξης τέτοιων συστημάτων έχουν επικεντρωθεί σε εφεδρικά συστήματα, όπου ο ηλεκτρολύτης προστίθεται μόλις πριν τη χρήση τους, ώστε να περιορίζεται η παρασιτική αντίδραση του αλουμινίου με το νερό που οδηγεί στην έκλυση υδρογόνου, ή σε «μηχανικά» επαναδιατάξιμους επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές, όπου οι άνοδοι αλουμινίου αντικαθίστανται μετά την εκφόρτιση. Ηλεκτρικά επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές αλουμινίου-αέρα με υδατικούς ηλεκτρολύτες δεν είναι εφικτοί. Συστήματα αλουμινίου-αέρα με ουδέτερα διαλύματα αλάτων σαν ηλεκτρολύτη, με υψηλές τιμές ειδικής ενέργειας της τάξης των 800 Wh/kg σε ξηρή κατάσταση, έχουν κατασκευαστεί για χρήση σε συστήματα προώθησης υποθαλάσσιων οχημάτων ή σε θαλάσσιες σηματοδούρες και άλλες φορητές εφαρμογές, όπου χρησιμοποιείται το διαλυμένο στο θαλασσινό νερό οξυγόνο σαν δραστικό καθοδικό υλικό. Επίσης συστήματα με αλκαλικά διαλύματα, τα οποία παρουσιάζουν το πλεονέκτημα έναντι των διαλυμάτων αλάτων της μεγαλύτερης αγωγιμότητας και της μεγαλύτερης διαλυτότητας του προϊόντος της αντίδρασης, με μεγάλες τιμές ειδικής ενέργειας, μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές υψηλής ενέργειας και έχουν προταθεί για χρήση και σε συστήματα προώθησης ηλεκτρικών οχημάτων. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθούν και για την φόρτιση επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών χαμηλής ενέργειας, σε απομακρυσμένες περιοχές όπου δεν είναι διαθέσιμες γραμμές ισχύος.

Όσον αφορά τους συσσωρευτές μαγνησίου-αέρα έχει γίνει προσπάθεια να αναπτυχθεί ένα σύστημα για υποθαλάσσια χρήση. Ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να έχει ειδική ενέργεια της τάξης των 700 Wh/kg και συνήθως διατηρείται σε ξηρή εφεδρική κατάσταση για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα, ενεργοποιούμενο άμεσα όταν βυθίζεται στο θαλασσινό νερό που παίζει και τον ρόλο του ηλεκτρολύτη.

### **Γενικά χαρακτηριστικά των συστημάτων μετάλλου-αέρα**

**(-) Me / υδατικός αλκαλικός ηλεκτρολύτης / O<sub>2</sub> (+)**

#### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**



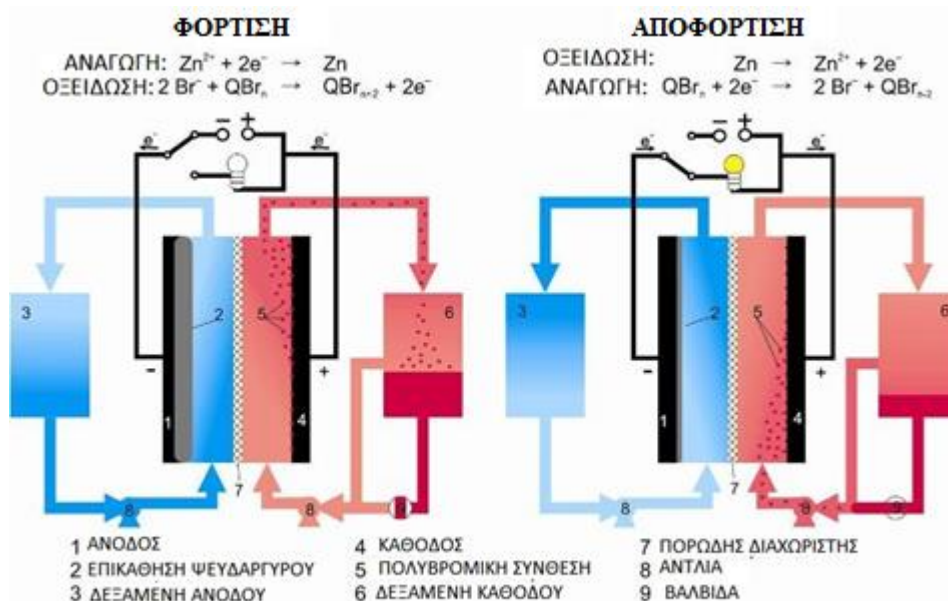
- Ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο στις ανόδους μέταλλο οι τάσεις κυμαίνονται από 1V έως 2,7 V και οι τιμές ενεργειακής πυκνότητας είναι μεγάλες.
- Παρουσιάζουν οριζόντιο προφίλ εκφόρτισης διατηρώντας σταθερή τιμή τάσης κατά το μεγαλύτερο μέρος της εκφόρτισής τους.
- Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής.
- Δεν έχουν περιβαλλοντικό αντίκτυπο.
- Είναι χαμηλού κόστους.

- Η χωρητικότητά τους είναι ανεξάρτητη του φορτίου και της θερμοκρασίας.
- Εξαρτώνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και ξηραίνονται όταν ανοιχτούν και τεθούν σε λειτουργία, γεγονός που περιορίζει τη διάρκεια ζωής τους.
- Έχουν περιορισμένη ισχύ εξόδου.
- Έχουν περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας.
- Παράγεται αέριο υδρογόνο από τη διάβρωση της ανόδου.
- Λαμβάνει χώρα ενανθράκωση του αλκαλικού ηλεκτρολύτη, με αντίδραση με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της αγωγιμότητας και της απόδοσης.

## 5.2 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ - ΒΡΩΜΙΟΥ

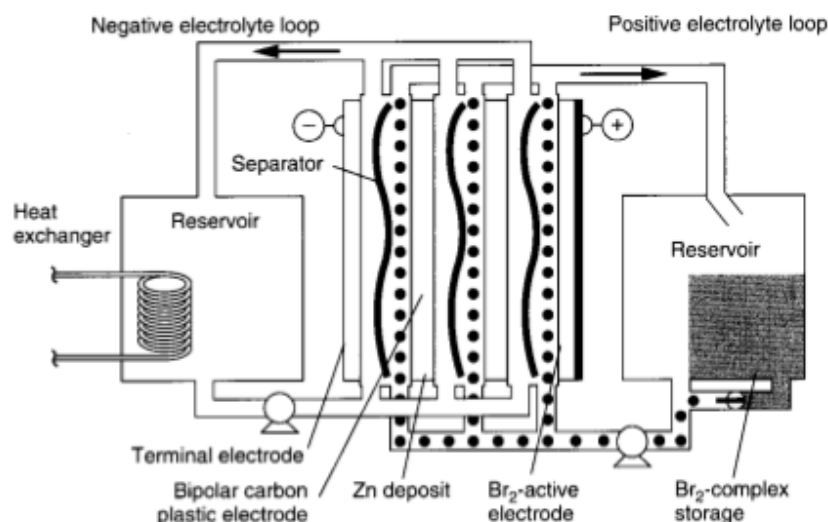
Ο συσσωρευτής ψευδαργύρου-βρωμίου αποτελεί έναν τύπο υβριδικής μπαταρίας. Τα ηλεκτρόδια είναι διπολικά και αποτελούνται από πλαστικοποιημένο γραφίτη, αφού η παρουσία βρωμίου περιπλέκει τη χρήση μεταλλικών ηλεκτροδίων που διαβρώνονται στο περιβάλλον αυτό. Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα βρωμιούχου ψευδαργύρου, το οποίο αποθηκεύεται σε δύο δεξαμενές, από τις οποίες με τη βοήθεια αντλιών, μέσα από δύο ανεξάρτητες κυκλοφορίες, διοχετεύεται στις ανοδικές και καθοδικές επιφάνειες των ηλεκτροδίων.

**Σχήμα 5.1.** Σχηματική αναπαράσταση συστήματος συσσωρευτών ψευδαργύρου βρωμίου με δεξαμενές ηλεκτρολυτών.



Όταν η μπαταρία φορτίζεται ή εκφορτίζεται, ο ηλεκτρολύτης αντλείται από τις δεξαμενές προς τις ανοδικές και καθοδικές επιφάνειες των ηλεκτροδίων και επιστρέφει σε αυτές κατά την ολοκλήρωση της αντίδρασης (σχήμα 5.1). Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, στην αρνητική επιφάνεια των διπολικών ηλεκτροδίων αποτίθεται ψευδάργυρος, ο οποίος παράγεται από την αναγωγή των ιόντων ψευδαργύρου του ηλεκτρολύτη. Αντίστοιχα, τα ιόντα του βρωμίου μετατρέπονται σε

βρώμιο στη θετική επιφάνεια των ηλεκτροδίων, το οποίο συμπλοκοποιείται, με ειδικά αντιδραστήρια συμπλοκοποίησης που περιέχονται στον ηλεκτρολύτη, και αποθηκεύεται σε μια ασφαλή, χημικά συμπλοκοποιημένη οργανική μορφή στη δεξαμενή του ηλεκτρολύτη που τροφοδοτεί τα καθοδικά ηλεκτρόδια. Κατά την εκφόρτιση συμβαίνει η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή ο μεταλλικός ψευδάργυρος που έχει επικαθήσει στα αρνητικά ηλεκτρόδια σχηματίζει ιόντα ψευδαργύρου και το βρώμιο ιόντα βρωμίου.



**Σχήμα 5.2.** Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος Zn/Br<sub>2</sub> με τρία κελιά συνδεδεμένα σε σειρά, όπου φαίνονται τα δύο συστήματα κυκλοφορίας του ηλεκτρολύτη [3].

Συνήθως χρησιμοποιείται συστοιχία πολλών κελιών, συνδεδεμένων σε σειρά, προκειμένου να επιτυγχάνεται η επιθυμητή τιμή της τάσης. Επίσης χρησιμοποιούνται διαχωριστές από μικροπορώδη υλικά μεταξύ των επιφανειών των ηλεκτροδίων, οι οποίοι επιτρέπουν τη μεταφορά ιόντων ψευδαργύρου και βρωμίου μέσω αυτών αλλά παρεμποδίζουν τη διάχυση του βρωμίου προς τον μεταλλικό ψευδάργυρο και την αυτοεκφόρτιση του συσσωρευτή.

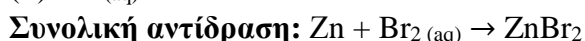
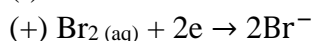
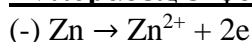
Η συμπλοκοποίηση του βρωμίου οδηγεί στο σχηματισμό μιας δεύτερης υγρής φάσης στον ηλεκτρολύτη από σύμπλοκα βρωμίου, η οποία έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό, γεγονός που μειώνει την ποσότητα του βρωμίου στην υγρή υδατική φάση του ηλεκτρολύτη κατά 10-100 φορές και περιορίζει την αυτοεκφόρτιση του κελιού. Κατά τη φόρτιση, η κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη απομακρύνει το συμπλοκοποιημένο βρώμιο καθώς αυτό σχηματίζεται, το οποίο οδηγείται στη δεξαμενή κυκλοφορίας του καθοδικού ηλεκτροδίου, όπου και καθιζάνει λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητάς του. Από εκεί κατά την εκφόρτιση διοχετεύεται στην επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων και κατ'αυτόν τον τρόπο περιορίζεται η πιθανότητα της αυτοεκφόρτισης μέσω επαφής του βρωμίου με τον ψευδάργυρο στα ανοδικά ηλεκτρόδια. Η κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη μειώνει επίσης την τάση του ψευδαργύρου να σχηματίζει δένδριτες κατά την ηλεκτραπόθεσή του και απλοποιεί τη θερμική διαχείριση της μπαταρίας.

Συσσωρευτές ψευδαργύρου-βρωμίου κατασκευάζονται από το 1983 από την Αυστριακή εταιρεία Studiengesellschaft für Energiespeicher und Antriebssysteme (SEA), τώρα Powercell GmbH, για χρήση σε ηλεκτρικά οχήματα, με ονομαστική τάση του χρησιμοποιούμενου συστήματος 1,5V, απόδοση φορτίου 88-95% και ενεργειακή πυκνότητα 65-75Wh/kg, ενώ και άλλες εταιρείες έχουν επίσης κατασκευάσει μπαταρίες ψευδαργύρου-βρωμίου για χρήση σε ηλεκτρικά οχήματα.

### Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-βρωμίου

(-) Zn / διάλυμα ZnBr<sub>2</sub> / Br<sub>2</sub> (+)

#### Αντιδράσεις εκφόρτισης



- Η θεωρητική τιμή της τάσης τους είναι 1,85 V και η ονομαστική τους τάση είναι 1,5 V.
- Έχουν καλή ειδική ενέργεια.
- Παρουσιάζουν καλή ενεργειακή αποδοτικότητα.
- Αποδίδουν επαρκή πυκνότητα ισχύος για τις περισσότερες εφαρμογές.
- Λειτουργούν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (συνήθως μεταξύ 20 και 50°C), με μικρή επίδραση της θερμοκρασίας στην ενεργειακή απόδοση.
- Έχουν ικανότητα γρήγορης φόρτισης.
- Η πλήρης εκφόρτιση (100% βαθμός εκφόρτισης) δεν καταστρέφει τον συσσωρευτή, σε αντίθεση με άλλα συστήματα, αλλά αντίθετα τον βελτιώνει. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν ο ψευδάργυρος αποτίθεται στα ανοδικά ηλεκτρόδια κατά την επαναφόρτιση πάνω σε καθαρή επιφάνεια γραφίτη, σχηματίζει πιο λεία και ομοιόμορφα στρώματα, από ότι εάν αποτίθετο σε ήδη υπάρχοντα ψευδάργυρο πάνω στα ηλεκτρόδια. Έτσι η πλήρης εκφόρτιση, με πλήρη απομάκρυνση του ψευδαργύρου από την ανοδική επιφάνεια των ηλεκτροδίων, ανανεώνει την επιφάνεια του γραφίτη και βελτιώνει τον συσσωρευτή.
- Κατασκευάζονται από υλικά χαμηλού κόστους και άμεσα διαθέσιμα.
- Ανακυκλώνονται με συμβατικές τεχνικές και έχουν χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο.
- Υπάρχει ευελιξία σχεδίασης του συνολικού συστήματος.
- Η κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη επιτρέπει την ευκολότερη διαχείριση της θερμοκρασίας και την ομοιομορφία της τροφοδοσίας των αντιδρώντων σε κάθε κελί.
- Απαιτούνται βοηθητικά συστήματα για την κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη.
- Χρειάζεται να κατασκευαστούν συστήματα συσσωρευτών με κλιμάκωση στις τιμές της χωρητικότητας, ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις των καταναλωτών. Γενικά η χωρητικότητά τους εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του ψευδαργύρου που μπορεί να αποτεθεί στα αρνητικά ηλεκτρόδια, καθώς και από την ποιότητα της επιψευδαργύρωσης (συμπαγής, μη δενδριτική ανάπτυξη).

### 5.3 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΝΑΤΡΙΟΥ-ΒΗΤΑ

Μια σειρά συσσωρευτών με βάση το νάτριο, το οποίο είναι ένα από τα πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία, προτάθηκαν και μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια των περασμένων ετών, όμως δύο παραλλαγές έχουν αναπτυχθεί περαιτέρω, οι οποίες αναφέρονται και ως μπαταρίες νατρίου-βήτα. Η ονομασία αυτή οφείλεται σε δύο βασικά χαρακτηριστικά τους: στη χρήση υγρού νατρίου σαν ενεργό υλικό στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και κεραμικού βήτα'-αλουμίνας ( $\beta'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) σαν ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης αυτός αναφέρεται και σαν BASE, από τα αρχικά των λέξεων "Beta-Alumina Solid Electrolyte", δηλαδή στερεός ηλεκτρολύτης β-αλουμίνας.

Οι δύο παραλλαγές των συσσωρευτών νατρίου-βήτα αφορούν στη χρήση θείου ή χλωριούχων ενώσεων μετάλλων, σαν ενεργά υλικά της καθόδου. Η τεχνολογία συσσωρευτών νατρίου/θείου εισήχθη στα μέσα της δεκαετίας του 1970, οπότε υπήρξε και μεγάλο ενδιαφέρον για τη χρησιμοποίησή της σε αυτοκίνητα. Το ενδιαφέρον όμως αυτό περιορίστηκε στη συνέχεια για διάφορους τεχνικούς και οικονομικούς λόγους. Παρόλα αυτά συστήματα Na/S εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται σε αρκετές εμπορικές εγκαταστάσεις για σταθεροποίηση φορτίων. Αντίθετα, το διάδοχο σύστημα των συσσωρευτών νατρίου/χλωριούχων ενώσεων μετάλλων και κυρίως χλωριούχου νικελίου, το οποίο αναπτύχθηκε λίγο αργότερα στην προσπάθεια βελτίωσης και επίλυσης τεχνικών προβλημάτων του συστήματος νατρίου/θείου, έχει εισέλθει στη φάση της εμπορευματοποίησης και αναπτύσσεται σημαντικά κατά τα τελευταία χρόνια. Τα συστήματα νατρίου-βήτα είναι συστήματα που λειτουργούν σε ψηλές θερμοκρασίες, ώστε το νάτριο να είναι σε τηγμένη κατάσταση. Όταν δεν χρησιμοποιούνται και βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα συστήματα αυτά δεν είναι ενεργά ενώ όταν λειτουργούν αποδίδουν μεγάλες τιμές ενέργειας και ισχύος, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών.

Στο σύστημα Na/S σαν ανοδικό ενεργό υλικό χρησιμοποιείται τηγμένο νάτριο, σαν καθοδικό ενεργό υλικό τηγμένο θείο και σαν ηλεκτρολύτης στερεό κεραμικό  $\beta'$ -αλουμίνας, που διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια, άγει τα ιόντα νατρίου και δεν επιτρέπει την αγωγή υγρού νατρίου ή θείου μέσω αυτού. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι περίπου  $300^\circ\text{C}$  ή παραπάνω, ώστε τα ενεργά υλικά και των δύο ηλεκτροδίων να είναι σε υγρή κατάσταση. Στις θερμοκρασίες αυτές η εσωτερική αντίσταση μειώνεται αρκετά, εξασφαλίζεται ικανοποιητική ιοντική αγωγή μέσω του ηλεκτρολύτη, ενώ παρατηρείται και καλή διαβροχή του στερεού ηλεκτρολύτη από τα τηγμένα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων, γεγονός που αυξάνει την απόδοση του συσσωρευτή και του προσδίδει πολύ καλά λειτουργικά χαρακτηριστικά. Κατά την εκφόρτιση το νάτριο οξειδώνεται προς ιόντα νατρίου και το θείο ανάγεται προς ιόντα θείου. Η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος του συστήματος είναι υψηλή, της τάξης των 1,8-2,1V. Το προφίλ της εκφόρτισης είναι οριζόντιο, με διατήρηση σχετικά σταθερής τιμής τάσης μέχρι βάθους εκφόρτισης σχεδόν 70% και μικρή μείωση στη συνέχεια. Η τάση εξαρτάται επίσης και από τον ρυθμό εκφόρτισης, όπου παρατηρείται σημαντική μείωση με αύξηση του ρυθμού εκφόρτισης. Η θεωρητική τιμή της ειδικής ενέργειας



του ηλεκτροχημικού ζεύγους είναι 755 Wh/kg και η απόδοσή του είναι της τάξης του 85-90% της θεωρητικής χωρητικότητάς του.

Στο σύστημα νατρίου/χλωριούχου άλατος μετάλλου, σαν ανοδικό ενεργό υλικό χρησιμοποιείται και πάλι τηγμένο νάτριο ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο περιλαμβάνει έναν τηγμένο δευτερεύοντα ηλεκτρολύτη από χλωριούχο άλας νατρίου-αλουμινίου ( $\text{NaAlCl}_4$ ) και μια αδιάλυτη και ηλεκτροχημικά ενεργή φάση χλωριούχου άλατος μετάλλου. Ο δευτερεύων τηγμένος ηλεκτρολύτης είναι απαραίτητος για την αγωγή ιόντων νατρίου από τον πρωτεύοντα στερεό ηλεκτρολύτη β''-αλούμινας προς το στερεό ηλεκτρόδιο του χλωριούχου μετάλλου. Γενικά έχουν αναπτυχθεί συστήματα με χλωριούχα άλατα του νικελίου και του σιδήρου, τα οποία επελέγησαν λόγω της μη διαλυτότητάς τους στον δευτερεύοντα τηγμένο ηλεκτρολύτη. Κατά την εκφόρτιση το νάτριο οξειδώνεται προς ιόντα νατρίου, ενώ τα ιόντα νικελίου ή σιδήρου από τα αντίστοιχα στερεά χλωριούχα άλατα ανάγονται προς μεταλλικό νικέλιο και σίδηρο αντίστοιχα, με ταυτόχρονο σχηματισμό κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου. Η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος για το σύστημα του  $\text{Na}/\text{NiCl}_2$  είναι 2,59 V ενώ για το σύστημα  $\text{Na}/\text{FeCl}_2$  2,35 V. Το προφίλ εκφόρτισής τους παρουσιάζεται σταθερό για μέχρι βάθους εκφόρτισης 60-70% και στη συνέχεια παρατηρείται σημαντική μείωση της τάσης, γεγονός που χρησιμοποιείται σαν προειδοποίηση για προστασία από υπερεκφόρτιση.

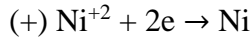
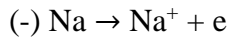
Σήμερα η ανάπτυξη έχει επικεντρωθεί σχεδόν αποκλειστικά στο υψηλότερης τάσης σύστημα νατρίου-χλωριούχου νικελίου, με διάφορες εταιρείες να έχουν κατασκευάσει τέτοια συστήματα (AEG, Zebra Power Systems and Beta R7D Ltd) και να έχουν προχωρήσει σε σημαντικές βελτιώσεις στις αποδόσεις τους, σε σχέση με αυτές των πρώτων χρόνων της ανάπτυξής τους. Η ονομασία ZEBRA χρησιμοποιείται για τα συστήματα αυτά, από τα αρχικά των λέξεων "Zero Emission Battery Research Activities". Με κατάλληλους σχεδιασμούς και βελτιώσεις οι χωρητικότητες των συστημάτων αυτών κυμαίνονται σήμερα από 20 έως 200 Ah ενώ η ισχύς ενός σύγχρονου κελιού ZEBRA για βάθος εκφόρτισης 80% είναι 2,5 φορές μεγαλύτερη από αυτήν των πρώτων κελιών. Οι κύριες βελτιώσεις που έγιναν αφορούν i) την κατάλληλη μορφοποίηση του στερεού ηλεκτρολύτη ώστε να ελαχιστοποιηθεί το πάχος του καθοδικού ηλεκτροδίου και να αυξηθεί η ενεργή επιφάνεια της β''-αλούμινας και ii) το ντοπάρισμα του καθοδικού ηλεκτροδίου με σίδηρο. Η βελτιστοποίηση του σχεδιασμού του συστήματος και της χημείας του κελιού οδήγησε σε αύξηση του ενεργειακού περιεχόμενου κατά 20-40%.

Η νέα τεχνολογία επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών νατρίου-βήτα, υψηλών θερμοκρασιών, αποτελεί μια καλή λύση για σχετικά μεγάλης κλίμακας εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας. Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν την παραγωγή και διανομή ηλεκτρικού ρεύματος, εφαρμογές που αφορούν την τροφοδοσία κινητήρων (π.χ. ηλεκτρικά αυτοκίνητα, υβριδικά λεωφορεία και φορτηγά) καθώς και σε διαστημικές εφαρμογές. Οι εφαρμογές των συσσωρευτών που σχετίζονται με την ηλεκτρική ενέργεια αναφέρονται γενικά ως σταθερές εφαρμογές για να διαφοροποιούνται από τις εφαρμογές κινητήρων.

### **Γενικά χαρακτηριστικά των συσσωρευτών νατρίου-βήτα/χλωριούχου νικελίου**



#### Αντιδράσεις εκφόρτισης



- Έχουν τάση ανοικτού κυκλώματος 2,59 V.
- Λειτουργούν σε θερμοκρασίες από 220°C μέχρι 450°C, με βέλτιστη περιοχή θερμοκρασιών για μεγάλη διάρκεια λειτουργίας και πρακτικά επίπεδα ισχύος από 270°C έως 350°C.
- Έχουν μεγάλο κύκλο ζωής και δεν απαιτείται οποιαδήποτε συντήρηση κατά τη διάρκεια της ζωής τους.
- Έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και πυκνότητα ισχύος.
- Έχουν υψηλή ενεργειακή απόδοση.
- Είναι ανθεκτικές σε συνθήκες περιβάλλοντος.
- Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι ασφαλή ενώ η τάση ατμών των αντιδρώντων είναι μικρότερη από την ατμοσφαιρική, ακόμα και σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες.
- Παρέχουν ένδειξη του βαθμού εκφόρτισης ώστε να μην γίνεται υπερεκφόρτιση.
- Έχουν την ανάγκη μηχανισμού ελέγχου και διατήρησης της θερμοκρασίας κατά τη λειτουργία τους (συστήματα μόνωσης, θέρμανσης ή ψήξης).
- Η ανακύκλωση του νικελίου μέσω του σχεδιασμού του κελιού είναι μια άμεση διαδικασία με οικονομική απόδοση, αφού η ποσότητα του νικελίου σε χρησιμοποιημένες μπαταρίες είναι περίπου 2 kg/kWh.
- Συνήθως δημιουργούνται μονάδες με αλυσίδες από μεγάλο αριθμό κελιών. Οι μονάδες αυτές είναι πολύ αξιόπιστες κατά τη διάρκεια ζωής τους, αφού όταν κάποιο κελί αποτύχει, συνήθως από πρόβλημα στον στερεό ηλεκτρολύτη (ρήξη από μηχανικές τάσεις), μειώνεται απλά κατά 2,58 V η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, ενώ το σύστημα εξακολουθεί να λειτουργεί, γιατί το νάτριο αντιδρά με τον δευτερεύοντα ηλεκτρολύτη (NaAlCl<sub>4</sub>) και σχηματίζει στερεά προϊόντα γύρω από το σημείο του προβλήματος, εμποδίζοντας οποιαδήποτε περαιτέρω αντίδραση.

#### 5.4 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΛΙΘΙΟΥ-ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

Τα στοιχεία λιθίου-θείου εφευρέθηκαν το 1968 και αρχικά χρησιμοποιούσαν λίθιο και θείο σαν ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων και σαν ηλεκτρολύτη τήγμα ευτηκτικού μίγματος χλωριούχου λιθίου και χλωριούχου καλίου (LiCl-KCl). Το λίθιο και το θείο χρησιμοποιήθηκαν ως ενεργά υλικά σε υψηλής απόδοσης συσσωρευτές, λόγω του χαμηλού ατομικού βάρους τους, της δυνατότητας παραγωγής υψηλής τάσης (2,3 V) και της ικανότητας παραγωγής ρευμάτων υψηλής πυκνότητας (>1 A/cm<sup>2</sup>). Όμως οι προσπάθειες ανάπτυξης των συστημάτων αυτών εγκαταλείφθηκαν αρχικά, λόγω προβλημάτων στον χειρισμό των ενεργών υλικών των ηλεκτροδίων. Τα προβλήματα αυτά ξεπεράστηκαν με την αντικατάσταση του καθαρού λιθίου στα ανοδικά

ηλεκτρόδια με κράματα λιθίου και του θείου στα καθοδικά ηλεκτρόδια με σουλφίδια μετάλλων.

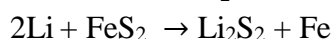
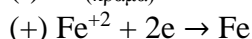
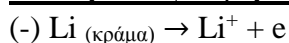
Οι συσσωρευτές λιθίου-σουλφιδίων μετάλλων χρησιμοποιούν πορώδεις ανόδους από κράματα λιθίου με αλουμίνιο ή πυρίτιο ή και σίδηρο. Για τα καθοδικά ηλεκτρόδια είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν διάφορα μεταλλικά σουλφίδια, όπως σιδήρου, νικελίου, κοβαλτίου κ.ά., όμως λόγοι κόστους οδήγησαν στην επιλογή σουλφιδίων του σιδήρου (FeS ή FeS<sub>2</sub>) για εμπορικές εφαρμογές. Τα σουλφίδια των μετάλλων μειώνουν την τάση ατμών του θείου και περιορίζουν τη διάβρωση από αυτό. Ο ηλεκτρολύτης είναι τήγμα μιγμάτων αλάτων και για τον λόγο αυτό η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 375°C έως 500°C, ανάλογα με τη σύσταση του ηλεκτρολύτη. Η λειτουργία στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες οδηγεί σε υψηλές ενεργειακές πυκνότητες, λόγω της υψηλής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη και της γρήγορης κινητικότητας των ηλεκτρονίων. Επίσης με κατάλληλο σχεδιασμό και χρήση διπολικών ηλεκτροδίων έχει βελτιωθεί η απόδοση ισχύος των συσσωρευτών αυτών με μείωση της εσωτερικής αντίστασης του συστήματος.

Συσσωρευτές κραμάτων λιθίου με σουλφίδια του σιδήρου έχουν αναπτυχθεί κυρίως για χρήση σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα, όπου παρέχουν ισχύ μέχρι και 580 W/kg και ενέργεια 130-160 Wh/kg. Η τεχνολογία τους παρέχει επίσης τη δυνατότητα κάλυψης μεγάλου εύρους τιμών του λόγου ισχύος προς ενέργεια, με τροποποίηση κυρίως του πάχους των ηλεκτροδίων. Επίσης από τα συστήματα συσσωρευτών που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες είναι αυτοί που μπορεί να κατασκευαστούν σε μικρότερα μεγέθη.

### Γενικά χαρακτηριστικά των συστημάτων λιθίου-σουλφιδίων σιδήρου

(-) Li ή κράματα Li / τηγμένα άλατα / σουλφίδια μετάλλων (FeS ή FeS<sub>2</sub>) (+)

#### Αντιδράσεις εκφόρτισης



- Έχουν τάση ανοικτού κυκλώματος περίπου 1,3 V με 1,7 V, ανάλογα με το εάν το καθοδικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από FeS ή FeS<sub>2</sub> αντίστοιχα.
- Συνδυάζουν υψηλή ισχύ και πυκνότητα ενέργειας. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, που περιορίζει κατά πολύ τις τιμές της εσωτερικής αντίστασης, καθώς και στη χρήση διπολικών ηλεκτροδίων.
- Η αυτοεκφόρτιση λόγω της μεγάλης δραστηριότητας του λιθίου, ελέγχεται με ρύθμιση της ενεργότητας του λιθίου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.
- Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας δεν επηρεάζονται από περιβαλλοντικές συνθήκες.
- Η χωρητικότητά τους είναι γενικά ανεξάρτητη του φορτίου και η μείωσή της με αύξηση του ρυθμού εκφόρτισης είναι μικρότερη από ότι στους περισσότερους άλλους τύπους συσσωρευτών.
- Είναι ασφαλείς και αξιόπιστοι.

- Ανθεκτικοί στις υπερφορτίσεις, τις υπερεκφορτίσεις και τη διακύμανση μεταξύ υψηλών και χαμηλών θερμοκρασιών.
- Έχουν την ανάγκη μηχανισμού διαχείρισης και διατήρησης της θερμοκρασίας μέσα σε αποδεκτά όρια για τη λειτουργία τους.
- Καταναλώνουν ενέργεια από αυτήν που διαθέτουν ώστε να διατηρούν την θερμοκρασία τους κατά την διάρκεια μεγάλων χρονικών περιόδων αναμονής.

## **5.5 ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ-ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

Οι συσσωρευτές νικελίου-υδρογόνου μπορούν να θεωρηθούν ως υβριδικοί, αφού συνδυάζουν την τεχνολογία συσσωρευτών νικελίου-καδμίου με αυτήν των κυψελών καυσίμου, χρησιμοποιώντας στη θέση του ηλεκτροδίου καδμίου υδρογόνο υπό πίεση. Στην αρχή αναπτύχθηκαν για αεροδιαστημικές εφαρμογές και εξακολουθούν να είναι το νούμερο ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας σε πολλά δορυφορικά προγράμματα. Όμως λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν θα μπορούσαν να εφαρμοστούν και σε επίγειες εφαρμογές όπως σε φωτοβολταϊκά συστήματα ή σαν μονάδες ισχύος σε απομακρυσμένες περιοχές.

Το σύστημα νικελίου-υδρογόνου χρησιμοποιεί στο θετικό ηλεκτρόδιο την ίδια ενεργή ουσία με το σύστημα νικελίου-καδμίου, το οξυ-υδροξείδιο του νικελίου NiOOH, καθώς και τον ίδιο ηλεκτρολύτη, την αλκαλική ένωση υδροξειδίου του καλίου (KOH). Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο ωστόσο χρησιμοποιείται ως ενεργό στοιχείο αέριο υδρογόνο αντί καδμίου. Ο συλλέκτης ρεύματος της ανόδου μοιάζει με ένα ηλεκτρόδιο κυψέλης καυσίμου, με την μια επιφάνειά του να αποτελείται από λευκόχρυσο ή παλλάδιο. Ο συλλέκτης δεν αποθηκεύει υδρογόνο αλλά δρα ως καταλυτική επιφάνεια που ανταλλάσσει ηλεκτρόνια με το ενεργό υλικό των ηλεκτροδίων.

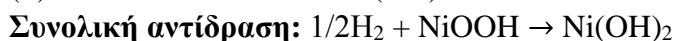
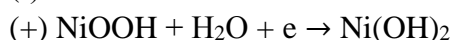
Κατά την εκφόρτιση, στο καθοδικό ηλεκτρόδιο το οξυ-υδροξείδιο του νικελίου ανάγεται προς υδροξείδιο του νικελίου [Ni(OH)<sub>2</sub>] ενώ στο ανοδικό το υδρογόνο οξειδώνεται προς υδρογονοϊόντα, τα οποία αντιδρούν με τα υδροξείδια του Ni(OH)<sub>2</sub> και δίνουν τελικά νερό. Αντίθετα κατά τη φόρτιση το υδρογόνο παράγεται από το νερό με ηλεκτρόλυση.

Δεδομένου ότι το υδρογόνο βρίσκεται σε αέρια κατάσταση μέσα στο κελί όταν αυτό είναι φορτισμένο, το κελί είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να αντέχει σε πολύ υψηλές πιέσεις, μέχρι περίπου  $7 \times 10^6$  Pa (70 bar) και σφραγίζεται ερμητικά.

### **Γενικά χαρακτηριστικά των συστημάτων νικελίου-υδρογόνου**

**(-) H<sub>2</sub>/ διάλυμα KOH / NiOOH (+)**

#### **Αντιδράσεις εκφόρτισης**



- Είναι ελαφρείς με υψηλή σταθμική ενεργειακή πυκνότητα (60Wh/kg). Η ενεργειακή πυκνότητα εξαρτάται από την πίεση ή τον ελεύθερο όγκο στο κελί.

Γενικά μεγαλύτερες πιέσεις λειτουργίας οδηγούν σε μεγαλύτερες ενεργειακές πυκνότητες.

- Έχουν μεγάλο κύκλο ζωής (έως και 50.000 κύκλοι) και μεγάλη ημερολογιακή διάρκεια ζωής (έως και 15 χρόνια).
- Δεν επηρεάζονται από υπερεκφορτίσεις.
- Έχουν μεγάλη αντοχή και είναι αξιόπιστες στη λειτουργία τους.
- Δεν χρειάζονται συντήρηση.
- Εξαιτίας του υδρογόνου που παράγεται κατά τη φόρτιση και απορροφάται κατά την εκφόρτιση, η πίεση του αερίου υδρογόνου στον συσσωρευτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δείκτης της κατάστασης φόρτισης του συστήματος.
- Έχουν χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα λόγω του αερίου υδρογόνου (20-40 Wh/L).
- Δεν παρουσιάζουν πρόβλημα αυτοεκφόρτισης, επειδή το οξυ-υδροξείδιο του νικελίου στην κάθοδο αντιδρά χημικά με πάρα πολύ αργό ρυθμό με το αέριο υδρογόνο όταν έρθουν σε επαφή.
- Λειτουργούν υπό υψηλή πίεση και χρησιμοποιούν ακριβά και δυσεύρετα υλικά.
- Μερικοί από αυτούς είναι περιορισμένων εφαρμογών λόγω του υψηλού τους κόστους.



## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

#### ΤΡΟΠΟΙ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΕΝΟΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΗ

Από την παρουσίαση των διαφόρων συστημάτων συσσωρευτών που έγινε στα προηγούμενα κεφάλαια, έγινε φανερό ότι διατίθεται μια μεγάλη ποικιλία ηλεκτροχημικών συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Διάφορα ζεύγη ενεργών στοιχείων και/ή ενώσεων έχουν μελετηθεί, με σκοπό την κατασκευή συστημάτων με μεγαλύτερες τάσεις, επιθυμητές τιμές αποδιδόμενης ενέργειας και ισχύος και καλύτερα γενικά λειτουργικά χαρακτηριστικά, συνυπολογιζομένων πάντα και των επιπτώσεων στο περιβάλλον από επικίνδυνα ή τοξικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τους καθώς και πιθανών προβλημάτων ασφαλείας κατά τη χρήση τους, από πιθανή έκλυση αερίων ή διαρροή ηλεκτρολυτών. Επίσης σχεδιαστικές και τεχνικές παρεμβάσεις σε πολλά από τα συστήματα αυτά έχουν οδηγήσει σε σημαντικές βελτιώσεις των επιδόσεών τους. Για παράδειγμα αναφέρονται η χρήση καθαρότερων ενεργών υλικών στα ηλεκτρόδια και σε μορφή τέτοια ώστε να εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή ενεργή επιφάνεια και επομένως μεγαλύτερες χωρητικότητες, η χρήση ηλεκτροδίων σε διάφορα σχήματα για καλύτερη διευθέτηση του χώρου και αύξηση της επιφάνειάς τους, η προσθήκη κατάλληλων πρόσθετων τόσο στα ηλεκτρόδια όσο και στους ηλεκτρολύτες ώστε να εξασφαλίζεται μεγαλύτερη αγωγιμότητα και μικρότερη εσωτερική αντίσταση και να περιορίζονται πιθανές ανεπιθύμητες δευτερεύουσες αντιδράσεις, η σταθεροποίηση του ηλεκτρολύτη ώστε να μην βρίσκεται σε ρευστή κατάσταση και να περιορίζονται οι πιθανές διαρροές και ο περιορισμός των αντιδράσεων αυτοεκφόρτισης ώστε να είναι δυνατή η αποθήκευσή τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Από την μεγάλη αυτή ποικιλία συστημάτων και για την καλύτερη επιλογή ενός συσσωρευτή για μια συγκεκριμένη εφαρμογή πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν ένας αριθμός από παραμέτρους και αυτό γιατί δεν υπάρχει μέχρι στιγμής συσσωρευτής, ο οποίος να συνδυάζει αφ' ενός μεν βέλτιστη απόδοση, κάτω από διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, αφ' ετέρου δε χαμηλό βάρος, ασφάλεια, αξιοπιστία, χαμηλό κόστος και άλλα απαιτούμενα χαρακτηριστικά. Έτσι θα πρέπει να εξετάζονται κάθε φορά τα χαρακτηριστικά των διαθέσιμων συσσωρευτών σε σχέση με τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής και να επιλέγεται αυτός που τις ικανοποιεί καλύτερα. Είναι μάλιστα σημαντικό η επιλογή να γίνεται στην αρχή της ανάπτυξης μιας εφαρμογής και όχι στο τέλος. Με τον τρόπο αυτό γίνονται οι πιο ικανοποιητικοί συμβιβασμοί μεταξύ των δυνατοτήτων των συσσωρευτών και των απαιτήσεων των εφαρμογών.

Παρακάτω αναφέρονται διάφορες παράμετροι που είναι σημαντικές και επηρεάζουν την επιλογή ενός συσσωρευτή:

- **Τύπος συσσωρευτή: Πρωτεύοντες ή δευτερεύοντες;** Η πρώτη απόφαση αφορά το εάν θα πρέπει ένας συσσωρευτής να είναι επαναφορτιζόμενος ή μη, γεγονός που καθορίζεται ανάλογα με το έργο που θα επιτελεί. Σε πολλές

περιπτώσεις η επιλογή είναι αυτονόητη. Προφανώς, κανείς δεν θα αγόραζε μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία για ένα ρολόι ή έναν φακό ενώ, σε μεγαλύτερης κλίμακας μεγέθη, κανείς δεν θα επέλεγε μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία για ένα κατευθυνόμενο βλήμα, καθώς αυτό θα χρησιμοποιηθεί μια φορά και θα καταστραφεί κατά την έκρηξη. Αντιθέτως υπάρχουν εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται πάντα επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, όπως στα αυτοκίνητα, στην τροφοδοσία φορητών ηλεκτρονικών συσκευών (κινητά τηλέφωνα, φορητοί ηλεκτρονικοί υπολογιστές, βιντεοκάμερες κ.ά.) και σε εφαρμογές παροχής ηλεκτρικής ενέργειας σε ηλεκτρικούς καταναλωτές σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης.

- **Ηλεκτροχημικό σύστημα:** Το κάθε ηλεκτροχημικό σύστημα, που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των διαφόρων τύπων συσσωρευτών, συνδυάζει πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα και χαρακτηριστικά, τα οποία πρέπει να εξετάζονται σε σχέση με τις βασικές απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής. Το παρεχόμενο δυναμικό, η αυτοεκφόρτιση, η παρεχόμενη ειδική ενέργεια και ισχύς, η διάρκεια ζωής, οι κύκλοι ζωής, τα προβλήματα χειρισμού των ενεργών υλικών και των προϊόντων των αντιδράσεων, η ρύθμιση και σταθεροποίηση της θερμοκρασίας σε επιτρεπτά όρια, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη λειτουργία και την διάθεση των συσσωρευτών μετά το τέλος της ζωής τους, είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά του ηλεκτροχημικού συστήματος που επηρεάζουν την τελική επιλογή.
- **Τάση:** Η ονομαστική τάση ή η τάση λειτουργίας, η μέγιστη ή ελάχιστη επιτρεπόμενη τάση, το προφίλ της καμπύλης εκφόρτισης, η ρύθμιση της τάσης, είναι σημαντικές παράμετροι για την επιλογή.
- **Χωρητικότητα και προφίλ μεταβολής του ρεύματος κατά την εκφόρτιση:** Η χωρητικότητα του συστήματος, η δυνατότητα παροχής σταθερού ρεύματος και ισχύος καθώς και η μεταβολή τους με τον ρυθμό εκφόρτισης είναι σημαντικές παράμετροι. Οι μικρές τιμές εσωτερικής αντίστασης και η σταθερότητά τους είναι κάτι που ενδιαφέρει πολύ και για τον λόγο αυτό, κατά την ανάπτυξη των διαφόρων συστημάτων, γίνονται κατάλληλες επιλογές υλικών, τόσο όσον αφορά τα ηλεκτρόδια όσο και τον ηλεκτρολύτη καθώς και κατάλληλοι σχεδιασμοί των ηλεκτροδίων και του συνολικού συστήματος.
- **Θερμοκρασιακές απαιτήσεις:** Η περιοχή των θερμοκρασιών που απαιτούνται για τη λειτουργία των συστημάτων συσσωρευτών, σε συνδυασμό με την πιθανή ανάγκη ύπαρξης συστήματος θέρμανσης/ψύξης και γενικά διαχείρισης και σταθεροποίησης της θερμοκρασίας.
- **Φυσικά χαρακτηριστικά:** Μέγεθος, σχήμα, βάρος.



- **Διάρκεια ζωής κατά την αποθήκευση:** Ο χρόνος και οι συνθήκες αποθήκευσης, χωρίς σημαντικές απώλειες χωρητικότητας λόγω αυτοεκφόρτισης.
- **Κύκλος φόρτισης/εκφόρτισης σε επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές:** Οι απαιτήσεις και τα χαρακτηριστικά πηγών φόρτισης, η απόδοση φόρτισης και ο αριθμός κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης που μπορεί να υποστεί ένας επαναφορτιζόμενος συσσωρευτής παραμένοντας λειτουργικά αποδεκτός.
- **Περιβαλλοντικές συνθήκες:** Η πιθανότητα λειτουργίας σε εφαρμογές με έντονες δονήσεις, επιταχύνσεις, γρήγορη περιστροφή κ.λ.π. και ακραίες συνθήκες πίεσης, υγρασίας κ.λ.π..
- **Ασφάλεια και αξιοπιστία:** Επιτρεπτές διακυμάνσεις στην απόδοση και ποσοστά αστοχίας - μη διαρροή ηλεκτρολύτη ή αερίων κατά τη χρήση-χρησιμοποίηση μη τοξικών ή επικίνδυνων υλικών – δυνατότητα ανακύκλωσης υλικών τους - λειτουργία κάτω από επικίνδυνες ή εν δυνάμει επικίνδυνες συνθήκες – τύπος εκλυόμενων αερίων – λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες κ.λ.π..
- **Ακραίες συνθήκες:** Πολύ μεγάλης διάρκειας αποθήκευση ή πολύ ψηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης, αναμονής ή λειτουργίας – μη συνήθεις μηχανικές απαιτήσεις π.χ. σε ισχυρές απότομες καταπονήσεις ή επιταχύνσεις, μη μαγνητικά υλικά.
- **Συντήρηση και ανεφοδιασμός:** Μικρές ανάγκες συντήρησης, σε συνδυασμό με μεγάλη διάρκεια ζωής και διαθεσιμότητα εγκαταστάσεων φόρτισης είναι γενικά επιθυμητές παράμετροι για συστήματα επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών. Επίσης εξετάζονται η ευκολία αντικατάστασης ή προμήθειας πρώτων υλών, η απαίτηση ειδικών τρόπων μεταφοράς, ανάκτησης ή απόρριψης μετά από χρήση.
- **Κόστος:** Το κόστος ενός συσσωρευτή σε συνδυασμό με την απόδοσή του αποτελούν βασικά κριτήρια επιλογής. Το κόστος μπορεί να είναι το πρωταρχικό κριτήριο για κάποιες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα σε ηλεκτρικούς φακούς ή αυτοκίνητα, αλλά δευτερεύουσας σημασίας, όταν η απόδοση και η αξιοπιστία είναι ζωτικής σημασίας, όπως σε πολλές εφαρμογές ασφαλείας. Ένα παράδειγμα όπου οι αποδόσεις και η αξιοπιστία αποτελούν κυρίαρχο κριτήριο είναι η χρήση μπαταριών σε εφαρμογές δορυφορικών επικοινωνιών, όπου η αποτυχία του συσσωρευτή σημαίνει απώλεια του συνόλου του δορυφόρου, καθώς δεν υπάρχουν πρακτικά μέσα για την πραγματοποίηση μιας αντικατάστασης. Για την εκτίμηση του κόστους πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν τόσο το αρχικό κόστος, όσο και το λειτουργικό κόστος σε σχέση με τον κύκλο ζωής. Έτσι το αρχικό κόστος των επαναφορτιζόμενων μπαταριών είναι μεγαλύτερο από εκείνο των πρωτευόντων, ενώ υπάρχει επιπλέον και το κόστος αγοράς του φορτιστή και

της φόρτισής τους. Παρόλα αυτά, το επιπλέον αυτό κόστος αντισταθμίζεται μετά από λίγες επαναφορτίσεις. Επομένως η συχνότητα χρήσης είναι ένας βασικός παράγοντας για την επιλογή ενός πρωτεύοντα ή δευτερεύοντα συσσωρευτή.

Η σχετική βαρύτητα αυτών των παραγόντων για την τελική επιλογή θα εξαρτηθεί από την κάθε εφαρμογή.

## Βιβλιογραφία

- [1] J. Vondrak, M. Sedlarikova and J. Velicka, ‘‘ International meetings on Advanced Batteries and Accumulators ’’, Published 29 August 2003 by Springer-Verlag
- [2] Ronald M. Dell and David J. Rand , ‘‘Understanding Batteries ‘ ’, Published by The Royal Society of Chemistry 2001
- [3] David Linden, Thomas B.Reddy, ‘‘Handbook of batteries’’ ,Published by The McGraw-Hill Companies, Inc , 2002, 1999, 1994, 1972
- [4] ‘‘A Guide to Understand Battery Specifications’’, by MIT electric vehicle team 2008
- [5] Νταλια Ιγγλέζου‘‘Ανάλυση λειτουργίας και μοντελοποίηση συσσωρευτών’’, από Ε.Μ.Π. Ιούλιος 2013
- [6] [http://batteryuniversity.com/learn/article/when\\_was\\_the\\_battery\\_invented](http://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented)
- [7] [https://en.wikipedia.org/wiki/History\\_of\\_the\\_battery](https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_the_battery)
- [8] <http://www.aps.org/publications/apsnews/200603/history.cfm>
- [9] <http://www.mpoweruk.com>
- [10] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm>
- [11] [http://data.energizer.com/PDFs/carbonzinc\\_appman.pdf](http://data.energizer.com/PDFs/carbonzinc_appman.pdf)
- [12] <http://www.electrical4u.com/zinc-carbon-battery/>
- [13] [http://www.steatite.co.uk/assets/files/Batteries/Duracell\\_ATB-full.pdf](http://www.steatite.co.uk/assets/files/Batteries/Duracell_ATB-full.pdf)
- [14] [http://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion)
- [15] D. A. J. Rand, ‘‘Battery Systems for Electric Vehicles: State of Art Review,’’ *J. Power Sources* **4**: 101 (1979). 2. K. F. Blurton and A. F. Sammells, ‘‘Metal/Air Batteries: Their Status and Potential—A Review,’’ *J. Power Sources* **4**:263 (1979).
- [16] X. Lu, G. Xia, J.P. Lemmon and Z. Yang, *J. Power Sources* 195 (2010) p. 2431, J.L. Sudworth and A.R. Tilley, *The Sodium Sulphur Battery* (Chapman & Hall, London) (1985)
- [17] ‘‘Ηλεκτροχημεία’’ Νίκη Κουλουμπή,
- [18] R. Narayan, B Viswanathan *Chemical and electrochmeical Energy Systems* University press (India) Limited 1998
- [19] D. MacArthur, G. Blomgren, and R. Powers, *Lithium and Lithium Ion Batteries, 2000*, Powers As- sociates, Sept. 30, 2000.
- [20] <http://www.mpoweruk.com/nimh.htm>

[21] <http://www.mpoweruk.com/leadacid.htm>

[22] [http://batteryuniversity.com/learn/article/is\\_lithium\\_ion\\_the\\_ideal\\_battery](http://batteryuniversity.com/learn/article/is_lithium_ion_the_ideal_battery)