



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΚΑΙ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΜΕ  
ΙΟΝΤΑ ΝΑΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ**

**Διπλωματική Εργασία**

**ΓΕΛΑΝΤΖΟΠΟΥΛΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ**

**Επιβλέπων: κ. ΧΡΟΝΑΙΟΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ**

**Ιούνιος 2024**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

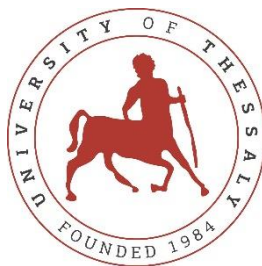
**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΚΑΙ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΜΕ  
ΙΟΝΤΑ ΝΑΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ**

**Διπλωματική Εργασία**

**ΓΕΛΑΝΤΖΟΠΟΥΛΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ**

**Επιβλέπων: κ. ΧΡΟΝΑΙΟΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ**

**Ιούνιος 2024**



**UNIVERSITY OF THESSALY**

**SCHOOL OF ENGINEERING**

**DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND COMPUTER ENGINEERING**

**EVALUATION OF TECHNOLOGIES AND MATERIALS FOR BATTERIES  
WITH SODIUM AND MAGNESIUM IONS**

Diploma Thesis

GELANTZOPOULOU DIMITRA

Supervisor: CHRONAIOS ALEXANDROS

June 2024

Εγκρίνεται από την Επιτροπή Εξέτασης:

Επιβλέπων

**Χροναίος Αλέξανδρος**

Καθηγητής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών  
Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Μέλος

**Τσαλαπάτα Χαρίκλεια**

Ε.ΔΙ.Π., Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών  
Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Μέλος

**Δασκαλοπούλου Ασπασία**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και  
Μηχανικών Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

**ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ ΠΕΡΙ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΗΣ ΔΕΟΝΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΩΝ  
ΔΙΚΑΙΩΜΑΤΩΝ**

Με πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικών δικαιωμάτων, δηλώνω ρητά ότι η παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και τα ηλεκτρονικά αρχεία και πηγαίοι κώδικες που αναπτύχθηκαν ή τροποποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, αποτελούν αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλουν οποιασδήποτε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχουν έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης. Τα σημεία όπου έχω χρησιμοποιήσει ιδέες, κείμενο, αρχεία ή/και πηγές άλλων συγγραφέων αναφέρονται ευδιάκριτα στο κείμενο με την κατάλληλη παραπομπή και η σχετική αναφορά περιλαμβάνεται στο τμήμα των βιβλιογραφικών αναφορών με πλήρη περιγραφή. Δηλώνω επίσης ότι τα αποτελέσματα της εργασίας δεν έχουν χρησιμοποιηθεί για την απόκτηση άλλου πτυχίου. Αναλαμβάνω πλήρως, ατομικά και προσωπικά, όλες τις νομικές και διοικητικές συνέπειες που δύναται να προκύψουν στην περίπτωση κατά την οποία αποδειχθεί, διαχρονικά, ότι η εργασία αυτή ή τμήμα της δεν μου ανήκει διότι είναι προϊόν λογοκλοπής.

Η Δηλούσα

Γελαντζοπούλου Δήμητρα

### **DISCLAIMER ON ACADEMIC ETHICS AND INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS**

Being fully aware of the implications of copyright laws, I expressly state that this diploma thesis, as well as the electronic files and source codes developed or modified in the course of this thesis, are solely the product of my personal work and do not infringe any rights of intellectual property, personality and personal data of third parties, do not contain work / contributions of third parties for which the permission of the authors / beneficiaries is required and are not a product of partial or complete plagiarism, while the sources used are limited to the bibliographic references only and meet the rules of scientific citing. The points where I have used ideas, text, files and / or sources of other authors are clearly mentioned in the text with the appropriate citation and the relevant complete reference is included in the bibliographic references section. I also declare that the results of the work have not been used to obtain another degree. I fully, individually and personally undertake all legal and administrative consequences that may arise in the event that it is proven, in the course of time, that this thesis or part of it does not belong to me because it is a product of plagiarism.

The Declarant

Gelantzopoulou Dimitra

## Ευχαριστίες ή Σχόλια

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Χροναίο Αλέξανδρο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, όπως και για την αμέριστη προσοχή και υποστήριξή του καθ'όλη την διάρκεια του εγχειρήματος αυτού.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τον ευρύτερο μου κύκλο για την οικονομική και ηθική στήριξή τους.

## **Αξιολόγηση τεχνολογιών και υλικών για μπαταρίες με ιόντα**

### **Νατρίου και Μαγνησίου**

Γελαντζοπούλου Δήμητρα

## **Περίληψη**

Για τις περισσότερες δραστηριότητες των ανθρώπων απαιτείται ενέργεια. Η ενέργεια που χρειάζονται οι συσκευές αντλείται από ηλεκτροχημικές πηγές. Οι ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας είναι αυτόνομες συσκευές, οι οποίες βασίζονται σε ηλεκτροχημικά φαινόμενα και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Χρησιμοποιούνται όταν δεν είναι δυνατή η σύνδεση με το ηλεκτρικό δίκτυο. Ο πιο ευρέως διαδεδομένος τύπος ηλεκτροχημικών πηγών ενέργειας είναι οι μπαταρίες.

Οι μπαταρίες είναι συσκευές που δέχονται, αποθηκεύουν και απελευθερώνουν ηλεκτρική ενέργεια. Η ύπαρξη τους χρονολογείται από το 250 π.Χ. και συνέχεια η χρήση τους στην καθημερινότητα αυξάνεται. Η αξία των μπαταριών είναι ανυπολόγιστη. Μπορούν να προσφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα σε περιπτώσεις διακοπής του δικτύου, καλύτερη λειτουργία ορισμένων συσκευών και να δημιουργήσουν πιο περιβαλλοντικές συσκευές. Συνεπώς, οι έρευνες που γίνονται πάνω σε αυτές πρέπει να είναι εντατικές και συνεχείς, καθώς και να βασίζονται πάνω στα πρωτόκολλα κατασκευής μπαταριών.

Καθώς εξελίσσεται η τεχνολογία, αυξάνεται η γνώση μας για τις δυνατότητες των υλικών και πως αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ώστε να επιτύχουμε πιο αποδοτικές μπαταρίες. Το επιθυμητό αποτέλεσμα όλων των ερευνών είναι να αντικατασταθούν τα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και με υλικά που είναι άφθονα στην Γη, χωρίς να επηρεαστεί η απόδοσή τους με αυτή την αλλαγή.

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται αναλυτικά οι μπαταρίες, αναλύεται η ιστορία και οι εφαρμογές τους. Η εργασία εστιάζει στα υλικά που χρησιμοποιούνται και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτές, ώστε να γίνουν πιο αποδοτικές. Συγκεκριμένα, αναλύονται

οι μπαταρίες λιθίου, που χρησιμοποιούνται ευρέως, και μπαταρίες με εναλλακτικά υλικά, όπως το νάτριο και το μαγνήσιο.

[1], [2], [3]

**Λέξεις-κλειδιά:**

Ηλεκτροχημική ενέργεια, μπαταρία, συσκευές, εφαρμογές, υλικά

# **Evaluation of technologies and materials for Batteries with Sodium and Magnesium ions**

Gelantzopoulou Dimitra

## **Abstract**

Most human activities require energy. The energy needed by the devices is drawn from electrochemical sources. Electrochemical energy sources are autonomous devices, which are based on electrochemical phenomena and generate electric current. They are used when it is not possible to connect to the electrical network. The most widespread type of electrochemical energy sources are batteries.

Batteries are devices that accept, store and release electrical energy. Their existence dates back to 250 BC. and their use in everyday life continues to increase. The value of batteries is immeasurable. They can provide electricity in cases of grid outages, better operation of some devices and create more environmental devices. Therefore, the research done on them must be intensive and continuous, as well as based on battery manufacturing protocols.

As technology advances, so does our knowledge of the capabilities of materials and how they can be used to achieve more efficient batteries. The desired outcome of all research is to replace the fossil fuels used in batteries with renewable energy sources and materials that are abundant on Earth, without affecting their performance with this change.

In this paper, batteries are examined in detail, their history and applications are analyzed. The work focuses on the materials used and what can be used on them to make them more efficient. In particular, lithium batteries, which are widely used, and batteries with alternative materials, such as sodium and magnesium, are analyzed.

[1], [2], [3]

**Keywords:**

Electrochemical energy, battery, devices, applications, materials

## Πίνακας περιεχομένων

|                                                                      |             |
|----------------------------------------------------------------------|-------------|
| <i>Ευχαριστίες ή Σχόλια</i> .....                                    | <i>vii</i>  |
| <i>Περίληψη</i> .....                                                | <i>viii</i> |
| <i>Abstract</i> .....                                                | <i>x</i>    |
| <i>Πίνακας περιεχομένων</i> .....                                    | <i>xii</i>  |
| <i>Κατάλογος εικόνων</i> .....                                       | <i>xv</i>   |
| <i>Κατάλογος πινάκων</i> .....                                       | <i>xix</i>  |
| <i>Συντομογραφίες</i> .....                                          | <i>xx</i>   |
| <i>Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή</i> .....                                     | <i>1</i>    |
| 1.1 Αντικείμενο της διπλωματικής .....                               | 1           |
| 1.2 Οργάνωση του τόμου .....                                         | 1           |
| <i>Κεφάλαιο 2 Γενικές πληροφορίες για τις μπαταρίες λιθίου</i> ..... | <i>3</i>    |
| 2.1 Εισαγωγή.....                                                    | 3           |
| 2.2 Ιστορική αναδρομή.....                                           | 3           |
| 2.3 Βασικές αρχές λειτουργίας.....                                   | 7           |
| 2.4 Κατηγορίες .....                                                 | 9           |
| 2.5 Εφαρμογές .....                                                  | 16          |
| 2.6 Κόστος.....                                                      | 19          |
| <i>Κεφάλαιο 3 Χημικό στοιχείο: Νάτριο, Na</i> .....                  | <i>23</i>   |
| 3.1 Εισαγωγή.....                                                    | 23          |
| 3.2 Χημικές ιδιότητες.....                                           | 25          |
| 3.2.1 Αντίδραση νατρίου με νερό .....                                | 26          |
| 3.2.2 Αντίδραση νατρίου με αέρα .....                                | 26          |

|                                                                   |            |
|-------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.3 Αντίδραση νατρίου με τα αλογόνα - αμέταλλα.....             | 26         |
| 3.2.4 Αντίδραση νατρίου με οξέα.....                              | 27         |
| 3.2.5 Αντίδραση με βάσεις .....                                   | 27         |
| 3.2.6 Ενώσεις νατρίου .....                                       | 27         |
| <b>3.3 Σύγκριση ιδιοτήτων Νατρίου, Λιθίου και Μαγνησίου .....</b> | <b>28</b>  |
| <b>Κεφάλαιο 4 Μπαταρίες νατρίου.....</b>                          | <b>30</b>  |
| 4.1 Εισαγωγή.....                                                 | 30         |
| 4.2 Ορισμός.....                                                  | 30         |
| 4.3 Ιστορική αναδρομή.....                                        | 30         |
| 4.4 Εφαρμογές .....                                               | 32         |
| 4.5 Η κατάσταση στην αγορά.....                                   | 34         |
| 4.5.1 Ευρωπαϊκές εταιρίες.....                                    | 34         |
| 4.5.2 Εταιρίες στις ΗΠΑ.....                                      | 40         |
| 4.5.3 Κινέζικες εταιρίες.....                                     | 40         |
| 4.5.4 Ιαπωνικές εταιρίες.....                                     | 44         |
| 4.6 Κόστος.....                                                   | 45         |
| 4.7 Σύγκριση μπαταριών ιόντων νατρίου και λιθίου .....            | 46         |
| 4.8 Πλεονεκτήματα μπαταριών ιόντων νατρίου .....                  | 48         |
| 4.9 Μειονεκτήματα μπαταριών ιόντων νατρίου .....                  | 49         |
| 4.10 Λειτουργία μπαταριών ιόντων νατρίου .....                    | 50         |
| 4.10.1 Κάθοδος .....                                              | 50         |
| 4.10.2 Άνοδος .....                                               | 75         |
| 4.10.3 Ηλεκτρολύτης .....                                         | 96         |
| <b>Κεφάλαιο 5 Μπαταρίες μαγνησίου .....</b>                       | <b>103</b> |
| 5.1 Εισαγωγή.....                                                 | 103        |
| 5.2 Χημικό στοιχείο: Μαγνήσιο .....                               | 103        |
| 5.3 Αρχή λειτουργίας μπαταριών μαγνησίου .....                    | 105        |
| 5.4 Κάθοδος .....                                                 | 105        |
| 5.5 Άνοδος .....                                                  | 112        |
| 5.6 Ηλεκτρολύτης.....                                             | 114        |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| <b>Κεφάλαιο 6 Επίλογος .....</b> | <b>116</b> |
| <b>Βιβλιογραφία.....</b>         | <b>117</b> |

## Κατάλογος εικόνων

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Εικόνα 1: Baghdad Battery .....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 3  |
| Εικόνα 2: Το πείραμα του Γκαλβάνι με τον βάτραχο.....                                                                                                                                                                                                                                             | 4  |
| Εικόνα 3: Τα πειράματα του Volta με την ηλεκτρική μπαταρία το 1796, σύνδεση σε σειρά<br>.....                                                                                                                                                                                                     | 4  |
| Εικόνα 4: Τα πειράματα του Volta με την ηλεκτρική μπαταρία το 1796, σύνδεση σε σειρά,<br>χωρισμένα με χαρτί εμποτισμένο με ηλεκτρολύτη. ....                                                                                                                                                      | 4  |
| Εικόνα 5: Alessandro Volta .....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 5  |
| Εικόνα 6: Δομή μπαταρίας .....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 9  |
| Εικόνα 7: Είδη μπαταριών .....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 13 |
| Εικόνα 8: Διαφορετικά μεγέθη μπαταριών .....                                                                                                                                                                                                                                                      | 16 |
| Εικόνα 9: Εφαρμογές των μπαταριών.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 19 |
| Εικόνα 10: Χημικό στοιχείο νατρίου .....                                                                                                                                                                                                                                                          | 23 |
| Εικόνα 11: Νάτριο.....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 24 |
| Εικόνα 12: Μορφή νατρίου .....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 25 |
| Εικόνα 13: Κύκλοι ζωής των μπαταριών ιόντων νατρίου της Faradion.....                                                                                                                                                                                                                             | 35 |
| Εικόνα 14: Το ηλεκτρονικό ποδήλατο της Faradion .....                                                                                                                                                                                                                                             | 36 |
| Εικόνα 15: Οι αποδόσεις ενός ημικυττάρου της Faradion .....                                                                                                                                                                                                                                       | 37 |
| Εικόνα 16: Το πρότυπο τριών ηλεκτροδίων της Faradion .....                                                                                                                                                                                                                                        | 37 |
| Εικόνα 17: Οι μπαταρίες της HiNa Battery Technologies .....                                                                                                                                                                                                                                       | 42 |
| Εικόνα 18: Πλεονεκτήματα μπαταριών ιόντων νατρίου .....                                                                                                                                                                                                                                           | 48 |
| Εικόνα 19: Σχηματική κρυσταλλική δομή Na x TMO 2 για (A) τύπο P2, (B) τύπο O2, (C) τύπο<br>O3 και (D) τύπο P3. (E) Τύπος σήραγγας. ....                                                                                                                                                           | 53 |
| Εικόνα 20: (A) Κρυσταλλογραφική εξέλιξη του Na x TMO 2 με ένθετη υποκατάσταση<br>στοιχείου και (B) τοπικό περιβάλλον συντονισμού του Na + και η κενή θέση πάνω από Na<br>e στο στρώμα TM. ....                                                                                                    | 54 |
| Εικόνα 21: Ανάλυση της δομής και της μορφολογίας των δειγμάτων PBA. α) Καμπύλες TGA,<br>β) φάσματα FTIR, γ) ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N <sub>2</sub> , με τις κατανομές μεγέθους<br>πόρων στο ένθετο, και δ) Fe 2p και ε) Mn 2p προσαρμοσμένα φάσματα MnHCF-L και<br>MnHCF-S- 170, στ ..... | 60 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Εικόνα 22: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των MnHCF-L και MnHCF-S-170. α) Τυπικές καμπύλες CV που μετρώνται με ρυθμό σάρωσης $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ . β) Προφίλ φόρτισης/εκφόρτισης σε πυκνότητα ρεύματος $10 \text{ mA g}^{-1}$ . γ) Σύγκριση χρήσης χώρου και κατανάλωσης νερού των δειγμάτων όπως .....                                                                                                                                                                                                                                                | 62 |
| Εικόνα 23: Μηχανισμός αποθήκευσης νατρίου. α) Επιφάνεια χρωμάτων 3D Raman in situ με προβολή, β) 2D διάγραμμα περιγράμματος και γ) φάσματα γραμμής (αριστερά) και αντίστοιχο προφίλ γαλβανοστατικής τάσης φόρτισης/εκφόρτισης σε πυκνότητα ρεύματος $30 \text{ mA g}^{-1}$ (δεξιά). .....                                                                                                                                                                                                                                                            | 63 |
| Εικόνα 24: Ηλεκτροχημική απόδοση πλήρους κυψέλης θήκης με βάση την κάθοδο MnHCF-S-170 και την άνοδο μαλακού άνθρακα. α) Σχηματική απεικόνιση του πλήρους κελιού. β) Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης των ηλεκτροδίων MnHCF-S-170 και μαλακού άνθρακα για τον προσδιορισμό του εύρους τάσης για πλήρεις κυψέλες. γ) Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης της πλήρους κυψέλης για τους πρώτους 5 κύκλους και δ) κυκλική απόδοση της πλήρους κυψέλης (εισαγωγή: ο φωτισμός ενός πίνακα λευκής διόδου εκπομπής φωτός (LED) που κινείται από την πλήρη κυψέλη). ..... | 65 |
| Εικόνα 25: α) Μοτίβα XRD του Fe-HCF-1 και του Fe-HCF-5, β) Το εξευγενισμένο σχέδιο XRD του Rietveld του Fe-HCF-5, γ) Φάσματα Raman και δ) Φάσματα Fe 2p XPS του Fe-HCF-1 και Fe-HCF-5. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 67 |
| Εικόνα 26: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των Fe-HCF-1 και Fe-HCF-5. α, β) Τυπικές καμπύλες CV που συλλέγονται με ρυθμό σάρωσης $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ , γ) προφίλ τάσης φόρτισης/εκφόρτισης σε πυκνότητα ρεύματος $17 \text{ mA g}^{-1}$ , δ) απόδοση ρυθμού για το εύρος πυκνότητας ρεύματος από 17 έως $1700 \text{ mA g}^{-1}$ . ....                                                                                                                                                                                                                 | 68 |
| Εικόνα 27: α) In situ XRD μοτίβα του Fe-HCF-5 με αντίστοιχες καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης και 2D εικόνες περιγράμματος. β) In situ φάσματα Raman του Fe-HCF-5 με αντίστοιχες καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης και 2D εικόνες περιγράμματος...                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 69 |
| Εικόνα 28: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες του Fe-HCF-5/HC. α) Προφίλ GCD μισών κυττάρων Fe-HCF-5 και HC σε πυκνότητα ρεύματος $17 \text{ mA g}^{-1}$ , αντίστοιχα. β) Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης πλήρους κυψέλης στα $17 \text{ mA g}^{-1}$ . γ) Απόδοση μακράς διάρκειας κύκλου της πλήρους κυψέλης σε πυκνότητα ρεύματος $17 \text{ mA g}^{-1}$ (η ειδική χωρητικότητα υπολογίζεται από την ενεργή μάζα του Fe-HCF-5). .....                                                                                                                           | 70 |
| Εικόνα 29: Σχηματικές απεικονίσεις των κρυσταλλικών δομών α) στρωματοποιημένου $\text{Na}_x \text{MO}_2$ . β) PB ( $\text{Fe}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n \text{ H}_2 \text{O}$ ) και τυπικά PBA ( $\text{Na}_x \text{MnFe}(\text{CN})_6$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 72 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Εικόνα 30: Αξιολόγηση και σύγκριση διαφορετικών πτυχών α) PBAs και β) $\text{Na}_x\text{MO}_2$ για εμπορευματοποίηση SIB. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 75  |
| Εικόνα 31: (α) Συμπεριφορά συν-παρέμβασης Na-διαλύτη στον γραφίτη. Καμπύλες εκκένωσης σκληρού άνθρακα για SIB που χρησιμοποιούν (β) μηχανισμό «παρέμβασης-προσρόφησης», (γ) μηχανισμού «προσρόφησης- παρεμβολής» και (δ) μηχανισμού «προσρόφησης-πλήρωσης». (ε) Μακροπρόθεσμη απόδοση κύκλου των ηλεκτροδίων NPHC και NHC σε $1\text{ A g}^{-1}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 79  |
| Εικόνα 32: α) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας συντονισμού μεταξύ ιόντων μαγγανίου και πρόδρομου σκληρού άνθρακα. Εικόνες HRTEM και δομικές απεικονίσεις σκληρού άνθρακα που ρυθμίζεται από διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος μαγγανίου b,c) $0,00\text{ m -MnHC}$ , d,e) $0,04\text{ m -MnHC}$ , και f,g) $0,10\text{ m -MnHC}$ . η) Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), ι) Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων Χ (XPS) Φάσματα C1s, και ι) Σύγκριση αποσυνελιγμένων φασμάτων Raman $0,00\text{ m -MnHC}$ , $0,04\text{ m -MnHC}$ και $0,10\text{ m -MnHC}$ . 94                                                                                                                          | 94  |
| Εικόνα 33: α) Σύγκριση των πρώτων καμπυλών εκφόρτισης/φόρτισης για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριούχου μαγγανίου σε μισά κύτταρα. β) Λόγοι συμβολής της χωρητικότητας κλίσης και της χωρητικότητας του οροπεδίου στις καμπύλες εκφόρτισης δεύτερου κύκλου. γ) Σύγκριση του ICE και της ειδικής χωρητικότητας αντιπροσωπευτικών ανοδίων σκληρού άνθρακα. δ) Δεύτερος, πέμπτος, δέκατος και εικοστός κύκλος του πλήρους κυττάρου με βάση $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3//0,04\text{ m -MnHC}$ . ε) Κυκλική απόδοση $0,04\text{ m -MnHC}$ σε πυκνότητα ρεύματος $20\text{ mA g}^{-1}$ . ....                                                                                      | 95  |
| Εικόνα 34: Καμπύλες εκκένωσης για κύτταρα $\text{Na/Na[FSA]-[C2C1im][FSA]/Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ με διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος Na σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος που κυμαίνονται από 100 έως 40.000 $\text{mA g}^{-1}$ στους 363 K: (α) 20 mol%, (β) 30 mol%, (γ) 40 mol% και (δ) 50 mol% Na[FSA]. (ε) Ρυθμός ικανότητας του ηλεκτροδίου $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ στο $\text{Na[FSA]-[C2C1im][FSA]}$ IL ως συνάρτηση της συγκέντρωσης Na[FSA]. Το δείγμα $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ που χρησιμοποιήθηκε συντέθηκε υπό ατμόσφαιρα Ar και ακολούθησε έκπλυση με νερό. Το στοιχείο φορτίστηκε στα $10\text{ mA g}^{-1}$ . Τάση αποκοπής: 2,0–4,0 V. .... | 101 |
| Εικόνα 35: Χημικό στοιχείο: Μαγνήσιο .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 104 |
| Εικόνα 36: Αντιδράσεις (α) παρεμβολής, (β) μετατροπής και (γ) οργανικών υλικών. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 106 |
| Εικόνα 37: Δομή του Chevrel Phase $\text{Mo}_6\text{S}_8$ : (α) $\text{Mo}_6\text{S}_8$ υπερανιόν και θέσεις άκρως συμμετρικών θέσεων 3a, 3b και 9d και (β) αναπηδήσεις εξωτερικού δακτυλίου και                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |

|                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| εσωτερικού δακτυλίου μεταξύ μερικώς κατειλημμένων εσωτερικών και εξωτερικών χώρων.....                                                                                                                 | 107 |
| Εικόνα 38: (α) Δομή ενώσεων σπινελίου. (β) Σχηματική απεικόνιση των αλλαγών όγκου και του μοντέλου μετάβασης φάσης από φάση σπινελίου σε φάση πετρώματος-άλατος κατά τη μαγνήτηση σε $MgMn_2O_4$ ..... | 108 |
| Εικόνα 39: Δομή ενώσεων ολιβίνης που εμφανίζουν τετραεδρική θέση (με μπλε), θέση M1 (με κίτρινο) και θέσεις M2 (με ροζ). (β) Δομή ΠΒΑ.....                                                             | 110 |
| Εικόνα 40: Μπαταρίες.....                                                                                                                                                                              | 116 |

## Κατάλογος πινάκων

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Πίνακας 1: Μπαταρίες για μικρές φορητές συσκευές.....                                                                       | 20 |
| Πίνακας 2: Μπαταρίες για αυτοκίνητα.....                                                                                    | 21 |
| Πίνακας 3: Χημικές ιδιότητες νατρίου, λιθίου και μαγνησίου .....                                                            | 28 |
| Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά των μπαταριών NaCR26700-ME35, NaCR32140-ME12, NaCP50160118-ME80 και NaCP73174207-ME240 .....      | 43 |
| Πίνακας 5: Υλικά που χρησιμοποιεί η HiNa Battery Technologies.....                                                          | 44 |
| Πίνακας 6: Περίληψη των τρεχουσών καθόδων νοητικού οξειδίου σχετικά με τη μετάβαση φάσης και την ηλεκτροχημική απόδοση..... | 57 |
| Πίνακας 7: Περίληψη απόδοσης των αναφερόμενων υλικών ανόδου για SIB.....                                                    | 87 |
| Πίνακας 8: Σύγκριση απόδοσης αποθήκευσης νατρίου προηγμένων ανθρακούχων ανοδίων. ....                                       | 91 |
| Πίνακας 9: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες διαφόρων τύπων υδατικών ηλεκτρολυτών για μπαταρίες ιόντων νατρίου .....                 | 97 |

## Συντομογραφίες

|      |                                           |
|------|-------------------------------------------|
| π.Χ. | προ Χριστού                               |
| BC.  | Before Christ                             |
| V    | Volt                                      |
| LED  | light-emitting diode                      |
| Τμχ  | τεμάχια                                   |
| pH   | power of hydrogen                         |
| °C   | Celsius                                   |
| °F   | Fahrenheit                                |
| LIB  | Μπαταρίες λιθίου                          |
| NIB  | Μπαταρίες νατρίου                         |
| SIB  | Μπαταρίες νατρίου                         |
| PC   | ανθρακικό προπυλένιο                      |
| EE   | Ευρωπαϊκή Ένωση                           |
| DOD  | βάθος εκφόρτισης                          |
| RTEE | Round-Trip-Energy-Efficiency              |
| EV   | ηλεκτρικά οχήματα                         |
| Kg   | kilogram                                  |
| μm   | micrometer                                |
| m    | μέτρο                                     |
| Å    | Μονάδα Angstrom                           |
| DEC  | ανθρακικός διαιθυλεστέρας                 |
| DMC  | ανθρακικός διμεθυλεστέρας                 |
| PBA  | Prussian blue analogues                   |
| CV   | καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας            |
| GITT | γαλβανοστατικής διαλείπουσας τιτλοδότησης |
| HC   | σκληρός άνθρακας, hard carbon             |
| OAM  | Οργανικές Ενώσεις                         |
| TMO  | Οξείδια Μετάλλων                          |
| TMC  | Μέταλλα Χαλκογενίδες                      |

|     |                                       |
|-----|---------------------------------------|
| ISE | ανόργανος στερεός ηλεκτρολύτης        |
| HE  | Υβριδικοί ηλεκτρολύτες                |
| IL  | Ιονικοί υγροί ηλεκτρολύτες            |
| RMB | Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μαγνησίου |

# Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

## 1.1 Αντικείμενο της διπλωματικής

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής είναι η ανάλυση των μπαταριών νατρίου. Οι μπαταρίες λιθίου βασίζονται σε υλικά με ελάχιστους πόρους. Για αυτό είναι επιτακτική η ανάγκη να βρεθούν εναλλακτικές λύσεις. Μία υποσχόμενη εναλλακτική επιλογή είναι οι μπαταρίες νατρίου. Οι μπαταρίες νατρίου βασίζονται σε άφθονα υλικά. Στην εργασία αυτή παραθέτονται όλα τα πιθανά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τις μπαταρίες νατρίου και πως μπορούν να προσφέρουν καλύτερες επιδόσεις. Επίσης, αναλύονται και οι μπαταρίες μαγνησίου και οι δυνατότητες τους.

## 1.2 Οργάνωση του τόμου

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται γενικές πληροφορίες για τις μπαταρίες λιθίου. Συγκεκριμένα, γίνεται μια ιστορική αναδρομή, αναλύονται οι βασικές αρχές λειτουργίας, οι κατηγορίες των μπαταριών, οι εφαρμογές τους και το ενδεικτικό κόστος τους.

Στο κεφάλαιο 3 αναλύεται το χημικό στοιχείο νάτριο. Παρουσιάζονται οι βασικές χημικές του ιδιότητες και συγκρίνονται οι ιδιότητες του με αυτές του λιθίου και του μαγνησίου. Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να αναδείξει την σημαντικότητα του νατρίου.

Στην συνέχεια, στο κεφάλαιο 4 αναλύονται διεξοδικά οι μπαταρίες ιόντων νατρίου. Περιγράφονται διεξοδικά τα υλικά που δύναται να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδος, άνοδος και ηλεκτρολύτης. Επιπρόσθετα, παραθέτονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους. Συγκρίνονται με τις μπαταρίες λιθίου φανερώνοντας την υπεροχή τους ως μια υποσχόμενη εναλλακτική λύση μπαταριών.

Στο κεφάλαιο 5 πραγματοποιείται μια ανάλυση των μπαταριών μαγνησίου, φανερώνοντας και άλλες εναλλακτικές μπαταρίες.

Τέλος, στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα κυριότερα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

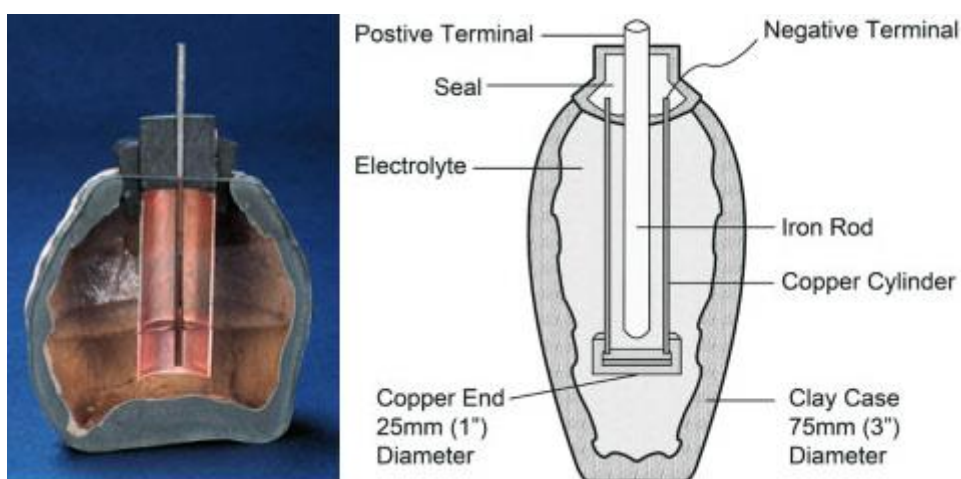
## Κεφάλαιο 2 Γενικές πληροφορίες για τις μπαταρίες λιθίου

### 2.1 Εισαγωγή

Οι μπαταρίες λιθίου κατέχουν μία εξέχουσα θέση σχεδόν σε όλους τους τομείς της ζωής. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια ιστορική αναδρομή από την αρχή της ύπαρξης τους μέχρι σήμερα και μία περιγραφή της λειτουργίας τους, παρουσιάζοντας και τους τύπους μπαταριών που υπάρχουν.

### 2.2 Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη μπαταρία είναι η «Baghdad Battery», αλλιώς μπαταρία κεραμικού δοχείου. Το εύρημά της ανακαλύφθηκε στα ερείπια του Khu jut Rabu, ενός χωριού στα περίχωρα της ιρακινής πρωτεύουσας Βαγδάτης, το 1936. Χρονολογείται ότι είναι πάνω από 2.000 ετών, δηλαδή ότι δημιουργήθηκε γύρω στο 250 π.Χ.. Χρησιμοποιήθηκε κυρίως για μεταλλική επιμετάλλωση, ανακούφιση από τον πόνο ή θρησκευτικό μυρμηγκιασμα παρά ως μπαταρία. Η τάση ήταν περίπου 1,5-2 Volt. Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούσε δεν είναι γνωστό, αλλά εκτιμάται ότι χρησιμοποιούνταν ξύδι ή κρασί.

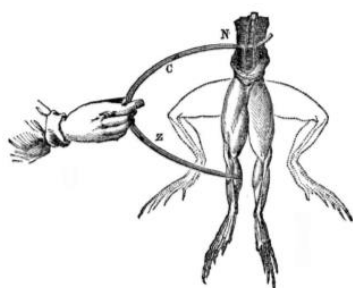


Εικόνα 1: Baghdad Battery

Το **1660**, ο Otto von Guericke κατασκεύασε μια ηλεκτρική μηχανή χρησιμοποιώντας μια μεγάλη σφαίρα θείου. Όταν τρίβονταν και γύριζε, προσέλκυε φτερά και μικρά κομμάτια χαρτιού. Αποδείχτηκε ότι οι σπινθήρες που παράγονταν ήταν ηλεκτρισμός.

Το **1744**, ο Ewald George von Kleist δημιούργησε το βάζο Leyden. Αποθήκευε στατικό φορτίο σε ένα γυάλινο βάζο που ήταν επενδυμένο με μεταλλικό φύλλο στο εσωτερικό και το εξωτερικό του. Μέχρι τότε νόμιζαν πως ο ηλεκτρισμός ήταν ένα υγρό μέσα σε ένα μπουκάλι. Όμως, με αυτόν τον τρόπο σχημάτιζαν έναν πυκνωτή. Λίγα χρόνια αργότερα, το **1749**, ο Αμερικανός Benjamin Franklin χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τον όρο μπαταρία σε πειράματα με πυκνωτές.

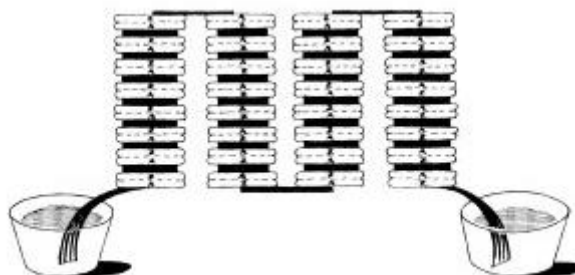
Το **1791**, ο Λουίτζι Γκαλβάνι σε ένα πείραμά του ανακάλυψε ότι ο μυς ενός βατράχου συσπάται όταν τον αγγίζει ένα μεταλλικό αντικείμενο. Αυτό το φαινόμενο έγινε γνωστό ως «ζωικός ηλεκτρισμός». Με αφορμή αυτό το πείραμα, ο Volta ξεκίνησε μια σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας ψευδάργυρο, μόλυβδο, κασσίτερο και σίδηρο ως θετικές πλάκες (κάθοδο) και χαλκό, ασήμι, χρυσό και γραφίτη ως αρνητικές πλάκες (άνοδο). Το **1800**, ανακάλυψε ότι ορισμένα υλικά, ως αγωγοί, παρήγαγαν συνεχή ροή ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό οδήγησε στην εφεύρεση του πρώτου βολταϊκού στοιχείου, γνωστό και ως μπαταρία. Πάνω σε αυτή την ανακάλυψη συνεχίστηκαν τα πειράματα και οι παρατηρήσεις. Η πιο σημαντική παρατήρηση ήταν ότι όταν τα βολταϊκά κύτταρα στοιβάζονταν το ένα πάνω στο άλλο, η τάση αυξάνεται. Δύο αντιπροσωπευτικές συνδέσεις είναι οι παρακάτω (Εικ.3 και Εικ.4).



Εικόνα 2: Το πείραμα του Γκαλβάνι με τον βάτραχο



Εικόνα 3: Τα πειράματα του Volta με την ηλεκτρική μπαταρία το 1796, σύνδεση σε σειρά



Εικόνα 4: Τα πειράματα του Volta με την ηλεκτρική μπαταρία το 1796, σύνδεση σε σειρά, χωρισμένα με χαρτί εμποτισμένο με ηλεκτρολύτη.

Την ίδια περίοδο, ο Alessandro Volta ανακάλυψε την μπαταρία Volta, η οποία αποτελεί τη βάση για τις σύγχρονες χημικές μπαταρίες. Ουσιαστικά, τοποθέτησε χαλκό και ψευδάργυρο σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, όπως αραιό θειικό οξύ ή αλατούχο διάλυμα. Παρατήρησε ότι τα άτομα χαλκού δεν διασπώνται καθόλου, ενώ τα άτομα ψευδαργύρου διασπώνται και τα ηλεκτρόνια ρέουν προς τα έξω. Δηλαδή, ο χαλκός γίνεται θετικός (+) πόλος και ο ψευδάργυρος αρνητικός (-). Όταν τα δύο αυτά υλικά ενώνονται με έναν αγωγό, ρέει ηλεκτρισμός από τον χαλκό στον ψευδάργυρο. Ουσιαστικά η μπαταρία αυτή στοίβαζε δίσκους από χαλκό και ψευδάργυρο, οι οποίοι χωρίζονταν με ύφασμα εμποτισμένο σε αλμυρό νερό. Τα καλώδια που συνδέονταν σε κάθε άκρο της στοίβας παρήγαγαν ένα συνεχές σταθερό ρεύμα τιμής 0,76 Volt (V). Η ανακάλυψη της αποσύνθεσης του νερού από ηλεκτρικό ρεύμα έθεσε τα θεμέλια της ηλεκτροχημείας και της ανάπτυξης των μπαταριών.

Η Γαλλία ήταν ένα από τα πρώτα έθνη που αναγνώρισε επίσημα τις ανακαλύψεις του Βόλτα, διότι αυτές βοήθησαν το πολιτικό προσκήνιο της χώρας. Στην συνέχεια, όμως, άρχισε να εντυπωσιάζεται και ο υπόλοιπος κόσμος από τις εφευρέσεις και ο Βόλτα άρχισε να γίνεται γνωστός παντού. Την ίδια περίοδο ξεκίνησαν να ανακαλύπτονται πολλά χημικά φαινόμενα, όπως η ηλεκτρόλυση και το ηλεκτρικό φως. Όλο και περισσότεροι επιστήμονες ξεκίνησαν να ασχολούνται με την διεξοδική μελέτη των φαινομένων αυτών.



Εικόνα 5: Alessandro Volta

Το **1802**, ο William Cruickshank σχεδίασε την πρώτη ηλεκτρική μπαταρία για μαζική παραγωγή. Τοποθέτησε τετράγωνα φύλλα χαλκού με ισομεγέθη φύλλα ψευδαργύρου πάνω σε ένα μακρύ ορθογώνιο ξύλινο κουτί, τα οποία ήταν συγκολλημένα μεταξύ τους. Οι μεταλλικές πλάκες συγκρατιούνταν από τις αυλακώσεις του κουτιού. Μέσα στο κουτί τοποθετήθηκε ένας ηλεκτρολύτης άλμης ή ένα υγροποιημένο οξύ. Παρόμοια μορφή μπαταριών υπάρχει μέχρι και σήμερα.

Το **1820**, ξεκίνησε η ανάπτυξη της ηλεκτρικής ενέργειας μέσω του μαγνητισμού. Η André-Marie Ampère παρατήρησε ότι τα καλώδια που μεταφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα είτε έλκονται είτε απωθούνται. Το **1831**, ο Michael Faraday έδειξε πώς ένας χάλκινος δίσκος παρείχε μια σταθερή ροή ηλεκτρισμού ενώ περιστρεφόταν σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Κατάφερε να δημιουργήσει μια ατελείωτη ηλεκτρική δύναμη μεταξύ ενός πηνίου και του μαγνήτη. Αυτό οδήγησε στην εφεύρεση της ηλεκτρικής γεννήτριας, καθώς και του ηλεκτροκινητήρα. Έθεσε και τα θεμέλια του ηλεκτρομαγνητισμού διατυπώνοντας τους νόμους του Faraday. Ήταν το έναυσμα να δημιουργηθούν κινητήρες και καινούριοι λαμπτήρες. Περίπου το **1886**, απονεμήθηκε βραβείο στον Νίκολα Τέσλα για το σύστημα μετάδοσης εναλλασσόμενου ρεύματος που έκανε. Αυτή η ανακάλυψη έδωσε την ηλεκτρική ενέργεια στον κόσμο και βελτιώθηκε η ζωή των ανθρώπων.

Το **1859**, ο Gaston Planté εφηύρε την πρώτη επαναφορτιζόμενη μπαταρία με βάση το οξύδιο του μολύβδου. Το **1868**, ο Γάλλος Georges Leclanché εφηύρε το «Leclanché cell». Το Leclanché cell αποτέλεσε την αρχή των dry batteries, απλά είχε μειονεκτήματα με κυριότερο ότι το διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου του χυνόταν έξω. Το έτος **1888**, ο Γερμανός Carl Gassner με έμπνευση το «Leclanché cell», εφηύρε μια μπαταρία όπου δεν υπήρχε κίνδυνος να χυθεί το διάλυμα. Η μπαταρία αυτή έγινε γνωστή ως «dry cell» ή «dry battery». Το **1899**, εφευρέθηκε η μπαταρία νικελίου-καδμίου (NiCd) που χρησιμοποιούσε το νικέλιο ως θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και το κάδμιο ως αρνητικό (άνοδος). Το βασικό μειονέκτημα ήταν το υψηλό κόστος της. Λίγα χρόνια αργότερα, ο Thomas Edison αντικατέστησε το κάδμιο με σίδηρο, και αυτή η μπαταρία ονομάστηκε νικέλιο-σίδηρο (NiFe). Και πάλι είχε αρκετά μειονεκτήματα, όπως χαμηλή ενέργεια και γρήγορη αποφόρτιση. Το **1932**, οι Schlecht και Ackermann μπόρεσαν να βελτιώσουν τον χρόνο ζωής της μπαταρίας NiCd, η οποία μετατράπηκε σε επαναφορτιζόμενη. Σκεπτόμενοι, όμως, τις περιβαλλοντικές απόρροιες αντικατέστησαν το NiCd με NiMH και ξεκίνησαν να εστιάζουν στο λίθιο. Οι μπαταρίες λιθίου κυκλοφόρησαν το **1991**.

Το **1980**, ο Αμερικανός καθηγητής John Goodenough εφηύρε έναν νέο τύπο μπαταρίας λιθίου στον οποίο το λίθιο (Li) μπορούσε να μεταναστεύσει μέσω της μπαταρίας από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο ως ιόν  $\text{Li}^+$ . Λίγα χρόνια αργότερα, το **1990**, ο Goodenough έκανε και πάλι ένα τεράστιο άλμα στην τεχνολογία των μπαταριών εισάγοντας μια σταθερή κάθοδο ιόντων λιθίου βασισμένη σε σίδηρο και φωσφορικό λίθιο. Το **2019**, οι John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham και Akira

Yoshino τιμήθηκαν με το Νόμπελ Χημείας 2019, για την ανάπτυξη μπαταριών ιόντων λιθίου.

Σήμερα, οι μπαταρίες περιέχουν λίθιο, έχουν μεγάλη χωρητικότητα, είναι επαναφορτιζόμενες, είναι πιο οικονομικές και έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, πάνω από 20 χρόνια. Οι μπαταρίες λιθίου χρησιμοποιούνται ευρέως σχεδόν σε όλες τις συσκευές, όπως τα κινητά τηλέφωνα, τα λάπτοπ ακόμα και τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα λειτουργούν με αυτές τις μπαταρίες. Με την πρόοδο της χημείας, μελετιούνται και άλλα υλικά, όπως το νάτριο, το μαγνήσιο και το γραφένιο. Τα υλικά αυτά προσδίδουν μεγάλη ενεργειακή χωρητικότητα, φωτεινότητα, μεγάλη διάρκεια ζωής και τις καθιστούν πιο συμπαγείς. Τέλος, οι καινοτόμες μπαταρίες έχουν πολύ αυστηρούς κανονισμούς που πρέπει να καλύψουν, όπως να είναι ανακυκλώσιμες, να έχουν προοπτικές «δεύτερης ζωής» και να αποτελούνται από ανανεώσιμα υλικά.

[4], [5], [6], [13], [14]

## 2.3 Βασικές αρχές λειτουργίας

Η μπαταρία είναι μια συσκευή αποθήκευσης χημικής ενέργειας που την μετατρέπει σε ηλεκτρική. Κάθε μπαταρία περιέχει ένα ή περισσότερα ηλεκτροχημικά στοιχεία. Λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις, γνωστές ως αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής (οξειδοαναγωγής), δημιουργώντας μια ροή ηλεκτρονίων στο κύκλωμα. Αυτή η ροή ηλεκτρονίων παρέχει το ηλεκτρικό ρεύμα που απαιτείται.

Σε κάθε μπαταρία υπάρχουν δύο *ηλεκτρόδια*, η *άνοδος* και η *κάθοδος*, ένας *διαχωριστής*, ένας *ηλεκτρολύτης* και δύο τρέχοντες *συλλέκτες*, ένας αρνητικός και ένας θετικός. Υπάρχουν ποικίλοι τύποι μπαταριών ανάλογα με το υλικό του ηλεκτροδίου και τους σχετικούς ηλεκτρολύτες.

Το αρνητικό ηλεκτρόδιο ή αλλιώς *άνοδος* έχει πλεόνασμα ηλεκτρονίων, τα οποία είναι αρνητικά φορτισμένα υποατομικά σωματίδια. Τα ηλεκτρόνια ρέουν από τον αρνητικό στον θετικό πόλο, όταν ένας ηλεκτρικός αγωγός, ένα καλώδιο, τους συνδέει. Το θετικό ηλεκτρόδιο ή αλλιώς *κάθοδος* συνδέεται με το θετικό άκρο της μπαταρίας και είναι το σημείο όπου το ηλεκτρικό ρεύμα φεύγει από την μπαταρία, δηλαδή εισέρχονται ηλεκτρόνια κατά την εκφόρτιση. Η *άνοδος* και η *κάθοδος* περιέχει το στοιχείο της

μπαταρίας, πχ το λίθιο. Επιπλέον, η κάθοδος είναι γνωστή ως οξειδωτικός παράγοντας, επειδή δέχεται ηλεκτρόνια από την άνοδο, ενώ η άνοδος είναι γνωστή ως αναγωγικός παράγοντας, επειδή χάνει ηλεκτρόνια. Η αρχή της μπαταρίας είναι να μεταφέρει ηλεκτρόνια, δημιουργώντας μια διαφορά στο δυναμικό μεταξύ των δύο ηλεκτροδοτών.

Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, καθώς και στο εσωτερικό τους, βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα αγώγιμο ιοντικό υγρό, δηλαδή μια υγρή ουσία που περιέχει ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια ή ιόντα. Τα ιόντα συνδυάζονται με τα υλικά που αποτελούν τα ηλεκτρόδια και παράγουν χημικές αντιδράσεις.

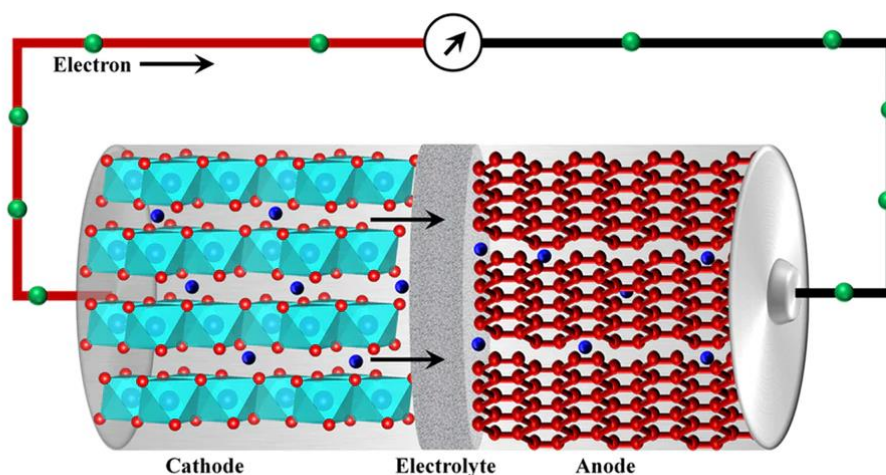
Ο διαχωριστής διατηρεί την άνοδο και την κάθοδο διαχωρισμένες μεταξύ τους μέσα στην μπαταρία. Χωρίς αυτόν, τα δύο ηλεκτρόδια θα έρχονταν σε επαφή, γεγονός που θα δημιουργούσε βραχυκύκλωμα και θα εμπόδιζε τη σωστή λειτουργία της μπαταρίας.

Ο ηλεκτρολύτης μεταφέρει τα θετικά φορτισμένα σωματίδια, πχ τα ιόντα λιθίου, από την άνοδο στην κάθοδο και αντίστροφα μέσω του διαχωριστή, ο οποίος εμποδίζει την ροή των ηλεκτρονίων μέσα στην μπαταρία. Η κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων δημιουργεί ελεύθερα ηλεκτρόνια στην άνοδο, τα οποία δημιουργούν μια φόρτιση στο θετικά φορτισμένο συλλέκτη. Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος κατευθύνεται στον συλλέκτη αρνητικού ρεύματος. Η διαδικασία αυτή γίνεται μέσω μιας συσκευής, που τροφοδοτείται από ένα κινητό τηλέφωνο ή υπολογιστή.

Όταν η μπαταρία τροφοδοτεί μια συσκευή, τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και απελευθερώνονται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, προκειμένου να ταξιδέψουν στο θετικό ηλεκτρόδιο. Αυτή είναι η φάση εκφόρτισης. Αντιστρόφως, όταν η μπαταρία φορτίζεται, η ενέργεια προμηθεύεται μέσω του φορτιστή, στέλνοντας τα ηλεκτρόνια πίσω από το θετικό ηλεκτρόδιο στο αρνητικό.

Οι μπαταρίες που δεν είναι επαναφορτιζόμενες, λήγουν μετά από ένα χρονικό διάστημα και πρέπει να αντικατασταθούν με άλλες. Όταν συμβαίνει αυτό, η μπαταρία είναι αποφορτισμένη ή «νεκρή». Η μπαταρία είναι άδεια όταν δεν υπάρχει ηλεκτρική ροή ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Συνήθως αυτό γίνεται όταν ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι ίδιος και στην θετική και στην αρνητική πλευρά, οπότε δεν υπάρχει ροή.

[5], [6], [7], [12], [15], [16]



Εικόνα 6: Δομή μπαταρίας

## 2.4 Κατηγορίες

Οι μπαταρίες χωρίζονται σε πολλές κατηγορίες ανάλογα με ορισμένα χαρακτηριστικά τους. Ο πρώτος διαχωρισμός γίνεται ανάλογα με το αν είναι επαναφορτιζόμενες ή όχι. Έχουμε, δηλαδή, τις παρακάτω κατηγορίες:

### 1. Κύριες μπαταρίες

Οι κύριες μπαταρίες είναι μη επαναφορτιζόμενες. Χρησιμοποιούνται όταν απαιτούνται μεγάλες περίοδοι αποθήκευσης. Έχουν υψηλή απόδοση, μεγάλη διάρκεια ζωής, λιγότερες διαρροές και χαμηλή εσωτερική αντίσταση, γεγονός που κάνει την εκφόρτισή τους πιο αργή. Οι κύριες εφαρμογές τους είναι σε φακούς, τηλεχειριστήρια και ανιχνευτές καπνού. Οι μπαταρίες που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι:

**Αλκαλικές μπαταρίες:** Η ενέργεια μεταφέρεται μέσω μιας αντίδρασης μετάλλου ψευδαργύρου και οξειδίου του μαγγανίου, χρησιμοποιώντας έναν αλκαλικό ηλεκτρολύτη, όπως το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, μικρό μέγεθος, εξαιρετική απόδοση, χαμηλή εσωτερική αντίσταση και η πιθανότητα διαρροής είναι μικρή.

**Μπαταρίες αλουμινίου-αέρα:** Έχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και παράγει ενέργεια από την αντίδραση του οξυγόνου με το αλουμίνιο. Όταν αντιδράσει όλο το αλουμίνιο με τον αέρα, δεν γίνεται να ξανά χρησιμοποιηθεί αυτή η μπαταρία.

**Μπαταρία λιθίου:** Το λίθιο είναι ένα ελαφρύ μέταλλο και οι μπαταρίες που δημιουργούνται με αυτό έχουν πιο υψηλή ενεργειακή πυκνότητα από κάθε άλλο είδος από τις κύριες μπαταρίες. Έχουν εξαιρετική απόδοση σε ακραίες θερμοκρασίες, είτε υψηλές είτε χαμηλές. Έχουν την μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Γενικά κοστίζουν περισσότερο από άλλες μπαταρίες, αλλά έχουν καλύτερες ιδιότητες. Η ονομαστική τους τάση είναι περίπου 1,5 με 3V. Χρησιμοποιούνται σε φωτογραφικές μηχανές, σε προβολείς και σε παιχνίδια.

## **2. Δευτερεύουσες μπαταρίες**

Οι δευτερεύουσες μπαταρίες είναι επαναφορτιζόμενες. Χρειάζονται μια εξωτερική ηλεκτρική πηγή προκειμένου να φορτιστούν, όταν χάσουν την ενέργειά τους. Είναι οικολογικές μπαταρίες, διότι δεν δημιουργούν πολλά απόβλητα στο περιβάλλον. Τα μειονεκτήματά τους είναι ότι έχουν μεγάλο βάρος, καταλαμβάνουν αρκετό χώρο και έχουν χαμηλή πυκνότητα ισχύος. Χρησιμοποιούνται κυρίως στα αυτοκίνητα, στα κινητά και γενικά στα φορητά gadget. Οι πιο συνηθισμένες μπαταρίες αυτής της κατηγορίας είναι:

**Μπαταρίες ιόντων λιθίου, Li-ion:** Είναι ο πιο κοινός τύπος μπαταριών. Αποτελούν το 90% της αγοράς. Αποτελούνται από ιόντα λιθίου που κινούνται από το αρνητικό στο θετικό ηλεκτρόδιο. Όταν φορτίζονται, τα ιόντα κάνουν την ακριβώς αντίθετη κίνηση. Η πυκνότητα ισχύος των μπαταριών Li-ion είναι 126 Wh/Kg. . Είναι ελαφριές, έχουν πολύ καλή απόδοση και μεγάλη διάρκεια ζωής. Επίσης, έχουν χαμηλό ποσοστό αυτοεκφόρτισης και είναι ανακυκλώσιμες. Ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι είναι πιο ακριβές σε σχέση με τις υπόλοιπες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Χρησιμοποιούνται σε κινητά τηλέφωνα και στους φορητούς υπολογιστές.

**Μπαταρίες πολυμερούς λιθίου, Li-Po:** Χρησιμοποιούν πολυμερή ηλεκτρολύτη και συγκεκριμένα τη μορφή ηλεκτρολύτη πολυμερούς gel υψηλής αγωγιμότητας. Είναι ελαφριές, έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και έχουν πυκνότητα ισχύος 185 Wh/Kg. Η κύρια χρήση τους είναι στα drones.

**Μπαταρίες μολύβδου-οξέος:** Περιέχει ηλεκτρόδια βυθισμένα σε ηλεκτρολύτες θειικού οξέος. Έχουν μικρή διάρκεια ζωής, είναι επαναφορτιζόμενες και κοστίζουν λιγότερο. Μία σημαντική διαφορά που τις ξεχωρίζει από τις υπόλοιπες είναι ότι είναι ανακυκλώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον, αφού περισσότερο από το 90% του υλικού τους ανακτάται και περισσότερο από 80% αποτελείται από ανακυκλωμένα υλικά. Είναι ασφαλής μπαταρίες, διότι δεν περιέχουν εύφλεκτα ενεργά συστατικά. Η κύρια χρήση τους είναι για τα οχήματα και για σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής δικτύου.

**Μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής:** Με την βοήθεια χημικών αντιδράσεων και πιο συγκεκριμένα αντιδράσεων οξείδωσης, αποθηκεύουν ενέργεια σε διαλύματα υγρών ηλεκτρολυτών. Τα διαλύματα αυτά ρέουν μέσα σε μια μπαταρία ηλεκτροχημικών στοιχείων κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση. Ελαχιστοποιούν τον περιβαλλοντικό κίνδυνο και βελτιώνουν τον χρόνο απόκρισης στη ζήτηση, διότι οι ηλεκτρολύτες κυκλοφορούν από μια *reservoir* δεξαμενή. Κατά την εκφόρτιση, ένα ηλεκτρόνιο απελευθερώνεται από την αρνητική πλευρά της μπαταρίας και τελικά γίνεται αποδεκτό μέσω μιας αντίδρασης μείωσης στη θετική πλευρά της μπαταρίας. Πραγματοποιούνται συνεχώς έρευνες για την βελτίωση αυτών των μπαταριών.

**Μπαταρίες νατρίου-θείου:** Για να μπορούν να λειτουργήσουν, πρέπει να διατηρούν θερμοκρασία ανάμεσα από 572 έως 662 βαθμούς Φαρενάιτ. Αυτή η ιδιαιτερότητά τους τις καθιστά δύσχρηστες. Αποτελούνται από λιωμένο θείο και λιωμένο νάτριο. Το θείο είναι το θετικό στοιχείο, ενώ το νάτριο είναι αρνητικό. Οι μπαταρίες με βάση το νάτριο είναι περισσότερο βιώσιμες από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, καθώς υπάρχει άφθονη ποσότητα νατρίου στο φλοιό της γης.

**Μπαταρίες ροής ψευδαργύρου-βρωμίου:** Η μπαταρία ψευδαργύρου-βρωμίου είναι μια υβριδική μπαταρία οξειδοαναγωγικής ροής. Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας

αποθηκεύεται με την επίστρωση μετάλλου ψευδαργύρου ως στερεό σε πλάκες ανόδου στην ηλεκτροχημική στοίβα κατά τη φόρτιση. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, ο ψευδάργυρος εναποτίθεται στην αρνητική πλευρά, ενώ το βρώμιο υπάρχει στη θετική πλευρά. Τα ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από ένα μικροπορώδες πλαστικό φιλμ. Έχουν πολλές προοπτικές να εξελιχθούν και ανάλογα με την τεχνολογία να βελτιωθεί η διάρκεια ζωής τους και να μειωθεί το κόστος παραγωγής.

**Μπαταρίες υδρίδιου μετάλλου νικελίου, Ni-MH:** Αποτελούνται από νικέλιο, συνήθως υδροξείδιο νικελίου, για την κάθοδο, ένα κράμα, δηλαδή ένα μείγμα μετάλλων, για την άνοδο και ένα υδροξείδιο του καλίου (αλκαλικό) ως ηλεκτρολύτη. Έχουν αντικαταστήσει τις μπαταρίες νικελίου καδμίου (NiCd), διότι προσφέρουν υψηλότερη ενεργειακή χωρητικότητα από τις μπαταρίες NiCd και αποφεύγουν την υψηλή τοξικότητα του καδμίου. Η πυκνότητα ισχύος τους είναι 100 Wh/Kg. Είναι ανακυκλώσιμες και έχουν υψηλή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα μειονεκτήματα είναι ο γρήγορος ρυθμός αυτοεκφόρτισης, η υψηλή τιμή και το γεγονός ότι πρέπει να φορτίζεται συχνά, περίπου κάθε ένα με δύο μήνες. Η τάση τους είναι σταθερά στο 1,2 V σε όλη την διάρκεια του κύκλου και γίνεται 1,1 πριν ολοκληρωθεί ένας κύκλος φόρτισης.

Ένας άλλος διαχωρισμός είναι ανάλογα με τον τύπο των κυψελών και έχουμε τις κατηγορίες:

### 1. Wet Cells

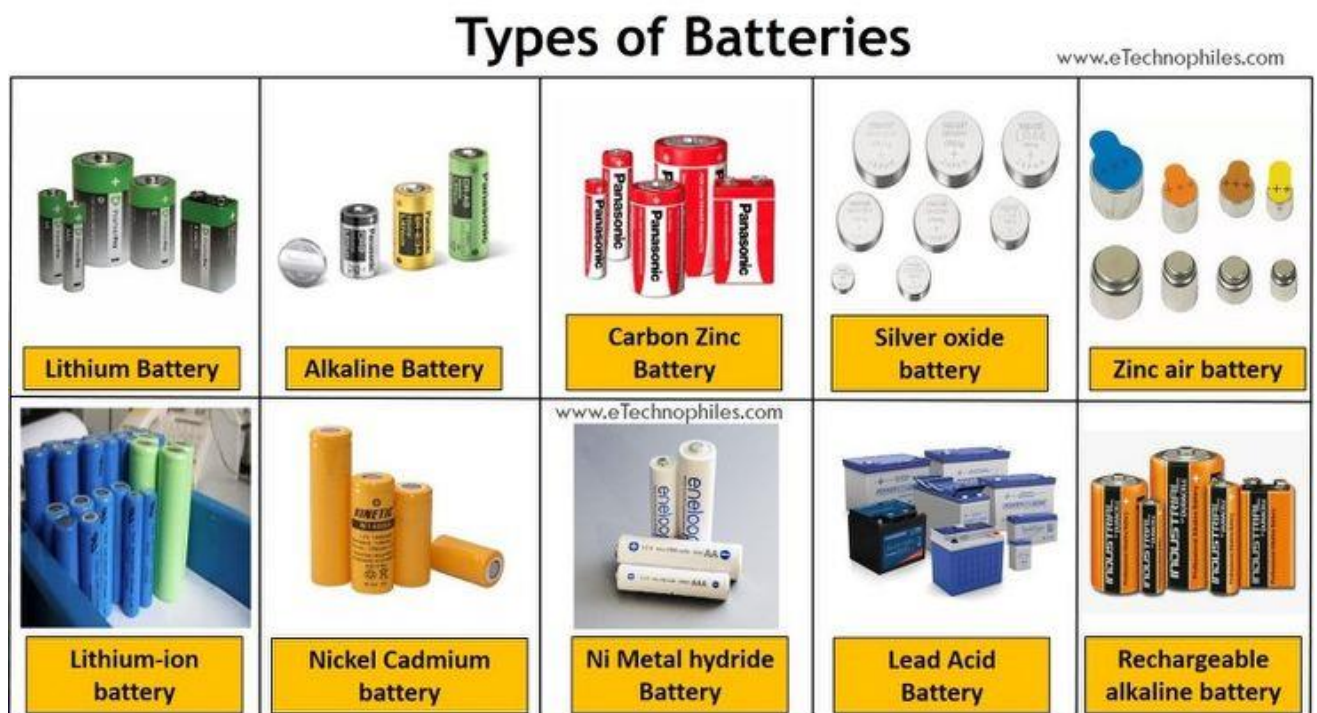
Ανήκουν είτε στις κύριες είτε στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Περιέχουν έναν υγρό ηλεκτρολύτη. Εξαιτίας της υγρής φύσης των υγρών κυψελών, προκειμένου να διαχωριστούν η άνοδος και η κάθοδος, χρησιμοποιούνται μονωτικά φύλλα. Υπάρχουν διάφοροι τύποι υγρών κυττάρων. Μερικοί είναι:

- a. κύτταρα Daniell,
- b. κύτταρα Leclanche (αρχικά χρησιμοποιήθηκαν σε ξηρά κύτταρα),
- c. κύτταρα Bunsen,
- d. κύτταρα Weston,
- e. κύτταρα χρωμικού οξέος και

f. κύτταρα Grove.

## 2. Dry cell, Ξηρά κύτταρα

Εδώ, ο ηλεκτρολύτης είναι ένας ξηρός ηλεκτρολύτης, αρκετά πηκτός, ώστε να επιτρέπει τη ροή του ρεύματος. Το γεγονός αυτό σηματοδοτεί ότι οι μπαταρίες αυτές μπορούν να λειτουργήσουν σε οποιαδήποτε θέση, χωρίς να υπάρχουν διαρροές, δηλαδή μπορούν να μετακινηθούν εύκολα. Μπορεί να είναι είτε κύριες είτε δευτερεύουσες μπαταρίες. Η πιο κοινή μπαταρία ξηρής κυψέλης είναι η κυψέλη Leclanche. Αποθηκεύονται σε δροσερά μέρη, επειδή σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν την διαδικασία αυτοεκφόρτισης. Απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή, γιατί τα κύτταρα περιέχουν χημικές ουσίες που είναι πολύ όξινες για το δέρμα.



Εικόνα 7: Είδη μπαταριών

Κάθε συσκευή είναι σχεδιασμένη ώστε να δέχεται συγκεκριμένες μπαταρίες σε συγκεκριμένο μέγεθος. Ανάλογα με το μέγεθος τους οι μπαταρίες χωρίζονται σε:

### **1. "Double A" ή αλλιώς μπαταρίες AA**

Είναι οι πιο δημοφιλείς μπαταρίες και είναι ευρέως διαθέσιμες παντού στην αγορά. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις περισσότερες συσκευές, από θερμόμετρα, ρολόγια ακόμα και σε ασύρματα τηλέφωνα. Η τάση τους μετριέται στα 1,5 V.

### **2. "Triple A" ή αλλιώς μπαταρίες AAA**

Χρησιμοποιούνται για μικρές ηλεκτρονικές συσκευές, για μικρά παιχνίδια, θερμόμετρα και αριθμομηχανές. Έχουν τάση 1,5 V, αλλά παράγουν λιγότερη ενέργεια λόγω του μικρότερου μεγέθους τους.

### **3. "Quadruple A" ή αλλιώς μπαταρίες AAAA**

Είναι μικρές αλλά ισχυρές μπαταρίες. Δεν είναι τόσο κοινές όσο οι AA και οι AAA και χρησιμοποιούνται σε μικρές συσκευές, όπως τα στυλό LED, δείκτες λέιζερ και γραφίδες ηλεκτρονικών υπολογιστών.

### **4. C Μπαταρίες**

Οι C μπαταρίες έχουν περισσότερο βάρος και είναι ιδανικές για συσκευές που απαιτούν συχνή χρήση, όπως είναι οι φακοί, τα φορητά ραδιόφωνα και αυτόματοι διανομείς απολυμαντικών χεριών.

### **5. D Μπαταρίες**

Είναι μεγάλες ογκώδεις μπαταρίες και χρησιμοποιούνται σε συσκευές που απαιτούν μεγάλο χρονικό διάστημα ισχύος, όπως τα στερεοφωνικά, συσκευές διανομής χαρτοπετσέτας hands-free και βρύσες με αισθητήρα hands-free.

### **6. Μπαταρίες 9V (Πλακέ μπαταρίες)**

Έχουν ορθογώνιο σχήμα, είναι εξαιρετικά ανθεκτικές με εξαιρετική απόδοση σε περιβάλλοντα από 0 έως 130 βαθμούς Φαρενάιτ και χρησιμοποιούνται σε συσκευές που απαιτούν υψηλή τάση και πολύ ισχύ. Μερικά παραδείγματα συσκευών είναι τα υπέρυθρα θερμόμετρα, οι συναγερμοί θερμοκρασίας και οι ηλεκτρονικές ζυγαριές φαγητών, συσκευές που ενδέχεται να αντιμετωπίσουν υψηλές θερμοκρασίες.

## **7. Μπαταρίες CR123A**

Παρέχουν ισχύ 12 V. Έχουν μεγαλύτερη διάρκεια από τις περισσότερες μπαταρίες, διότι έχουν μικρό μέγεθος και μεγάλη ισχύ, οπότε παρέχουν τεράστιες ποσότητες ενέργειας. Τις συναντάμε συνήθως, στον οικιακό αυτοματισμό και στην ασύρματη ασφάλεια.

## **8. Μπαταρίες 23A**

Παρέχουν ισχύ 12 V. Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν σπάνιες αλλά ισχυρές εκρήξεις ενέργειας. Οι πιο συνηθισμένες χρήσεις τους είναι για το άνοιγμα των θυρών σε γκαράζ, σε τηλεχειριστήρια, σε ασύρματα κουδούνια πόρτας και σε συσκευές εισόδου χωρίς κλειδί.

## **9. Στρογγυλές μπαταρίες, όπως CR2032**

Είναι μικρές στρογγυλές μπαταρίες και παρέχουν υψηλή ισχύ για πολλές ώρες χρήση. Τα ρολόγια χειρός, τα παιχνίδια και οι διάφορες ιατρικές συσκευές είναι κάποιες από τις χρήσεις τους.

Το μέγεθος των μπαταριών αυξάνεται καθώς πάμε από το AA στα υπόλοιπα γράμματα της αλφαβήτας. Μπορούμε να βρούμε σχεδόν όλους τους τύπους μπαταριών σε όλα τα μεγέθη. Συνήθως οι μπαταρίες λιθίου και ιόντων λιθίου διαθέτουν στην αγορά όλα τα μεγέθη μπαταριών.

Σημείωση:

Οι μπαταρίες σε σχήμα νομίσματος ονομάζονται με δύο γράμματα και με τέσσερις αριθμούς. Το πρώτο γράμμα δείχνει την χημική σύνθεση, ποιο υλικό περιέχει η μπαταρία, και το δεύτερο δείχνει το σχήμα της μπαταρίας. Οι δύο πρώτοι αριθμοί δείχνουν την διάμετρο της μπαταρίας, ενώ οι δύο τελευταίοι δείχνουν το ύψος. Ένα παράδειγμα για περαιτέρω κατανόηση, είναι για την μπαταρία CR2032, το C σημαίνει λίθιο, το R καθορίζει ότι η μπαταρία είναι στρογγυλή και έχει διάμετρο 20 mm και ύψος 3,2 mm.

[4], [5], [8], [9], [10], [17]



Εικόνα 8: Διαφορετικά μεγέθη μπαταριών

## 2.5 Εφαρμογές

Οι μπαταρίες όπως είδαμε έπαιξαν από πολύ νωρίς σημαντικό ρόλο στην ζωή των ανθρώπων. Έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Χρησιμοποιούνται σε αρκετές συσκευές, κυρίως κατά την διάρκεια μιας διακοπής ρεύματος, αλλά όχι μόνο. Οι κύριες μπαταρίες που κυκλοφορούν στην αγορά είναι οι μπαταρίες λιθίου. Οι μπαταρίες λιθίου διαδόθηκαν σε μεγάλο βαθμό, διότι έχουν πρακτικές εφαρμογές και πολλά πλεονεκτήματα. Σημαντικό είναι να δούμε τις πιο αξιοσημείωτες εφαρμογές και χρήσεις των μπαταριών.

Οι μπαταρίες χρησιμοποιούνται σε πολλές συσκευές μέσα στο σπίτι. Μερικά παραδείγματα είναι:

- τηλεχειριστήρια,
- φακοί,
- κινητά τηλέφωνα, smartphone,
- κονσόλες βιντεοπαιχνιδιών χειρός,

- ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, για την αποτελεσματική λειτουργία τους χρειάζεται μια ισχυρή και υψηλής πυκνότητας πηγή ενέργειας. Για αυτό επιλέγονται επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Li-ion, που έχουν μεγάλη χωρητικότητα ισχύος και καλύτερη απόδοση.
- φορητοί υπολογιστές,
- προσωπικοί ψηφιακοί βοηθοί (PDA),
- Power Backs, μέσω των Power Backs φορτίζονται οι μπαταρίες Li-ion των κινητών τηλεφώνων και των υπολογιστών,
- συστήματα συναγερμού,
- παιδικά παιχνίδια,
- ηλεκτρικές οδοντόβουρτσες
- και γενικά πολλές έξυπνες συσκευές, όπως έξυπνη κλειδαριά πόρτας.

Επίσης στον χώρο της υγείας παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο με κυριότερες εφαρμογές τις παρακάτω:

- τεχνητά άκρα,
- αντλίες ινσουλίνης,
- ακουστικά βαρηκοΐας,
- συσκευές υποβοήθησης βαλβίδων,
- φωτογραφικοί μετρητές φωτός,
- ρολόγια και ψηφιακά και απλά, οι μπαταρίες είναι μικρές, όμως η χωρητικότητά τους είναι 3 Volt και έχουν διάρκεια ζωής έως και μια δεκαετία,
- μόνιτορ καρδιών ΗΚΓ, είναι συνδεδεμένο σε μια μπαταρία, μπορεί να μετακινηθεί μαζί με τον ασθενή και είναι πάντα ενεργοποιημένο για να δείχνει τα ζωτικά στοιχεία του ασθενούς,

- βηματοδότες, οι μπαταρίες τους παρέχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και επιθυμητά χαρακτηριστικά τάσης. Η διάρκεια ζωής τους είναι από επτά έως οκτώ χρόνια και ζυγίζουν λιγότερο από 30 γραμμάρια.

Επιπρόσθετα, έχουν εφαρμογές και στον κλάδο των Logistics και κατασκευών. Οι κυριότερες είναι:

- περionoφόρα ανυψωτικά, είναι υπεύθυνα για την τροφοδοσία εξοπλισμού,
- αυτοκίνητα,
- ηλεκτρικά αναπηρικά καροτσάκια,
- σκούτερ,
- καρότσια γκολφ, φώτα ποδηλάτου,
- θαλάσσια οχήματα, όπως σκάφη, γιοτ, έχουν ειδική μπαταρία κατάλληλη για τις εξιδεικευμένες απαιτήσεις τους.

Πρέπει να τονίσουμε ότι οι μπαταρίες σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο, διότι τροφοδοτούν πολλές βασικές συσκευές. Μερικά παραδείγματα είναι:

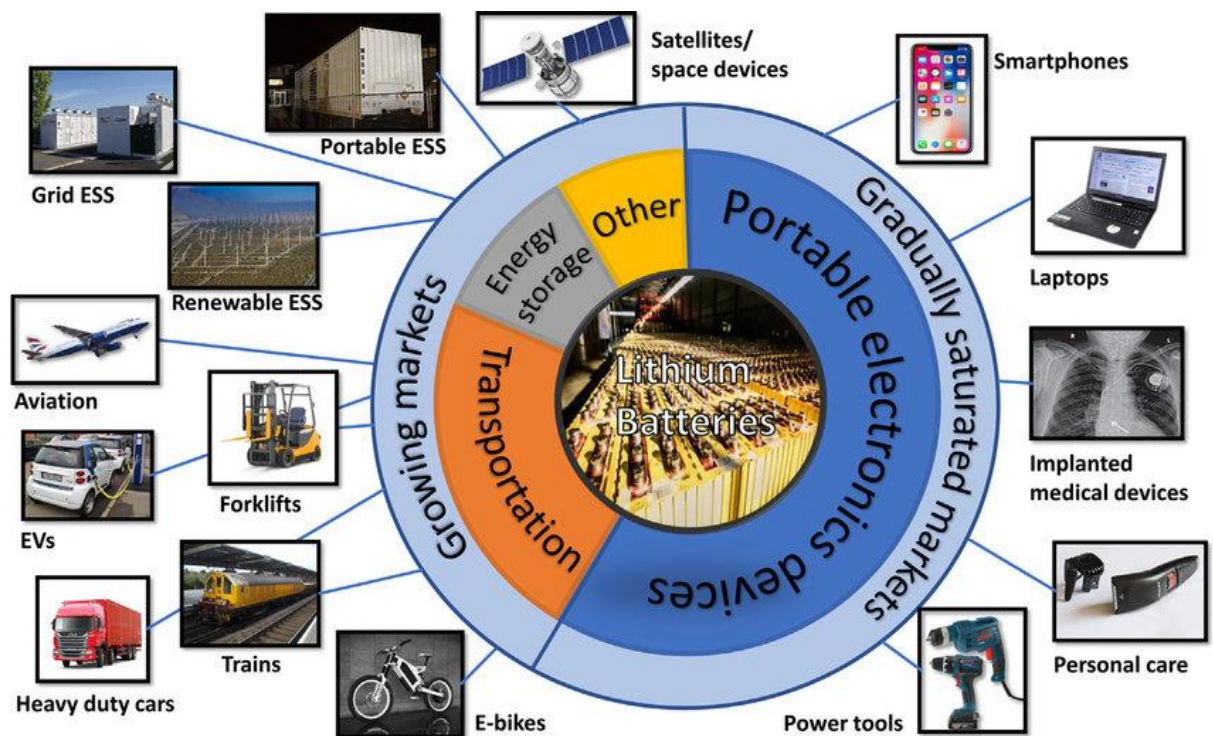
- ραδιόφωνα,
- φακούς,
- ανιχνευτές μετάλλων και πυρκαγιάς,
- μπαταρίες UPS, παρέχουν σταθερή παροχή ρεύματος,
- ανιχνευτές καπνού.

Ο στρατός έχει επωφεληθεί αρκετά με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και ειδικότερα των μπαταριών. Αυτό παρατηρείται στα:

- ραδιόφωνα, που χρησιμοποιούνται για επικοινωνία,

- υπέρυθρα γυαλιά,
- πυραύλους,
- υποβρύχια.

[6], [11], [18], [19], [20]



Εικόνα 9: Εφαρμογές των μπαταριών

## 2.6 Κόστος

Οι τιμές για μια μπαταρία ποικίλουν ανάλογα με το είδος της μπαταρίας. Ειδικότερα, οι μεγαλύτερες μπαταρίες κοστίζουν πιο ακριβά σε σχέση με τις μικρότερες, που χρησιμοποιούνται για φορητές μικρές συσκευές.

Στους παρακάτω πίνακες παραθέτονται ενδεικτικές τιμές ανάλογα με το είδος της μπαταρίας:

Πίνακας 1: Μπαταρίες για μικρές φορητές συσκευές

| ΕΙΔΟΣ                                               | ΤΑΣΗ, ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ | ΤΙΜΗ    |
|-----------------------------------------------------|--------------------|---------|
| Μπαταρία αλκαλική AA 4τμχ                           | 1.5V               | 3.48 €  |
| Μπαταρία Ni-MH AA<br>επαναφορτιζόμενη 4τμχ          | 1.2V, 2600mAh      | 20.93 € |
| Duracell Plus Power αλκαλικές<br>μπαταρίες AAA 1.5V | 1.5V               | 2.00 €  |
| Φορτιστής μπαταριών<br>AA/AAA                       |                    | 14.41 € |
| Varta αλκαλικές μπαταρίες<br>AAAA 1.5V 2τμχ         | 1.5V               | 2.58 €  |
| Μπαταρία αλκαλική 1,5V<br>μεσαία (size C) LR14 2τμχ | 1.5V, 7600mAh      | 4.52 €  |
| Μπαταρία αλκαλική μεγάλη<br>(size D) 2τμχ           | 1.5V, 16000mAh     | 6.82 €  |
| Μπαταρία αλκαλική<br>μαγγανίου                      | 12VDC              | 2.38 €  |
| Μπαταρία αλκαλική 12VDC<br>V27A 1τμχ                | 12VDC              | 2.38 €  |
| Μπαταρία αλκαλική 9,0V<br>6LF22 1τμχ                | 9.0V, 550mAh       | 3.49 €  |
| Μπαταρία αλκαλική 9V Πλακέ<br>1τμχ                  | 9V                 | 4.75 €  |
| Μπαταρία λιθίου 3V 87mAh<br>2τμχ                    | 3V, 87mAh          | 3.59 €  |
| Μπαταρία λιθίου 3V CR 123 A                         | 3V, 1430mAh        | 4.01 €  |
| Μπαταρία λιθίου CR 2450<br>1τμχ                     | 3V, 570mAh         | 2.92 €  |

|                                                                        |                 |         |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------|
| Μπαταρία λιθίου 3V CR1620<br>1τμχ                                      | 3V              | 2.58 €  |
| Μπαταρία μολύβδου μπλοκ<br>επαναφορτιζόμενη                            | 12V, 7Ah        | 15.54 € |
| Μπαταρία μολύβδου μπλοκ<br>επαναφορτιζόμενη                            | 12V, 2600mAh    | 13.64 € |
| Επαναφορτιζόμενη μπαταρία<br>TC Battery με λαμάκια Sub-C<br>Ni-MH 1τμχ | 1.2 V, 3000 mAh | 5.10 €  |

Πίνακας 2: Μπαταρίες για αυτοκίνητα

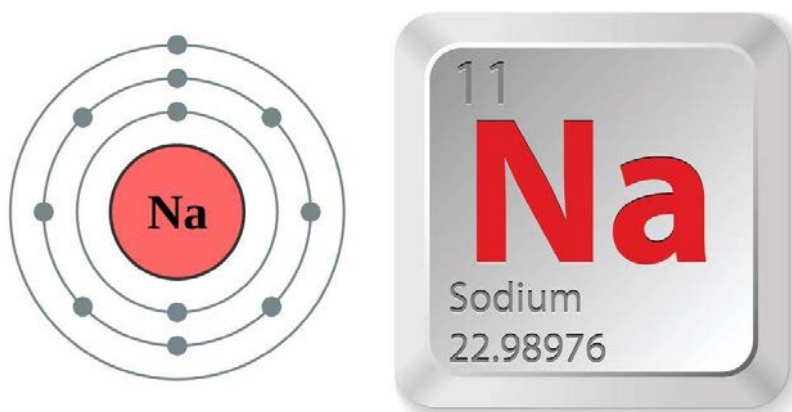
| ΕΙΔΟΣ                                               | ΤΑΣΗ, ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ | ΤΙΜΗ     |
|-----------------------------------------------------|--------------------|----------|
| Nickel Cobalt Manganese<br>Aluminum (NCMA)          | 200 kWh            | 20.744€  |
| Nickel Cobalt Aluminum<br>(NCA)                     | 100 kWh            | 11.0712€ |
| Nickel Cobalt Manganese<br>(NCM)                    | 229 kWh            | 23.793€  |
| Lithium Iron phosphate<br>(LFP)                     | 135 kWh            | 12.2381€ |
| Lithium Iron Phosphate<br>(LFP)                     | 70 kWh             | 6.3462€  |
| Nickel Cobalt Manganese<br>(NCM622)                 | 62 kWh             | 8.0351€  |
| ELIX μπαταρία ασβεστίου<br>60 AH 500A               | 12, 60             | 69.90€   |
| Μπαταρία VRLA Yuasa<br>NP7-12 12V 7Ah<br>(μολύβδου) | 12V, 7Ah           | 22.50 €  |

|                                                                                                         |             |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------|
| POWERTECH μπαταρία<br>μολύβδου PT-1111, 12V<br>9Ah, T2                                                  | 12V, 9Ah    | 19.64 € |
| Γερμανική μπαταρία Intact<br>Gel Power φωτοβολταϊκού<br>βαθιάς εκφόρτισης 200Ah<br>C <sub>100</sub> 12V | 12V, 200 Ah | 360 €   |
| ROCKET (R) μπαταρία<br>φορτηγών 100 Ah                                                                  | 100 Ah      | 132.85€ |

[55] – [61]

## Κεφάλαιο 3 Χημικό στοιχείο: Νάτριο, Na

### 3.1 Εισαγωγή

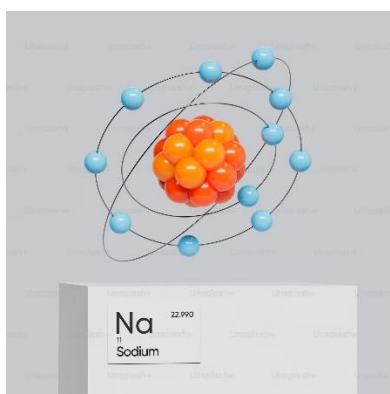


Εικόνα 10: Χημικό στοιχείο νατρίου

Το νάτριο είναι ένα χημικό στοιχείο και συγκεκριμένα ένα μέταλλο, το οποίο βρίσκεται στην τρίτη γραμμή του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 11. Το όνομα του, Natrium – Na, δημοσιεύτηκε για πρώτη φορά το 1814 από τον σουηδό χημικό Jöns Jakob Berzelius. Μπορεί να βρεθεί σε ορυκτά, όπως οι άστριοι, ο σοδαλίτης και ο αλίτης, στον ωκεανό και σε τρόφιμα. Είναι το έβδομο πιο άφθονο χημικό στοιχείο στη λιθόσφαιρα της Γης, αποτελώντας περίπου το 2,6% του φλοιού της. Είναι το πιο άφθονο από την αλκαλική ομάδα μετάλλων. Λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας του μπορεί να βρεθεί σε διάφορα μέταλλα, διαλυτά ή μη, ποτέ όμως ως καθαρό στοιχείο.

Η αξία του νατρίου αναγνωρίστηκε από την αρχαιότητα. Στους Ρωμαίους στρατιώτες εκτός από τον μισθό τους τους έδιναν και γκοφρέτες αλατιού. Στην μεσαιωνική Ευρώπη μια ουσία νατρίου χρησιμοποιήθηκε ως φάρμακο για τον πονοκέφαλο. Οι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν την ουσία natron, ένα μείγμα ανθρακικού νατρίου που περιείχε νάτριο και μαγειρική σόδα, με σκοπό να συντηρήσουν τις μούμιες και τα όργανά τους. Άλλες εφαρμογές του ήταν στην βιομηχανία και για οικιακή χρήση. Στους ανθρώπους το νάτριο είναι απαραίτητο, διότι ρυθμίζει τον όγκο του αίματος, την

αρτηριακή πίεση, την ωσμωτική ισορροπία, την έκκριση στα ενδοκρινικά κύτταρα και το pH. Η ελάχιστη ποσότητα που χρειάζεται ο οργανισμός καθημερινά είναι 500 χιλιοστόγραμμα. Περιλαμβάνεται σε αρκετά τρόφιμα με το χλωριούχο νάτριο να κατέχει μια σημαντική θέση στην διατροφή, το οποίο χρησιμοποιείται και για την αφαίρεση του πάγου και ως συντηρητικό. Επιπλέον, το νάτριο χρησιμοποιείται και σε φάρμακα μαζί με το κάλιο. Το κάλιο ενώ είναι καλύτερο ιόν σε ορισμένες περιπτώσεις, δεν προτιμάται. Στην θέση του χρησιμοποιείται νάτριο λόγω της χαμηλότερης τιμής και του ατομικού του βάρους. Το υγρό Na εφαρμόζεται ως ρευστό μεταφοράς θερμότητας σε ορισμένους τύπους πυρηνικών αντιδραστήρων καθώς έχει την υψηλή θερμική αγωγιμότητα και τη χαμηλή διατομή απορρόφησης νετρονίων που είναι απαραίτητη για την επίτευξη υψηλής ροής νετρονίων στον αντιδραστήρα. Το υψηλό σημείο βρασμού του Na επιτρέπει τον αντιδραστήρα να λειτουργεί σε πίεση περιβάλλοντος.



Εικόνα 11: Νάτριο

Έχουν διακριθεί είκοσι ισότοπα του νατρίου, αλλά μόνο το  $^{23}\text{Na}$  είναι σταθερό. Το  $^{23}\text{Na}$  σχηματίζεται στη διαδικασία καύσης άνθρακα στα αστέρια με τη σύντηξη δύο ατόμων άνθρακα μαζί ( $^{12}\text{C} + ^{12}\text{C} \rightarrow ^{23}\text{Na} + ^1\text{H}$ ). Η διαδικασία αυτή απαιτεί θερμοκρασίες πάνω από 600 mega Kelvins και ένα αστέρι τουλάχιστον τριών ηλιακών μαζών. Έπειτα το  $^{22}\text{Na}$  έχει χρόνο ημιζωής 2,6 χρόνια, ενώ τα υπόλοιπα ισότοπα έχουν χρόνο ημιζωής κάτω από ένα λεπτό.

Το νάτριο είναι το δεύτερο μέλος των αλκαλιμετάλλων και έχει ηλεκτρονική διαμόρφωση  $[\text{Ne}]3s$ . Είναι ένα μαλακό, φωτεινό, ασημί λευκό, μέταλλο χαμηλής τήξης

που κρυσταλλώνεται με πλέγματα bcc. Ως μέλος της ομάδας των αλκαλίων, το νάτριο είναι πολύ αντιδραστικό, γεγονός που οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην ευκολία απομάκρυνσης του ηλεκτρονίου ns. Ο δεύτερος ιονισμός του νατρίου είναι πολύ υψηλός αφού το ηλεκτρόνιο θα έπρεπε να αφαιρεθεί από ένα εσωτερικό τροχιακό. Έτσι, το νάτριο σχηματίζει ιοντικές ενώσεις που περιλαμβάνουν το κατιόν  $Na^+$ . Το νάτριο είναι πιο δραστικό από το λίθιο, αλλά λιγότερο αντιδραστικό από το βαρύτερο κάλιο. Η έντονη τάση του να χάνει το ηλεκτρόνιο ns το καθιστά πολύ ισχυρό αναγωγικό παράγοντα.



Εικόνα 12: Μορφή νατρίου

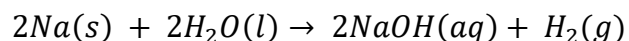
### 3.2 Χημικές ιδιότητες

Το νάτριο είναι πιο δραστικό από το λίθιο. Το νάτριο δεν αντιδρά με το άζωτο, επομένως διατηρείται σε άζωτο ή σε αδρανή υγρά, όπως η κηροζίνη και η νάφθα. Είναι αξιοσημείωτα πιο δραστικό στον αέρα ως υγρό παρά ως στερεό, με το υγρό να μπορεί να αναφλεγεί στους 125 °C (257 °F). Σε μια σχετικά ξηρή ατμόσφαιρα, το νάτριο καίγεται απελευθερώνοντας έναν πυκνό λευκό καυστικό καπνό, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει πνιγμό και βήχα. Η θερμοκρασία του νατρίου που καίγεται αυξάνεται γρήγορα, πάνω από 800 °C (1.500 °F) και υπό αυτές τις συνθήκες η πυρκαγιά είναι εξαιρετικά δύσκολο να σβήσει. Απαιτούνται ειδικοί πυροσβεστήρες ξηράς σκόνης, καθώς το νάτριο αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα, ένα κοινό προωθητικό στους κανονικούς πυροσβεστήρες. Παρακάτω αναλύονται ορισμένες αντιδράσεις του νατρίου.

### 3.2.1 Αντίδραση νατρίου με νερό

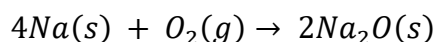
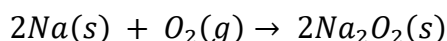
Το μέταλλο νατρίου αντιδρά βίαια με το νερό και σχηματίζει ένα άχρωμο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) και αερίου υδρογόνου (H<sub>2</sub>). Η αντίδραση είναι εξώθερμη και η θερμότητα που απελευθερώνεται προκαλεί ανάφλεξη του παραγόμενου υδρογόνου. Η αντίδραση είναι λιγότερο βίαιη από αυτή του καλίου, αλλά πιο έντονη από εκείνη του λιθίου.

Η εξίσωση της αντίδρασης είναι:



### 3.2.2 Αντίδραση νατρίου με αέρα

Το νάτριο έχει γυαλιστερή επιφάνεια όταν είναι φρεσκοκομμένο, αλλά θαμπώνει εύκολα λόγω της δράσης του αέρα και της υγρασίας. Όταν το νάτριο καίγεται στον αέρα, το αποτέλεσμα είναι το λευκό υπεροξείδιο του νατρίου, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, μαζί με ελάχιστο, περίπου 20%, οξείδιο του νατρίου, Na<sub>2</sub>O, το οποίο είναι λευκό.



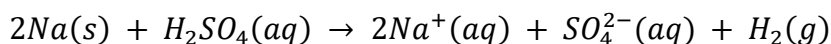
Τα οξείδια αλκαλιμετάλλων M<sub>2</sub>O (όπου M = Li, Na, K, Rb) κρυσταλλώνονται στην αντιφθοριτική δομή (φθορίτης CaF<sub>2</sub>). Σε αυτή τη δομή, οι θέσεις των ανιόντων και των κατιόντων αντιστρέφονται σε σχέση με τις θέσεις τους στο CaF<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, τα ιόντα Na συντονίζονται τετράεδρα σε 4 ιόντα O και το O κυβικά σε 8 ιόντα Na. Οι περισσότερες από αυτές τις αντιδράσεις βασίζονται στην αναγωγή ενός μορίου από νάτριο.

### 3.2.3 Αντίδραση νατρίου με τα αλογόνα - αμέταλλα

Το μέταλλο του νατρίου αντιδρά έντονα με όλα τα αλογόνα για να σχηματίσει αλογονίδια νατρίου. Αντιδρά με φθόριο (F<sub>2</sub>), χλώριο (Cl<sub>2</sub>), βρώμιο (Br<sub>2</sub>) και ιώδιο (I<sub>2</sub>) και σχηματίζονται φθοριούχο νάτριο (NaF), χλωριούχο νάτριο (NaCl), βρωμιούχο νάτριο (NaBr) και ιωδιούχο νάτριο (NaI).

### 3.2.4 Αντίδραση νατρίου με οξέα

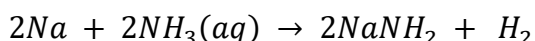
Το μέταλλο του νατρίου διαλύεται εύκολα σε αραιό θειικό οξύ και σχηματίζει διαλύματα που περιέχουν το ιόν  $\text{Na}^+$  μαζί με το αέριο υδρογόνο,  $\text{H}_2$ .



Με την συνδρομή της αντίδρασης αυτής ανακαλύφθηκε το αλάτι από τον αλχημιστή και φαρμακοποιό Johann Rudolf Glauber.

### 3.2.5 Αντίδραση με βάσεις

Το νάτριο αντιδρά με το νερό για να σχηματίσει βασικά διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου. Παρουσία άνυδρης υγρής αμμωνίας, το μέταλλο του νατρίου διαλύεται και δημιουργεί φωτεινά μπλε, σταθερά διαλύματα. Οι ιδιότητες των διαλυμάτων αυτών περιλαμβάνουν το μπλε χρώμα, την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και τη μαγνητική επιδεκτικότητα παρόμοια με τα είδη που έχουν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο ανά άτομο μετάλλου.



Το  $\text{NaH}$  σχηματίζεται από την άμεση αντίδραση υδρογόνου και υγρού νατρίου. Το καθαρό  $\text{NaH}$  είναι άχρωμο, αν και τα δείγματα εμφανίζονται συνήθως γκρι. Είναι 40% πυκνότερο από το  $\text{Na}$  ( $0,968 \text{ g/cm}^3$ ). Το  $\text{NaH}$ , όπως τα  $\text{LiH}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{RbH}$  και  $\text{CsH}$ , έχουν την κρυσταλλική δομή  $\text{NaCl}$ . Σε αυτή τη δομή, κάθε ιόν  $\text{Na}^+$  περιβάλλεται από έξι κέντρα  $\text{H}_2$  σε μια οκταεδρική γεωμετρία.

### 3.2.6 Ενώσεις νατρίου

Τα ιόντα νατρίου συνδέονται με ανιόντα για να σχηματίσουν μια πλήρη σειρά ενώσεων με ποικίλη βιομηχανική σημασία. Κάποια παραδείγματα είναι το επιτραπέζιο αλάτι ( $\text{NaCl}$ ), το ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), η μαγειρική σόδα ( $\text{NaHCO}_3$ ) και καυστική σόδα ( $\text{NaOH}$ ).

[21], [22], [23]

### 3.3 Σύγκριση ιδιοτήτων Νατρίου, Λιθίου και Μαγνησίου

Στον παρακάτω πίνακα συγκρίνονται οι ιδιότητες των χημικών στοιχείων νατρίου, λιθίου και μαγνησίου.

Πίνακας 3: Χημικές ιδιότητες νατρίου, λιθίου και μαγνησίου

| ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ                        | ΝΑΤΡΙΟ                        | ΛΙΘΙΟ                     | ΜΑΓΝΗΣΙΟ                      |
|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Ατομικός αριθμός                 | 11                            | 3                         | 12                            |
| Ατομικό βάρος                    | 22,9898                       | 6,94                      | 24,305                        |
| Σημείο τήξης                     | 97,81 °C (208 °F)             | 180,50 °C (356,90 °F)     | 650 °C (1.202 °F)             |
| Σημείο βρασμού                   | 882,9 °C (1.621 °F)           | 1.342 °C (2.448 °F)       | 1.090 °C (1.994 °F)           |
| Ειδικό βάρος                     | 0,971 (20 °C)                 | 0,534                     | 1,74                          |
| Καταστάσεις οξείδωσης            | + 1, - 1 (σπάνια)             | + 1                       | + 2                           |
| Διαμόρφωση ηλεκτρονίων           | 2-8-1 ή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ | 2-1 ή $1s^2 2s^1$         | 2-8-2 ή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ |
| Πυκνότητα                        | 0,97 g / cm <sup>3</sup>      | 0,534 g / cm <sup>3</sup> | 1,74 g / cm <sup>3</sup>      |
| Φάση σε θερμοκρασία δωματίου     | Στερεό                        | Στερεό                    | Στερεό                        |
| Αριθμός ισοτόπων                 | 21                            | 7                         | 24                            |
| Κοινά ισότοπα                    | <sup>23</sup> Na              | <sup>7</sup> Li           | <sup>24</sup> Mg              |
| Επαρκής πρόσληψη για τον άνθρωπο | 1.500 mg                      |                           |                               |
| Ιονική ακτίνα (nm)               | 0,095                         | 0,068                     | 0,062                         |
| Σθένος χρέωσης                   | 1                             | 1                         | 2                             |

|                                                       |       |       |       |
|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Δυναμικό<br>ηλεκτροδίου(V<br>έναντι SHE)              | -2,71 | -3.05 | -2,38 |
| Ογκομετρική<br>χωρητικότητα(mAh<br>cm <sup>-3</sup> ) | 1128  | 2046  | 3833  |
| Βαρυμετρική<br>χωρητικότητα<br>(mAh g <sup>-1</sup> ) | 1161  | 3862  | 2205  |

[62]-[73]

## Κεφάλαιο 4 Μπαταρίες νατρίου

### 4.1 Εισαγωγή

Τα περισσότερα αντικείμενα βελτιώνονται και στηρίζουν την λειτουργία τους στις μπαταρίες. Για αυτό οφείλουμε να αναζητήσουμε υλικά φιλικά προς το περιβάλλον, τα οποία βρίσκονται άφθονα σε αυτό, προκειμένου να δημιουργήσουμε νέα είδη μπαταριών. Ένα υλικό που μελετάται ιδιαίτερα είναι το νάτριο. Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται οι μπαταρίες νατρίου που έχουν τραβήξει την προσοχή των ερευνητών τα τελευταία χρόνια.

### 4.2 Ορισμός

Οι μπαταρίες ιόντων νατρίου, ονομάζονται επίσης μπαταρίες ιόντων Na ή NIB ή SIB, λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, με την διαφορά ότι χρησιμοποιούν ιόντα νατρίου αντί για ιόντα λιθίου. Το νάτριο είναι πολύ πιο άφθονο από το λίθιο και φθηνότερο. Αυτό καθιστά τις μπαταρίες ιόντων νατρίου μια δυνητικά πιο βιώσιμη και οικονομικά προσιτή επιλογή. [24]

### 4.3 Ιστορική αναδρομή

Οι πρώτες εργασίες για τις μπαταρίες ιόντων Na δημοσιεύτηκαν μέσα στην ίδια χρονιά, το 1976, με τις πρώτες εργασίες ιόντων λιθίου. Οι Winn et al. απέδειξαν την επιτυχημένη παρεμβολή  $\text{Na}^+$  στο  $\text{TiS}_2$ , χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο αμαλγάματος Na-Hg και υγρό ηλεκτρολύτη NaI σε ανθρακικό προπυλένιο (PC). Οι ίδιοι επέδειξαν και την επιτυχημένη παρεμβολή  $\text{Li}^+$  στο  $\text{TiS}_2$ , χρησιμοποιώντας αντιηλεκτρόδιο μετάλλου Li και  $\text{LiClO}_4$  σε υγρό ηλεκτρολύτη PC. Στην συνέχεια, ο Whittingham επέδειξε την επιτυχημένη παρεμβολή  $\text{Li}^+$  στο  $\text{TiS}_2$  σε ένα ημικύτταρο Li, χρησιμοποιώντας έναν υγρό ηλεκτρολύτη που αποτελείται από  $\text{LiClO}_4$  σε ένα μείγμα διμεθοξυαιθανίου και τετραϋδροφουρανίου. Αυτές οι μελέτες έστρεψαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας να διερευνήσει

περαιτέρω τα ενεργά υλικά που σχετίζονται με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου και ιόντων νατρίου.

Η επόμενη σημαντική εξέλιξη στις μπαταρίες νατρίου ήταν η χρήση μιας ανόδου μετάλλου Na ως αντίθετου ηλεκτροδίου σε ένα ημικύτταρο  $\text{TiS}_2$  από τους Newman και Klemann το 1980. Το ίδιο έτος, η ομάδα του καθηγητή Goodenough χρησιμοποίησε καθόδους, βασισμένες σε οξείδια υψηλής τάσης ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) ικανών για αναστρέψιμη παρεμβολή  $\text{Li}^+$ . Το γεγονός αυτό συνετέλεσε στην εύρεση των πρώτων καθόδων για ιόντα Na, δηλαδή Na με βάση οξείδια υψηλής τάσης  $\text{O}_3$ , όπως  $\text{NaCoO}_2$ , και  $\text{P}_2$ , όπως  $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_{1,96}$  από τους Delmas et al. το 1981.

Παρατηρήθηκε ότι η παρεμβολή ιόντων λιθίου ήταν ταχύτερη από τον ιόν νατρίου και τα ιόντα λιθίου είχαν υψηλότερες ενεργειακές πυκνότητες, οπότε οι ερευνητές έστρεψαν την έρευνα τους στις μπαταρίες λιθίου και τις εξέλιξαν ως την σημερινή μορφή τους. Το 1982, ο Samar Basu των Bell Telephone Laboratories περιέγραψε λεπτομερώς μια άνοδο λιθιωμένου γραφίτη ( $\text{LiC}_6$ ) / 2 M  $\text{LiAsF}_6$  σε διάταξη υγρού ηλεκτρολύτη 1,3 διοξολάνης/ καθόδου  $\text{NbSe}_3$ . Αυτή η εργασία έδειξε τον σκοπό μιας μπαταρίας ιόντων αλκαλίου τύπου «rocking-chair», όπου τα ιόντα αλκαλίων μεταφέρονται από μια μη μεταλλική άνοδο στην κάθοδο κατά την εκφόρτιση και αντίστροφα κατά τη φόρτιση. Λίγα χρόνια αργότερα, το 1990, η Sony υλοποίησε μια μπαταρία με αυτές τις προοπτικές, σαν τις σύγχρονες μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Το 1987, οι Shacklette et al. της Allied-Signal απέδειξαν την δυνατότητα υλοποίησης μιας μπαταρίας Na-ion τύπου rocking-chair, χρησιμοποιώντας ως κάθοδο  $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ , 1 M  $\text{NaPF}_6$  σε υγρό ηλεκτρολύτη διμεθοξυαιθανίου και συζευγμένες ανόδους βασισμένες σε (συν)πολυμερή βάση. Το ίδιο έτος, οι Shishikura et al. των Showa Denko and Hitachi χρησιμοποίησαν ως κάθοδο  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  //  $\text{NaPF}_6$  σε υγρούς ηλεκτρολύτες με βάση αιθέρα, ως άνοδο σύνθετες ανόδους με βάση κράμα Na-Hg, που θυμίζουν πολύ τις μπαταρίες Na τύπου rocking-chair. Έπειτα, συνεχώς εμφανίζονταν παρόμοιες έρευνες για μπαταρίες Na τύπου rocking-chair. Το 1993, οι Doeff et al. ανακάλυψε μια μπαταρία Na τύπου rocking-chair χρησιμοποιούσε έναν πολυμερή ηλεκτρολύτη, κάθοδο  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  και μια άνοδο ανθρακικού οπτάνθρακα, η οποία απαιτούσε υψηλή θερμοκρασία για να λειτουργήσει, συγκεκριμένα απαιτούσε 100 °C. Οι ίδιοι έδειξαν και ένα συμμετρικό  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ως ηλεκτρολύτη πολυμερούς, το οποίο απαιτούσε και αυτό υψηλές θερμοκρασίες (85 °C). Το 2000, οι Stevens και Dahn ανέφεραν ότι ο σκληρός άνθρακας αν

χρησιμοποιηθεί ως άνοδο Na-ion, οδηγεί σε αναστρέψιμες χωρητικότητες  $300 \text{ mA hg}^{-1}$ , όπως αυτές που παρατηρούνται για αποθήκευση Li σε γραφίτη. Το 2002, οι Barker et al. δημιούργησαν την πρώτη βιώσιμη μπαταρία ιόντων νατρίου τύπου rocking-chair, χρησιμοποιώντας μια σκληρή άνοδο άνθρακα, 1 M NaClO<sub>4</sub> σε EC (ανθρακικό αιθυλένιο): DMC (ανθρακικός διμεθυλεστέρας) υγρός ηλεκτρολύτης και κάθοδος NaVPO<sub>4</sub>F. Αυτή η πρώτη βιώσιμη μπαταρία ιόντων νατρίου οδήγησε στο προφίλ πλήρους κυψέλης με υψηλή μέση τάση εκφόρτισης 3.7 V και σε μια αξιοπρεπή χωρητικότητα ειδικής καθόδου περίπου  $82 \text{ mA hg}^{-1}$ .

Γενικά, στην δεκαετία του 2000 υπήρξαν λίγες βιβλιογραφίες για μπαταρίες ιόντου νατρίου, με τις περισσότερες να εστιάζουν στα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά αποθήκευσης νέων καθοδικών υλικών με βάση το Na για χρήση σε κύτταρα ιόντων λιθίου, όπως το NaVO<sub>x</sub>, Na<sub>0.4</sub>MnO<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F, Na<sub>0.66</sub>MnO<sub>2.13</sub> και Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F. Το zeitgeist, υλικά ηλεκτροδίων με βάση το νάτριο, μπορεί να προσφέρει νέες λύσεις για την καθιερωμένη τεχνολογία Li-ion. Η Valence Technology το αποδεικνύει δημιουργώντας μπαταρίες «υβριδικού ιόντος» νατρίου/λιθίου, χρησιμοποιώντας καθόδους με βάση το Na, ανόδους Li-ion και ηλεκτρολύτες είτε ιόντων λιθίου είτε μικτών ηλεκτρολυτών ιόντων Na/Li-ion.

Η ακαδημαϊκή βιβλιογραφία για την απόδοση αποθήκευσης νατρίου των νέων υλικών ηλεκτροδίων ήταν ελάχιστες. Εκτός από τις προαναφερθήσαντες, άλλες έρευνες εστίασαν στα χαρακτηριστικά αποθήκευσης νατρίου των φωσφορικών αλάτων όπως το NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, το NaV<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>, ή σε οξείδια όπως P<sub>2</sub>-Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>, α-NaFeO<sub>2</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Περίπου το 2010, άρχισαν οι έρευνες για νέα υλικά ηλεκτροδίων που προορίζονταν αποκλειστικά για μπαταρίες ιόντων Na-ion. Όλες οι έρευνες οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα υλικά ηλεκτροδίων Na-ion έχουν πράγματι τη δυνατότητα να οδηγήσουν σε μπαταρίες υψηλής τάσης και υψηλής πυκνότητας ενέργειας.

[24], [25], [26]

## 4.4 Εφαρμογές

Υπάρχουν πολλές τεχνολογίες με τις οποίες μπορούμε να επεξεργαστούμε ορισμένα άφθονα υλικά και να δημιουργήσουμε μπαταρίες με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Μερικές από αυτές απαιτούν τεράστια κεφάλαια για τον εξοπλισμό και για

τον τρόπο κατασκευής. Ένα κίνητρο για την στροφή σε αυτές τις μεθόδους είναι η δημιουργία μπαταριών σημαντικά υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητας από τις τρέχουσες μπαταρίες ιόντων λιθίου. Οι βιώσιμες τεχνολογίες μπαταριών είναι αυτές των μπαταριών ιόντων Na και των μπαταριών ιόντων K (καλίου).

Όπως το λίθιο, το νάτριο και το κάλιο είναι αλκαλικά μέταλλα που βρίσκονται στην Ομάδα 1 του περιοδικού πίνακα. Το λίθιο και το νάτριο βρίσκονται ακριβώς το ένα κάτω από το άλλο στην πρώτη στήλη του περιοδικού πίνακα, γεγονός που σημαίνει ότι έχουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Εάν η ενεργειακή πυκνότητα και άλλες μετρήσεις απόδοσης των μπαταριών ιόντων Na- $\text{ion}$ /K-ιόντων είναι παρόμοιες με αυτές των μπαταριών Li- $\text{ion}$ , οι κατασκευαστές θα στρεφόντουσαν σε αυτές τις μπαταρίες, αφού θα κατέληγαν σε μικρότερο τελικό κόστος, ιδίως αν απέφευγαν σπάνια στοιχεία, όπως το Co. Η γνώση μας για τα ιόντα καλίου βρίσκεται ακόμη σε αρχικά στάδια σε αντίθεση με τις έρευνες μας για τις μπαταρίες ιόντων νατρίου που έχουν κάνει τεράστια άλματα τα τελευταία χρόνια.[1], [3]

Οι μπαταρίες νατρίου είναι ακόμα σε αρχικό στάδιο έρευνας και παραγωγής. Προσφέρουν παρόμοιες ιδιότητες με τις μπαταρίες λιθίου. Διακρίνονται από πολλές δυνατότητες, γεγονός που αντικατοπτρίζεται στις επενδύσεις των βιομηχανιών για την έρευνα τους. Ο στόχος είναι να αντικατασταθούν οι μπαταρίες λιθίου με μπαταρίες νατρίου, οι οποίες είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον. Μόνο ελάχιστες εταιρίες παγκοσμίως έχουν ξεκινήσει τις εργαστηριακές δοκιμές και επιδιώκουν την δημιουργία αξιόπιστων μπαταριών νατρίου, κατάλληλες για τις ηλεκτρικές συσκευές, δίνοντας έμφαση τα ηλεκτρικά αμάξια και ποδήλατα. Η χρήση ακατέργαστων στοιχείων που προέρχονται από το περιβάλλον ή από φθηνές και άφθονες πηγές, καθιστά την τεχνολογία των συγκεκριμένων μπαταριών ιδιαίτερα ελκυστική, ιδίως σε εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας εκτός δικτύου, στον φωτισμό και σε μπαταρίες ανάφλεξης, όπου δηλαδή το βάρος της μπαταρίας δεν επηρεάζει την λειτουργία της εκάστοτε συσκευής. [25]

## 4.5 Η κατάσταση στην αγορά

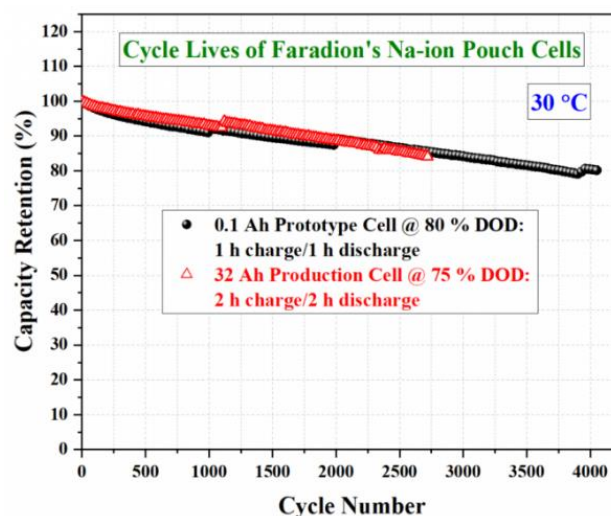
Η βιομηχανική έρευνα και ανάπτυξη των NIB πραγματοποιείται κυρίως στην ΕΕ, την Κίνα, την Ιαπωνία και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Από το 2010, οι NIB έχουν μελετηθεί ευρέως από ακαδημαϊκούς και βιομηχανίες παγκοσμίως. Επί του παρόντος, πολλές επιχειρήσεις έχουν αρχίσει να υλοποιούν μερικές μπαταρίες νατρίου με σκοπό την εισαγωγή τους στο εμπόριο. Οι κυριότερες είναι οι Faradion Ltd. στο Ηνωμένο Βασίλειο, NAIADES project group & Tiamat στη Γαλλία, Natron Energy στις Ηνωμένες Πολιτείες, ιαπωνική Kishida, Toyota, Panasonic και Mitsubishi Chemical, η κινεζική HiNa Battery Technologies Co., Ltd., Natrium Energy Co., Ltd., και Star Sodium. Κάθε εταιρία χρησιμοποιεί διαφορετικά υλικά καθόδου, όπως τριμερή υλικά Cu—Fe—Mn και Ni—Fe—Mn, πολυανιονικές ενώσεις, όπως φθοροφωσφορικό νάτριο βανάδιο, και Prussian blue (white). Ως υλικό ανόδου χρησιμοποιούν άμορφο άνθρακα. [24]

### 4.5.1 Ευρωπαϊκές εταιρίες

#### Faradion

Η Faradion Ltd, ιδρύθηκε το 2011 στο Sheffield από τους Dr Jerry Barker, Dr Chris Wright και Ashwin Kumaraswamy, ήταν μια από τις πρώτες εταιρείες που πραγματοποίησαν τη βιομηχανική εξερεύνηση της NIB. Στόχος της είναι η δημιουργία μιας μπαταρίας νατρίου πιο οικονομικής έως και 30% από τις μπαταρίες λιθίου, ασφαλής και με εξαιρετικές αποδόσεις. Τα χαρακτηριστικά των μπαταριών νατρίου της εταιρίας Faradion είναι τα παρακάτω. Η τάση κυμαίνεται από μηδέν έως 4,3 Volt. Δημιουργούνται ασφαλέστερες κυψέλες λόγω της ανακύκλωσης και αποθήκευσης σε μηδενικά Volt. Οι κυψέλες που φτιάχνονται παρέχουν μεγαλύτερες βαρυμετρικές και ογκομετρικές πυκνότητες από τις μπαταρίες μολύβδου-οξέος. Συγκεκριμένα, έχουν ειδική ονομαστική ενέργεια, η οποία υπολογίζεται στα 4,2 V, έως και 160 Wh/kg σε 32 Ah pouch cells, ενώ στόχος είναι να έχει ειδική ενέργεια άνω των 190 Wh/kg, γεγονός που έχει επιτευχθεί σε πειραματικό στάδιο. Επιπλέον, τα κύτταρα ιόντων νατρίου ανακυκλώνονται υπό τις κατάλληλες συνθήκες και φορτίζονται γρήγορα κάτω από 20 λεπτά. Μπορεί να εκφορτιστεί με ασφάλεια στα 0 V και σε αρνητικές τιμές τάσης σε αντίθεση με τα κύτταρα ιόντων λιθίου που δεν μπορούν. Η φόρτιση είναι ασφαλέστερη, διότι οι ηλεκτρολύτες

είναι πιο σταθεροί και δεν παρουσιάζουν ενδείξεις ανάφλεξης. Για παράδειγμα, ο ηλεκτρολύτης  $\text{NaPF}_6$  σε PC, σε συνδυασμό με μια σκληρή άνοδο άνθρακα, απελευθεώνει ενέργεια σε θερμοκρασία  $90^\circ\text{C}$  πάνω από αυτή του ηλεκτρολύτη ιόντων λιθίου,  $\text{LiPF}_6$  σε EC-DMC με άνοδο γραφίτη. Η διάρκεια ζωής του κύκλου κυμαίνεται σε χιλιάδες κύκλους, ανάλογα με το βάθος εκφόρτισης (DOD) και τις συνθήκες φόρτισης/εκφόρτισης. Αναλυτικότερα, τα κύτταρα με ενέργεια  $160\text{ Wh/kg}$  δίνουν 4.000 κύκλους έως 80% διατήρηση χωρητικότητας, τα κύτταρα 32 Ah δίνουν 2.300 με 3.000 κύκλους στο 78 % DOD και τα κύτταρα με ενέργεια  $140\text{ Wh/kg}$  32 Ah δίνουν 2.700 κύκλους σε 75 % DOD και διατήρηση χωρητικότητας πάνω από 84 %, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα. Η ενεργειακή απόδοση των μπαταριών είναι 92% σε χρόνο εκφόρτισης 5 ωρών, ενώ μια μπαταρία μολύβδου-οξέος έχει ενεργειακή απόδοση 70%. Δηλαδή για την ίδια εισροή ενέργειας, τα ιόντα νατρίου παρέχουν 22% περισσότερη ενέργεια από μια μπαταρία μολύβδου-οξέος. Τέλος, η θερμοκρασία κυμαίνεται από  $-20^\circ\text{C}$  έως  $+60^\circ\text{C}$  και δείχνει εξαιρετική απόδοση και διατήρηση χωρητικότητας.



Εικόνα 13: Κύκλοι ζωής των μπαταριών ιόντων νατρίου της Faradion

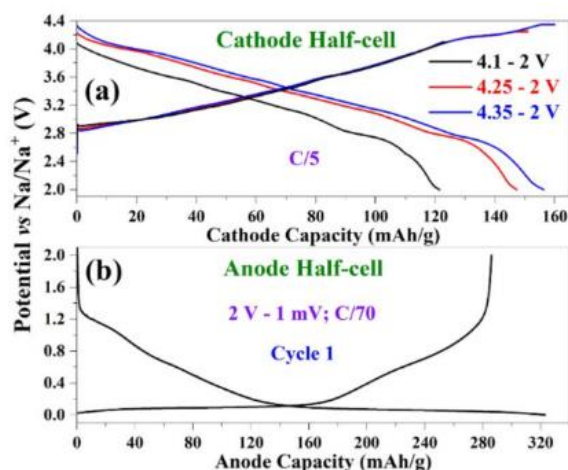
Οι εφαρμογές που εστιάζει η εταιρία είναι σε οικιακή και βιομηχανική χρήση, εφεδρικά τροφοδοτικά για τηλεπικοινωνίες, αποθήκευση ηλιακής ενέργειας και στην ασφαλή μεταφορά των μπαταριών ακόμα και σε δύσκολες συνθήκες, όπως σε ελικόπτερα ή σε πλοία. Επιπρόσθετα, εστιάζουν στην αντικατάσταση των μπαταριών μολύβδου-οξέος στα ηλεκτρικά μέσα μεταφοράς, για παράδειγμα ηλεκτρονικά σκούτερ ή ποδήλατα. Έχει

παρουσιάσει το πρώτο όχημα με μπαταρία ιόντων νατρίου, ένα ηλεκτρονικό ποδήλατο σε συνεργασία με την Williams Advanced Engineering και το Πανεπιστήμιο της Οξφόρδης.



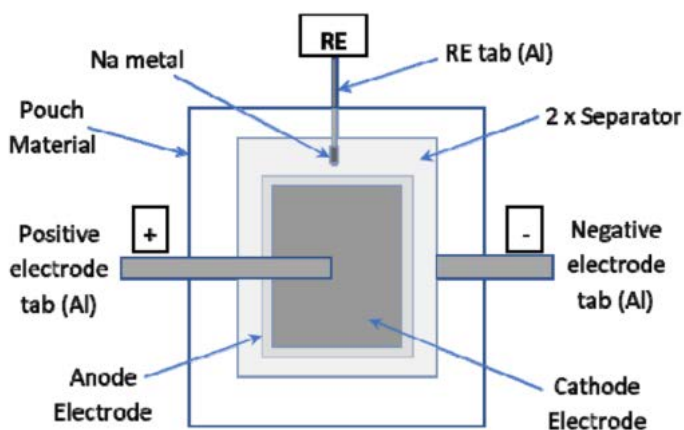
Εικόνα 14: Το ηλεκτρονικό ποδήλατο της Faradion

Από την αρχή της δημιουργίας της πειραματίστηκε με αρκετά θετικά και αρνητικά ενεργά υλικά, καταλήγοντας σε πληθώρα πληροφοριών και δημιουργώντας νέες συνθήκες. Πλέον, έχει κατοχυρώσει πολλές πατέντες και συνεχίζει να τις βελτιώνει συνεχώς. Ως θετικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται το οξείδιο τύπου  $O_3$  με στρώματα με βάση  $Ni$ ,  $Mn$  και  $Ti$ , το οποίο μπορεί να εμποτιστεί με μια ορισμένη ποσότητα  $Mg$  για τη σταθεροποίηση της δομής. Ως αρνητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ο σκληρός άνθρακας, καθιστώντας τη μέση τάση λειτουργίας της μπαταρίας  $3,2\text{ V}$  και τη ενεργειακή πυκνότητα στα  $140\text{ Wh kg}^{-1}$  ή σε μεγαλύτερες τιμές. Ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποιείται ένα δικό τους μείγμα, που βασίζεται σε άλατα, όπως το  $NaPF_6$ , και σε διαλύτες ανθρακικού εστέρα, όπως  $EC$ ,  $DEC$ ,  $DMC$ ,  $EMC$  και  $PC$ . Η αναλογία των διαλυτών προσαρμόζεται ανάλογα με τις απαιτήσεις ιοντικής αγωγιμότητας. Ως ενεργό υλικό καθόδου χρησιμοποιούνται νικελικά άλατα. Το υλικό αυτό αποδίδει πάνω από  $121\text{ mAh/g}$  όταν ανακυκλώνεται μεταξύ  $4,1$  και  $2\text{ V}$ ,  $147\text{ mAh/g}$  όταν ανακυκλώνεται μεταξύ  $4,25$  και  $2\text{ V}$  και  $156\text{ mAh/g}$  όταν ανακυκλώνεται μεταξύ  $4,35$  και  $2\text{ V}$  σε ταχύτητα  $^{\circ}C/5$  σε ημικύτταρο νατρίου.



Εικόνα 15: Οι αποδόσεις ενός ημικυττάρου της Faradion

Προκειμένου να αξιολογηθεί μια πλήρης κυψέλη, η Faradion έχει δημιουργήσει ένα πρότυπο τριών ηλεκτροδίων. Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων χρησιμοποιεί δύο στρώματα διαχωριστών με κάποια προεξοχή, όπου ένα κομμάτι μετάλλου νατρίου μπορεί να τοποθετηθεί για να σχηματίσει το ηλεκτρόδιο. Με δοκιμές αποδείχτηκε ότι ο σχεδιασμός αυτός είναι σταθερός για εκατοντάδες κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται το σύστημα αυτό.



Εικόνα 16: Το πρότυπο τριών ηλεκτροδίων της Faradion

Η διάρκεια ζωής του κύκλου μπορεί να φτάσει τους 1000 κύκλους με διατήρηση χωρητικότητας 80%. Η Faradion έχει σημειώσει μεγάλη πρόοδο. Μερικά επιτεύγματα της

είναι οι μαλακές στοιβαγμένες μπαταρίες 10 Ah και η συναρμολόγηση μιας μπαταρίας για ένα ηλεκτρικό ποδήλατο στο 34 International Battery Seminar & Exhibit. Συνεχίζει εντατικά τις έρευνες και δοκιμές και για τις μπαταρίες νατρίου αλλά και για τις μπαταρίες μολύβδου. Με σύμβουλο τις έρευνες και την ακαδημαϊκή βιβλιογραφία όρισε κάποιες προϋποθέσεις για την υλοποίηση των μπαταριών ιόντων νατρίου για εφαρμογές υψηλής ενεργειακής πυκνότητας. Χρησιμοποιεί στοιχεία, τα οποία είναι άφθονα στη γη, στην κάθοδο, την άνοδο και τους ηλεκτρολύτες. Προτιμούν την χρήση Ni και για ηλεκτρόδια υλικά με βάση Fe και Mn. Εστιάζει στην σταθερότητα του αέρα του περιβάλλοντος καθόδων και ανόδων, ώστε να βοηθά την επεξεργασία και να μειώνει το κόστος κατασκευής. Διασφαλίζει υψηλή απόδοση Round-Trip-Energy-Efficiency (RTEE). Οι κάθοδοι πρέπει να παρουσιάζουν υψηλές πυκνότητες βρύσης, οπότε προτιμούν υλικά με βάση το οξειδίο, αν και εξετάζουν υλικά με βάση πολυανιόντα, υπό την προϋπόθεση ότι το ανιόν σε αυτά τα υλικά δεν ήταν πολύ ογκώδες. Ως άνοδο, προτιμούν τον σκληρό άνθρακα, ο οποίος έχει χαμηλή τάση και υψηλή χωρητικότητα. Έχουν εξετάσει και άλλους τύπους ανόδων απλά έχουν αρκετούς περιορισμούς. Ως ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιούν μη υδατικούς υγρούς ηλεκτρολύτες ή διαλύτες με υψηλή θερμική σταθερότητα και υψηλά σημεία ανάφλεξης, λόγω ασφάλειας. Ως διαχωριστή, χρησιμοποιούν πολυολεφινικούς διαχωριστές, οι οποίοι είναι εμπορικά ευρέως γνωστοί.

[26], [27], [28], [74]

### **Tiamat**

Η Tiamat ιδρύθηκε το 2017 από το γαλλικό δίκτυο ηλεκτροχημικής αποθήκευσης RS2E, επιταχύνοντας την παραγωγή κυψελών ιόντων νατρίου υψηλής ισχύος χρησιμοποιώντας χημεία πολυανιονικής καθόδου,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$  με υψηλή τάση. Η τάση του υλικού φτάνει τα 3,7 V. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής ηλεκτρονικής αγωγιμότητας των φωσφορικών αλάτων, η νανοδιαστασιολόγηση και η επίστρωση άνθρακα είναι απαραίτητα για αυτά τα υλικά καθόδου, ώστε η πυκνότητα συσκευασίας των υλικών να είναι χαμηλή. Η ενεργειακή πυκνότητα των κυττάρων του Tiamat είναι σχετικά χαμηλή (περίπου  $90 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) και εστιάζει στην εφαρμογή υψηλής ισχύος με αρκετά πλεονεκτήματα. Η ζωή του κυτταρικού τους κύκλου θα μπορούσε να φτάσει τους 5000 κύκλους με 80% διατήρηση χωρητικότητας. Η πυκνότητα ισχύος κυμαίνεται από 2 μέχρι 5

kW/kg και η φόρτιση διαρκεί 5 λεπτά. Μία εφαρμογή της είναι ένα ηλεκτρονικό σκούτερ με 18650 κυψελών. [29], [30]

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές δοκιμές σχετικά με την ποιότητα των μπαταριών της εταιρίας. Σε μία από αυτές δοκιμάστηκαν τα πρωτότυπα κύτταρα Na-ion Tiamat σε κυλινδρική μορφή κυψέλης 18650, Μοντέλο NVPF-18650-PP7.1, έκδοση 2020. Η κυψέλη αποτελείται από κάθοδο NVPF και άνοδο HC με ονομαστική τάση 3,7 V. Η ειδική χωρητικότητα της καθόδου είναι 128 mAh/g, ενώ της ανόδου 350 mAh/g μέσω ημι-κυψελών. Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από μίγμα διαλυτών 1 mol/L NaPF<sub>6</sub> σε 1:1:2 (wt%) μίγμα διαλυτών ανθρακικού αιθυλενίου (EC)/ανθρακικού προπυλενίου (PC)/ανθρακικού μεθυλεστέρα (EMC), χωρίς πρόσθετα ηλεκτρολυτών. Το κύτταρο αυτό δοκιμάστηκε σε διάφορες συνθήκες προκειμένου να ελεγχθούν οι αντοχές του και οι δυνατότητές του. Αρχικά, δεν παρατηρήθηκε θερμική διαφυγή ή πυρκαγιά ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, σε υπερφόρτιση ή σε βραχυκύκλωμα. Παρουσίασε εξαιρετική ισχύ, συγκεκριμένα εκφόρτιση έως 20 C και φόρτιση 10 C σε επίπεδο κυψέλης, όπως και ισχύ αιχμής με την κυψέλη να εμφανίζει μέγιστη πυκνότητα ισχύος περίπου 4,4 kW/kg σε 80% SOC. Τέλος, η διάρκεια ζωής του βελτιώθηκε από τους 3.200 κύκλους στους 5.000. Ωστόσο, υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης ιδίως στην ειδική ενεργειακή πυκνότητα, η οποία είναι μέτρια με τιμή 68 Wh/kg. Για αυτό τον λόγο, η Tiamat συνεχίζει συνεχώς τις μελέτες και βελτιώνει τον σχεδιασμό της κυψέλης.

[31], [75]

### **Altris**

Η Altris είναι μια σουηδική εταιρεία υλικών καθόδου NIB που ξεκίνησε από μια ομάδα από το Πανεπιστήμιο της Uppsala. Οι μπαταρίες που παράγει είναι βιώσιμες και ανακυκλώνονται, καθώς αποτελούνται από αλάτι, ξύλο, σίδηρο και αέρα. Έχει αναπτύξει μια μέθοδο για την παραγωγή Prussian White (Na<sub>x</sub>Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>] με  $x > 1,9$ ) σε μορφή που είναι κατάλληλη για χρήση ως υλικό καθόδου σε NIB. Με την χρήση σιδήρου ως πηγή ηλεκτρονίων και με την πλήρη πλήρωση του υλικού με νάτριο, παρέχεται θεωρητική χωρητικότητα 170 mAh/g και μέση τάση εξόδου 3,2 V έναντι νατρίου. Η χαμηλή θερμοκρασία και πίεση σε πλήρως ανθρακωμένη μορφή προσφέρουν τις κατάλληλες αποδόσεις. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ο NaBOB, ο οποίος είναι ηλεκτρολύτης

χαμηλού κόστους, χωρίς φθόριο και επιβραδυντικό φλόγας με ιοντική αγωγιμότητα  $5 \text{ mS cm}^{-1}$ .

Η Altris συνεργάζεται με πολλές εταιρίες προκειμένου να αναπτύξει τις κατάλληλες μπαταρίες νατρίου. Στοχεύει στην δημιουργία ιδανικών μπαταριών νατρίου για μικρές συσκευές, λεωφορεία και αυτοκίνητα. Μία από τις συνεργασίες που έχει είναι με την εταιρία Clarios, με την οποία έχουν ως στόχο την ανάπτυξη μπαταριών ιόντων νατρίου χαμηλής τάσης για την αυτοκινητοβιομηχανία. Οι μπαταρίες χαμηλής τάσης είναι απαραίτητες, διότι ορισμένες λειτουργίες, όπως ο αυτοματισμός, και το λογισμικό βασίζονται σε αυτές. Ένα άλλο σημαντικό επίτευγμα της εταιρείας είναι η μπαταρία  $160 \text{ Wh/kg}$  με Prussian White με χωρητικότητα  $160 \text{ mAh/g}$  ως κάθοδο, ένα υλικό που παρουσιάζει την υψηλότερη χωρητικότητα και αποτελείται από άφθονες πρώτες ύλες.

[24], [32], [76]

#### 4.5.2 Εταιρίες στις ΗΠΑ

Η Aquion Energy είχε εστιάσει τις έρευνες της κυρίως στην μπαταρία θαλασσινού νερού. Ως κάθοδο χρησιμοποίησε οξείδιο του μαγγανίου, που βασίζεται σε αντιδράσεις παρεμβολής. Ως άνοδο, φωσφορικό τιτάνιο ( $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ) και ως ηλεκτρολύτη  $\text{NaClO}_4$ . Έπειτα, η εταιρία πτώχευσε και εξαγοράστηκε από κινεζικές επιχειρήσεις.

Τα δύο δημοφιλή υλικά καθόδου είναι τα οξείδια με στρώματα και το Prussian blue. Η Natron Energy χρησιμοποιεί το Prussian blue ως υλικό καθόδου, μια άλλη Prussian blue μορφή ως αρνητικό ηλεκτρόδιο και έναν υδατικό ηλεκτρολύτη. Με αυτά τα υλικά προσφέρει υψηλότερη πυκνότητα ισχύος, ταχύτερη επαναφόρτιση και σημαντικά μεγαλύτερο κύκλο ζωής προϊόντος, πάνω από 10.000.

#### 4.5.3 Κινέζικες εταιρίες

Οι κινεζικές εταιρείες NIB είναι ένα βήμα μπροστά και πραγματοποιούν πιλοτική παραγωγή. Κορυφαίες εταιρείες είναι η HiNa Battery Technologies, η NaTrium Energy και

η Contemporary Amperex Technology Co., Ltd. (CATL), οι οποίες έχουν βρει την κατάλληλη τεχνολογία μπαταριών νατρίου και λιθίου για ηλεκτρικά οχήματα (EV).

Η NaTrium Energy ιδρύθηκε το 2018 στην επαρχία Zhejiang της Κίνας. Η τεχνολογία NIB της εταιρείας προέρχεται από την ερευνητική ομάδα του Ma του Πανεπιστημίου Shanghai Jiaotong. Η χημεία των μπαταριών χρησιμοποιεί στρωματοποιημένο οξείδιο με βάση το νικέλιο-σίδηρο-μαγγάνιο ( $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) με πρόδρομες ουσίες συν-καθίζησης ως κάθοδο και τον εμπορικό σκληρό άνθρακα ως αρνητικό υλικό. Μέσω της πιλοτικής ανάπτυξης θετικού ηλεκτροδίου και της βελτιστοποίησης του σχεδιασμού ηλεκτρολυτών, η ενεργειακή πυκνότητα του κυττάρου ιόντων νατρίου του NaTrium φτάνει τα 100–120 Wh kg<sup>-1</sup> και η διατήρηση της χωρητικότητας είναι 92% μετά από 1000 κύκλους. Παρουσιάστηκε και ένα ηλεκτρικό ποδήλατο, ένα μίνι ηλεκτρικό αυτοκίνητο και ένα οικιακό σύστημα αποθήκευσης ενέργειας. Το μειονέκτημα τους είναι ότι τα οξείδια με βάση το Ni είναι ευαίσθητα στην υγρασία του αέρα, όπως συμβαίνει και στις μπαταρίες λιθίου. Μεταξύ 2014 και 2015, η ομάδα του ομίλου του Hu στο Ινστιτούτο Φυσικής, ανέπτυξε υλικό καθόδου με βάση οξείδιο χαλκού-σιδήρου-μαγγανίου (Na-Cu-Fe-οξείδιο Mn), το οποίο δεν περιέχει πολύτιμα μέταλλα και είναι σταθερό στον αέρα. Οι μπαταρίες του HiNa περιέχουν την παραπάνω στρωματοποιημένη κάθοδο οξειδίου Na-Cu-Fe-Mn, μια πυρολυμένη άνοδο ανθρακίτη και NaPF<sub>6</sub> σε ανθρακικά ως ηλεκτρολύτη. Η HiNa έχει τώρα δημιουργήσει ένα εργοστάσιο υλικών για την παραγωγή του υλικού καθόδου και ανόδου και ένα άλλο εργοστάσιο για την κατασκευή των NIB το 2018.

### **HiNa Battery Technologies**

Η HiNa Battery Technologies εστιάζει στην δημιουργία καινοτόμων μπαταριών νατρίου. Αποτελείται από μια ομάδα έρευνας με επικεφαλής τον ακαδημαϊκό Chen Liquan, ακαδημαϊκό της Κινεζικής Ακαδημίας Μηχανικής, και τον ερευνητή Hu Yongsheng του Ινστιτούτου Φυσικής της Κινεζικής Ακαδημίας Επιστημών. Οι έρευνες ξεκίνησαν από το 2011 και μέχρι σήμερα βελτιώνονται συνεχώς. Το σημαντικότερο επίτευγμα είναι μια μπαταρία νατρίου με ενεργειακή πυκνότητα 145 Wh/kg. Η μπαταρία αυτή μπορεί να έχει εφαρμογή παντού από ηλεκτρικά οχήματα μέχρι και μικροσυσκευές για το σπίτι.

Τον Μάρτιο του 2019, η HiNa Battery Technologies κυκλοφόρησε το πρώτο παγκόσμιο σύστημα αποθήκευσης ενέργειας NIB (ESS) (30 kW (100 kWh)) για εφαρμογές δικτύου για το Ερευνητικό Κέντρο Φυσικής Δέλτα του ποταμού Yangtze στην πόλη Liyang.

Ο παγκόσμιος γίγαντας EV LIB, CATL κυκλοφόρησε την πρώτη γενιά NIB μαζί με τη λύση του πακέτου μπαταριών AB - η οποία είναι σε θέση να ενσωματώσει κύτταρα ιόντων νατρίου και κύτταρα ιόντων λιθίου σε ένα πακέτο στα μέσα του 2021. [27]

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι το Prussian White ( $\text{NaMFe}(\text{CN})_6$ ) ως κάθοδο και σκληρό αρνητικό ηλεκτρόδιο ως άνοδο. Ο συνδυασμός απέδωσε ενεργειακή πυκνότητα ίση με 81,72 Wh/kg. Κυρίως προτιμά την χρήση σύνθετων υλικών για την κάθοδο και μαλακά υλικά άνθρακα για την άνοδο, διότι έχουν χαμηλό κόστος, καλή απόδοση και ασφάλεια. Οι μπαταρίες που παράγονται είναι οι NaCP08/80/138, NaCR26650 και NaCR32138, τα χαρακτηριστικά των οποίων φαίνονται παρακάτω.



NaCP0880138



NaCR32138



NaCR26650

Εικόνα 17: Οι μπαταρίες της HiNa Battery Technologies

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά των μπαταριών NaCR26700-ME35, NaCR32140-ME12, NaCP50160118-ME80 και NaCP73174207-ME240



| 型号/Model                              | NaCR26700-ME35                                               | NaCR32140-ME12                                                                         | NaCP50160118-ME80                                                                                              | NaCP73174207-ME240                                                         |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 额定容量<br>Rated Capacity                | 3.5Ah                                                        | 12Ah                                                                                   | 80Ah                                                                                                           | 240Ah                                                                      |
| 能量密度<br>Energy Density                | 125Wh/kg                                                     | 140Wh/kg                                                                               | 145Wh/kg                                                                                                       | 155Wh/kg                                                                   |
| 平均电压<br>Average Voltage               | 3.1V                                                         | 3.1V                                                                                   | 3.1V                                                                                                           | 3.1V                                                                       |
| 循环寿命<br>Cycle Life                    | 2000~3000cls                                                 | 2000~3000cls                                                                           | 2000-3000cls                                                                                                   | 2000~6000cls                                                               |
| 工作温度<br>Operating Temperature         | -40°C~55°C                                                   | -40°C~55°C                                                                             | -40°C~55°C                                                                                                     | -40°C~55°C                                                                 |
| 存储温度<br>Storage Temperature           | -30°C~60°C                                                   | -30°C~60°C                                                                             | -30°C~60°C                                                                                                     | -30°C~60°C                                                                 |
| 倍率性能<br>Rate Performance              | 95%@2C                                                       | 97%@3C                                                                                 | 95%@2C                                                                                                         | 95%@2C                                                                     |
| 低温性能<br>Low-Temperature<br>Perfprance | 75%@-40°C                                                    | 80%@-40°C                                                                              | 75%@-40°C                                                                                                      | 75%@-40°C                                                                  |
| 安全性能<br>Safety Performance            | GB38031-2020, GB/T 36276-2018                                |                                                                                        |                                                                                                                |                                                                            |
| 应用场景<br>Application                   | 二轮车<br>便携式家能<br>Electric Bicycle<br>Portable Residential Ess | 两轮车、三轮车、<br>便携式家储<br>Electric Bicycle<br>Electric Tricycle<br>Portable Residential ESS | 乘用车、场地车、<br>通讯基站、家庭储能<br>Passenger Vehicle<br>Special Vehicle<br>Communication Base Station<br>Residential ESS | 工程机械、工商业储能、<br>电力储能<br>Construction Machinery<br>Industrial&Commercial ESS |

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την άνοδο και την κάθοδο φαίνονται παρακάτω.

Πίνακας 5: Υλικά που χρησιμοποιεί η HiNa Battery Technologies



| 品类/Type                              |         | 正极材料<br>Cathode Material |         |         | 负极材料<br>Anode Material |         |         |     |
|--------------------------------------|---------|--------------------------|---------|---------|------------------------|---------|---------|-----|
| 型号/Model                             |         | CFM003S                  | CFM012R | CFM104R | HNA002P                | HNA-102 | HNA-104 |     |
| 项目/Item                              | 单位/Unit | 典型值 / Typical value      |         |         | 典型值 / Typical value    |         |         |     |
|                                      | D10     | 5.32                     | 5.1     | 4.89    | 1.8                    | 1.63    | 1.7     |     |
| 粒度<br>Particle Size                  | D50     | um                       | 11.15   | 11.2    | 8.84                   | 4.4     | 5.67    | 5.0 |
|                                      | D90     |                          | 20.27   | 21.7    | 15.6                   | 7.8     | 11.06   | 8.7 |
| 振实密度<br>Tap Density                  | g/cm³   | 1.87                     | 2.15    | 2.12    | 0.78                   | 0.77    | 0.69    |     |
| 压实密度<br>Compacted Density            | g/cm³   | 3.1                      | 3.3     | 3.3     | 1.05                   | 0.98    | 0.95    |     |
| 水分<br>Moisture                       | ppm     | 230                      | 160     | 72.3    | 550                    | 270     | 1560    |     |
| 比表面积<br>Surface Area                 | m²/g    | 0.39                     | 0.32    | 0.31    | 5.7                    | 7.24    | 8.9     |     |
| 放电比容量<br>Discharge Specific Capacity | mAh/g   | 112                      | 131     | 141     | 277                    | 301     | 362     |     |
| 首次放电效率<br>First Discharge Efficiency | %       | 94.16                    | 91.8    | 92.4    | 86.2                   | 87.59   | 87.6    |     |

[77]

#### 4.5.4 Ιαπωνικές εταιρίες

Μεταξύ του 2000 και του 2010, μερικές ιαπωνικές εταιρείες είχαν εργαστεί στα κύρια χαρακτηριστικά των NIB σε κλίμακα R&D. Η Kishida ανέπτυξε το άλας ηλεκτρολυτών για τα NIB και η Toyota ανέπτυξε υλικά καθόδου από στρώματα οξειδίων μετάλλων. Η Sumitomo Chemicals ανέπτυξε υλικά καθόδου από στρωματοποιημένα οξείδια με βάση Fe ή Ni και η Panasonic ανέπτυξε υλικά ανόδου για NIB.

[24]

## 4.6 Κόστος

Το 2018 πραγματοποιήθηκε μια έρευνα για το κόστος των μπαταριών ιόντων νατρίου σύμφωνα με το μοντέλο Battery Performance and Cost (BatPaC). Οι μπαταρίες ιόντων νατρίου είναι μια εναλλακτική λύση για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, διότι κατασκευάζονται από πρώτες ύλες που είναι λιγότερο ακριβές, πιο άφθονες και λιγότερο τοξικές. Το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών νατρίου τις καθιστά αρκετά πιο φθηνές. Η συγκεκριμένη έρευνα βασίστηκε σε τιμή 0,50\$/kg για  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και 6,5 \$/kg για  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Για την αξιολόγηση του κόστους των μπαταριών ιόντων νατρίου σε σχέση με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου θεωρήθηκε ότι αντί για λίθιο χρησιμοποιείται νάτριο και για τον συλλέκτη ρεύματος ανόδου χρησιμοποιείται χαλκός με αλουμίνιο. Ως κάθοδο έχουμε  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και ως άνοδο έχουμε φύλλο αλουμινίου. Οι αλλαγές αυτές δεν είναι πρακτικά δυνατές, αλλά δείχνουν μια πιθανή επίδραση στο κόστος της μπαταρίας.

Με αυτές τις αλλαγές, το κόστος των μπαταριών ιόντων νατρίου υπολογίζεται στα 0,26 \$ για τον ηλεκτρολύτη και 4,57 \$ για την κάθοδο, που αντιστοιχεί σε εξοικονόμηση κόστους 2,13 \$ στον ηλεκτρολύτη και 36,82 \$ στην κάθοδο, με βάση το σύστημα αναφοράς. Η σωρευτική εξοικονόμηση 38,95 \$ αντιπροσωπεύει σχεδόν το 3,8% του κόστους των υλικών κυψελών από συνθετικό γραφίτη LMO (1.022 \$) και το 1,3% του συνολικού κόστους της πλήρους μπαταρίας (2.981 \$). Η χρήση φύλλου αλουμινίου αντί φύλλου χαλκού για τον συλλέκτη ρεύματος ανόδου οδηγεί σε πολύ μεγαλύτερη εξοικονόμηση κόστους. Η αντικατάσταση του φύλλου χαλκού πάχους 10  $\mu\text{m}$  με ένα φύλλο αλουμινίου πάχους 15  $\mu\text{m}$  έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση μάζας κατά 55% αλλά την αύξηση του όγκου κατά 50% σε σχέση με το φύλλο αλουμινίου που ανταλλάσσεται. Η τιμή ενός φύλλου αλουμινίου πάχους 15  $\mu\text{m}$  είναι 0,3 \$/ $\text{m}^2$ , ενώ για ένα φύλλο χαλκού είναι 1,2 \$/ $\text{m}^2$ . Δηλαδή, έχουμε μείωση του κόστους κατά 89 \$.

Συνολικά, η μείωση του κόστους είναι 128 \$, που είναι 12,5% του κόστους των υλικών αναφοράς LMO συνθετικών στοιχείων γραφίτη και 4,3% της μπαταρίας LMO συνθετικού γραφίτη.

Εκτός από το κόστος των πρώτων υλικών πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλοι παράγοντες, όπως τα αποθέματα, οι δυνατότητες των βιομηχανιών, η γεωγραφική θέση. Όλα αυτά επηρεάζουν το κόστος και την προμήθεια των στοιχείων που απαιτούνται για τις μπαταρίες. Ο στόχος είναι η αποφυγή σπάνιων υλικών, όπως το κοβάλτιο, και η μείωση

της εξάρτησης από υλικά με ελάχιστο απόθεμα, τα οποία βρίσκονται σε ορισμένες περιοχές του κόσμου. [33]

#### 4.7 Σύγκριση μπαταριών ιόντων νατρίου και λιθίου

Από την γενικότερη στροφή που υπάρχει προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και την μείωση των αποθεμάτων σε κύρια υλικά, όπως το λίθιο, έχει επωφεληθεί η ανάπτυξη της τεχνολογίας των μπαταριών με βάση το νάτριο. Τα SIB είναι πανομοιότυπα με τα LIB, διότι το νάτριο και το λίθιο έχουν παρόμοιες ιδιότητες και συμπεριφορά αφού ανήκουν και τα δύο στα αλκαλιμέταλλα. Ανήκουν στην πρώτη ομάδα του περιοδικού πίνακα. Διαθέτουν ένα ηλεκτρόνιο που ανήκει στην τροχιά s, που οδηγεί σε υψηλή αντιδραστικότητα. Μια βασική διαφορά είναι ότι το  $\text{Na}^+$  έχει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, 1,02 έναντι 0,67 Å,  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ , και περισσότερο βάρος ατόμου, 23 έναντι 6,94  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  από το  $\text{Li}^+$ . Αυτό έχει ως συνέπεια το νάτριο να έχει χειρότερη κινητική μεταφορά, χαμηλή σταθερότητα φάσης με σχηματισμό μεσοφάσεως, χαμηλή διαλυτότητα σε στερεά, δυσμενή βαρομετρική κι όγκο μετρική πυκνότητα ενέργειας και χαμηλές ενέργειες Madelung με αποτέλεσμα χαμηλότερη τάση λειτουργίας.

Αρχικά, τα SIB λειτουργούν σαν τα LIB με βασική διαφορά ότι το κύριο υλικό τους είναι το Na. Αποτελούνται από τέσσερα στοιχεία: την κάθοδο, η οποία είναι μια ένωση με Na, συνήθως οξείδια μετάλλων ή πολυανιονικές ενώσεις, την άνοδο (δεν είναι απαραίτητο να περιλαμβάνει Na), τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι σε υγρή ή σε στερεή μορφή, και τον διαχωριστή. Κατά τη διαδικασία φόρτισης, τα ιόντα νατρίου φεύγουν από τις καθόδους και κατευθύνονται προς τις ανόδους και το ρεύμα μεταφέρεται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος προς την αντίθετη κατεύθυνση. Κατά την εκφόρτιση, το  $\text{Na}^+$  φεύγει από τις ανόδους και επιστρέφει στις καθόδους. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως «rocking-chair». Αυτές οι ομοιότητες μας βοηθάνε στην κατανόηση των μπαταριών ιόντων νατρίου.

Οι μέθοδοι και οι οδοί σύνθεσης υλικών απαιτούν τροποποιήσεις ώστε να είναι κατάλληλες για την δημιουργία των SIB. Οι υπάρχουσες υποδομές που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία των LIB, όπως οι θήκες και οι πρισματικές και κυλινδρικές κυψέλες, με μερικές προσαρμοές λόγω των κοινών ιδιοτήτων των υλικών μπορούν να

κατασκευάσουν και μπαταρίες νατρίου. Το γεγονός αυτό βοηθάει στην ίδρυση εταιριών με σκοπό την κατασκευή μπαταριών νατρίου.

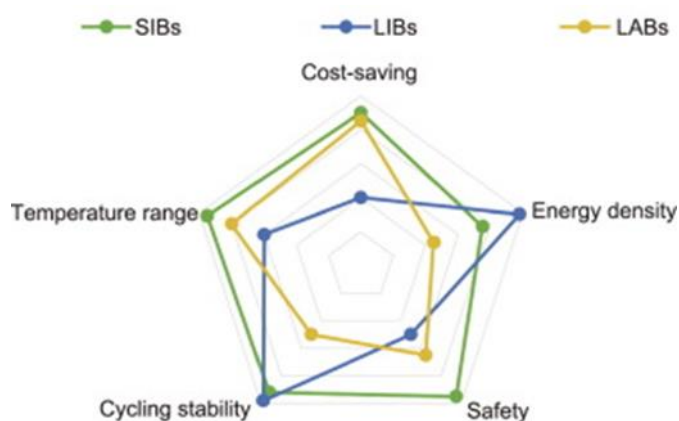
Μία άλλη σημαντική διαφορά είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής τους. Το νάτριο έχει υψηλό τυπικό δυναμικό ηλεκτροδίου, τιμής  $-2,71\text{ V}$ , ενώ η τιμή του λιθίου είναι  $-3,02\text{ V}$ . Συνέπεια είναι τα SIB να έχουν χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, αφού υπάρχει ένα ελάχιστο θερμοδυναμικό όριο για την άνοδο. Όμως, η μάζα του φορέα φορτίου έχει ελάχιστη επίδραση στο βάρος του συστατικού. Οπότε δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στην θεωρητική ειδική χωρητικότητα των υλικών των ηλεκτροδίων. Αν θεωρήσουμε ότι οι κάθοδοι έχουν παρόμοια κρυσταλλική δομή, έχουμε μικρή μείωση της υπολογιζόμενης θεωρητικής χωρητικότητας για την αντίδραση μετάπτωσης ηλεκτρονίων. Επιπλέον, ο μεγαλύτερος μοριακός όγκος του νατρίου έχει ως αποτέλεσμα χαμηλή ογκομετρική ενέργεια μετάλλου νατρίου. Οι ελάχιστες αυτές διαφορές μπορούν να εξαλειφθούν μέσω τροποποιήσεων των υλικών των μπαταριών νατρίου και μέσω κάποιων αλλαγών στην τεχνολογία κατασκευής. Λόγω των μικρών αλλαγών θεωρούνται η καλύτερη εναλλακτική επιλογή για τις μπαταρίες λιθίου.

Από την άλλη πλευρά, οι μπαταρίες νατρίου έχουν μεγάλη ιοντική ακτίνα. Το λίθιο παρουσιάζει μεγάλο κενό στην ιοντική ακτίνα μεταξύ  $\text{Li}^+$  και των ιόντων μετάπτωσης ( $\text{M}^{x+}$ ), γεγονός που οδηγεί σε πολλές αστοχίες στον σχεδιασμό του υλικού. Ενώ το νάτριο παρουσιάζει τεράστια ιοντική αγωγιμότητα, επιτρέποντας πιο εύκαμπτες στερεές δομές. Πολλά οξείδια μετάλλων μεταπτώσεως με περισσότερα στρώματα με διαφορετικούς τρόπους στοίβαξης  $\text{M}^{x+}$  μπορούν να πραγματοποιηθούν σε ένα σύστημα με βάση το νάτριο. Απλά οι κρυσταλλικές δομές για τα υλικά με Na είναι πολύ πιο περίπλοκες, επιτρέποντας όμως υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με τις ενώσεις των ιοντικών αγωγών αποδιάλυσης. Επιπλέον, λόγω της μεγάλης ιοντικής ακτίνας του  $\text{Na}^+$  προκαλείται ασθενέστερη ενέργεια αποδιάλυσης. Η ενέργεια αποδιάλυσης αφορά την κινητική μεταφορά που εμφανίζεται στην επιφάνεια του υγρού και του στερεού. Η μικρή ενέργεια αποδιάλυσης οδηγεί σε μικρή αντίσταση μεταφοράς που προκαλείται από την μεταφορά  $\text{Na}^+$  από την υγρή κατάσταση του ηλεκτρολύτη στη στερεή κατάσταση του ηλεκτροδίου. Ο σχεδιασμός μπαταριών νατρίου υψηλής ισχύος είναι πιο εύκολος.

[34]

## 4.8 Πλεονεκτήματα μπαταριών ιόντων νατρίου

Από όλα όσα αναφέρθηκαν συνειδητοποιούμε ότι οι μπαταρίες νατρίου έχουν αρκετά πλεονεκτήματα και πολλές προοπτικές να εξελιχθούν και να αρχίσει η ευρεία εμπορική κυκλοφορία τους. Μερικά πλεονεκτήματα τους είναι τα εξής:



Εικόνα 18: Πλεονεκτήματα μπαταριών ιόντων νατρίου

### Περιορισμός κόστους

Το νάτριο είναι ένα άφθονο στοιχείο στη Γη. Συγκεκριμένα, ο φλοιός της Γης περιέχει 2,27% νάτριο και είναι το έβδομο πιο άφθονο στοιχείο και το πέμπτο πιο άφθονο μέταλλο. Βρίσκεται άφθονο και στον ωκεανό, μπορεί να παραχθεί από το θαλασσινό νερό. Έχουν ανακαλυφθεί και πολλά φυσικά ορυκτά που περιέχουν νάτριο. Ουσιαστικά τα αποθέματα νατρίου είναι άπειρα και φθηνότερα από τις χημικές ουσίες που περιέχουν λίθιο, ιδίως αν τα υλικά για το ηλεκτρόδιο και τον ηλεκτρολύτη δεν περιέχουν στοιχεία σπάνιων γαιών.

Το φύλλο αλουμινίου (Al) χρησιμοποιείται ως συλλέκτης ρεύματος τόσο για τις καθόδους όσο και για τις ανόδους των μπαταριών νατρίου. Το φύλλο αλουμινίου δεν αντιδρά με το νάτριο, είναι ελαφρύ και κοστίζει λιγότερο από το φύλλο χαλκού, που χρησιμοποιούν οι μπαταρίες λιθίου για την άνοδο. Οπότε υπάρχει σημαντική μείωση κόστους για τις μπαταρίες νατρίου.

Όπως αναφέραμε στην σύγκριση νατρίου – λιθίου, για την κατασκευή των μπαταριών νατρίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ίδιες μεθοδολογίες κατασκευής και τα ήδη υπάρχοντα πρωτόκολλα με ελάχιστες τροποποιήσεις. Συνεπώς, οι εταιρίες

κατασκευής μπαταριών δεν απαιτείται να κάνουν κάποια αλλαγή στο προϋπάρχον εξοπλισμό και να ξοδέψουν περισσότερο κεφάλαιο.

#### Ενεργειακή πυκνότητα

Η ενεργειακή πυκνότητα των επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων καθορίζεται από τη χωρητικότητα κάθε μεμονωμένου υλικού ανόδου και καθόδου μαζί με την τάση εξόδου ολόκληρης της μπαταρίας ιόντων μετάλλου. Με πρόσφατες έρευνες έχουν ανακαλυφθεί υλικά για τα ηλεκτρόδια των μπαταριών ιόντων νατρίου, τα οποία παρουσιάζουν καλύτερη ηλεκτροχημική απόδοση από εκείνα των ιόντων λιθίου. Η τάση εργασίας είναι χαμηλότερη, διότι τα υλικά της καθόδου περιλαμβάνουν χαμηλότερο ζεύγος οξειδοαναγωγής. Ωστόσο, ορισμένα υλικά για την κάθοδο, όπως το NaSICON, παρουσιάζουν υψηλή οξειδοαναγωγική δραστηριότητα άνω των 4,0 V, γεγονός που επιδεικνύει ότι μπορούν να υλοποιηθούν μπαταρίες ιόντων νατρίου με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα.

#### Ασφάλεια

Τα SIB έχουν υψηλή συμβατότητα μεταξύ του HC και του διαλύτη ανθρακικού προπυλενίου (PC). Οπότε, γίνεται να αποφευχθεί η χρήση του εξαιρετικά εύφλεκτου ανθρακικού διαιθυλεστέρα (DEC) και του ανθρακικού διμεθυλεστέρα (DMC), τα οποία χρησιμοποιούνται για τα LIB. Επιπλέον, στα SIB χρησιμοποιούν αλουμινόχαρτο ως συλλέκτη ρεύματος. Μπορούν να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν σε κατάσταση πλήρους εκφόρτισης 0 V. Δηλαδή, είναι δυνατή η μηδενική αποθήκευση και μεταφορά ενέργειας χωρίς να υπάρχει επιρροή στην απόδοση των κυττάρων. Συνεπώς, τα SIB είναι ασφαλή, αφού υπάρχει μηδενική αποθήκευση και μεταφορά ενέργειας.

[34]

## 4.9 Μειονεκτήματα μπαταριών ιόντων νατρίου

Η ανάπτυξη των NIB αντιμετωπίζει δυσκολίες, όπως η χαμηλή βαρυμετρική και η ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας και αδυναμία στην επίτευξη ευρύτερων παραθύρων τάσης. Επιπλέον, διαθέτουν υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής και μεγαλύτερο μέγεθος

στις ιοντικές ακτίνες Shannon. Αυτά τα στοιχεία οδηγούν στην μείωση της θεωρητικής ενεργειακής πυκνότητας και στην μείωση της απόδοσης. Μειονέκτημα τους είναι οι αργοί ρυθμοί φόρτισης και εκφόρτισης, που και αυτοί οδηγούν σε χαμηλή απόδοση ισχύος. Εμφανίζουν πιο αργή κινητική διάχυση από τα LIB λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας του  $\text{Na}^+$  (1,02 Å) από εκείνη του  $\text{Li}^+$  (0,76 Å). Προκειμένου να επιλυθούν τα προβλήματα και να επιτευχθούν καλύτερες αποδόσεις ρυθμού, είναι απαραίτητο να μελετηθούν περισσότεροι μηχανισμοί φόρτισης και η μοριακή δομή των υλικών. Ειδικότερα, το μεγαλύτερο κατά 25% μέγεθος του  $\text{Na}^+$  από το λίθιο είναι εμπόδιο στην άκαμπτη κρυσταλλική δομή των ανόργανων υλικών. Γεγονός που έχει επιπτώσεις στην ιοντική κίνηση, καθώς παρατηρείται αργό φορτίο αποφόρτισης και μη σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής. Με γνώμονα ότι το μέγεθος του ιόντος  $\text{Na}^+$  δεν μπορεί να μεταβληθεί είναι επιτακτική η ανάγκη για την δοκιμή και εισαγωγή νέων υλικών και μεθόδων.

[35], [36], [37]

## 4.10 Λειτουργία μπαταριών ιόντων νατρίου

Οι μπαταρίες ιόντων νατρίου λειτουργούν με την ίδια διάταξη με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Αποτελούνται από την κάθοδο, την άνοδο και τον ηλεκτρολύτη. Παρακάτω αναλύονται τα μέρη αυτά.

### 4.10.1 Κάθοδος

Η ανάπτυξη των καθοδικών υλικών για τις μπαταρίες νατρίου υστερεί σε σχέση με αυτήν των ανοδίων και των ηλεκτρολυτών. Σκοπός είναι να βρεθούν υλικά με υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής, υψηλή αναστρέψιμη ικανότητα, εξαιρετική ικανότητα διάχυσης Na και καλή σταθερότητα στον κύκλο. Τα υλικά που έχουν διερευνηθεί είναι τα Prussian blue analogues, οι πολυανιονικές ενώσεις, τα οξείδια με στρώσεις και οι οργανικές ενώσεις.

Οι οργανικές ενώσεις είναι ένας νέος τύπος υλικού αποθήκευσης ενέργειας. Τα πλεονεκτήματά τους είναι αρκετά. Μερικά από αυτά είναι η υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα, οι άφθονες πρώτες ύλες, η φιλικότητα προς το περιβάλλον, η χαμηλή τιμή και ο ευέλικτος σχεδιασμός της δομής τους.

### Οξειδία με στρώματα

Τα οξειδία μετάλλων μεταπτώσεως είναι ένα υποσχόμενο υλικό καθόδου για τα SIB λόγω της εξαιρετικής ενεργειακής πυκνότητας, της υψηλής ειδικής ικανότητας εκκένωσης και της φιλικής προς το περιβάλλον φύσης τους. Τα οξειδία μετάλλων μεταπτώσεως συμβολίζονται ως  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$ , όπου  $0 < x \leq 1$  και το TM αναφέρεται σε μέταλλα μετάπτωσης όπως Ni, Mn, Cu και Fe. Έχουν συγκεντρώσει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω της υψηλούς τους θεωρητικής χωρητικότητας, του χαμηλού κόστους, την ανώτερη ενεργειακή πυκνότητα και την εύκολη σύνθεση. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης είναι διαφορετικές, οπότε μπορούν να αναμειχθούν δύο ή περισσότερα διαφορετικά μέταλλα προκειμένου να σχηματιστεί  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  και να δημιουργηθούν κάθοδοι με καλή απόδοση. Κάποια παράδοξα είναι ότι μερικά μεταλλικά στοιχεία, όπως ο σίδηρος (Fe) και το Cr, εμφανίζουν καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες στα SIB, αλλά είναι αδρανή στα LIB.

Από τη δεκαετία του 1980, τα υλικά οξειδίου για SIBs θεωρούνται καλές εναλλακτικές των μπαταριών λιθίου. Αυτό οφείλεται στους άφθονους και οικονομικούς πόρους νατρίου σε συνδυασμό με την υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες καθόδων για τα  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$ , τα οξειδία τύπου σήραγγας και τα οξειδία με στρώματα.

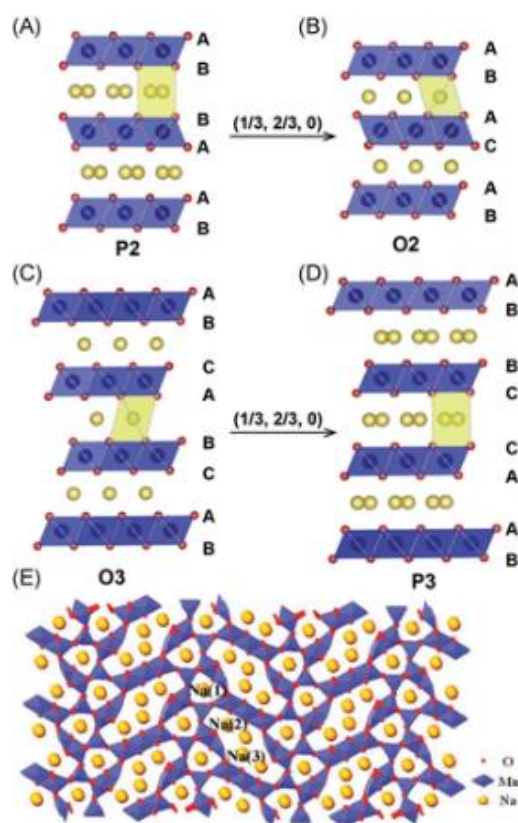
Η σταθερότητα του αέρα των καθόδων  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  καθορίζεται από τέσσερις παράγοντες: τη χημική σύνθεση και δομή του υλικού, την θερμοκρασία και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, όπως πίεση, σχετική υγρασία. Η χημική σύνθεση και η δομή καθορίζουν το δυναμικό λειτουργίας και την ενέργεια σχηματισμού των υλικών, τα οποία επηρεάζουν περαιτέρω τη δυνατότητα απώλειας Na στην υγρασία και συνεπώς τη σταθερότητα του αέρα. Τα υλικά  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  με χαμηλότερα δυναμικά εργασίας κατά την πρώτη διαδικασία φόρτισης είναι πιο ευάλωτα στην απώλεια Na και στην ενυδάτωση.

Τα οξείδια με στρώματα κατηγοριοποιούνται σε P2 και O3 τύπους, με βάση το περιβάλλον συντονισμού των ιόντων  $\text{Na}^+$  και τις αλληλουχίες στοίβαξης των στρωμάτων οξυγόνου. Το "P" και το "O" υποδηλώνουν τον συντονισμό του  $\text{Na}^+$  και ακολουθείται από τον αριθμό των στρωμάτων οξυγόνου εντός του κυττάρου μονάδας.

Στα οξείδια τύπου P2, τα ιόντα  $\text{Na}^+$  βρίσκονται σε τριγωνικές θέσεις, στις  $\text{Na}_e$  και  $\text{Na}_f$ , όπου το  $\text{Na}_e$  περιβάλλεται από έξι οκτάεδρα  $\text{MO}_6$  και το  $\text{Na}_f$  από δύο οκτάεδρα  $\text{MO}_6$ . Η δομή αυτή ανήκει σε ένα εξαγωνικό πλέγμα με διαστημική ομάδα  $P63/mmc$ , με τα ιόντα Na να καταλαμβάνουν πρισματικές θέσεις. Κατά την αποσυμπίεση των ιόντων Na, υπάρχει πιθανότητα τα οκταεδρικά στρώματα  $\text{MO}_6$  να γλιστρήσουν και να σχηματιστεί η φάση O2 ή ένα παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα, το οποίο συμβολίζεται ως φάση P'2. Όμως, η μειωμένη απόσταση των στρωμάτων στη φάση O2 εμποδίζει τη διαδικασία αποσυμπίεσης/παρέμβασης, με αποτέλεσμα την κακή σταθερότητα του κύκλου.

Από την άλλη πλευρά, στο  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  τύπου O3 όλα τα ιόντα  $\text{Na}^+$  είναι σε οκταεδρικές θέσεις μέσα σε μια ομάδα χώρου  $R\bar{3}m$  με αλληλουχία στοίβαξης οξυγόνου την "AB CA BC". Κατά τη διάρκεια της αποσυμπίεσης, τα ιόντα  $\text{Na}^+$  που βρίσκονται σε πρισματικές θέσεις μετακινούνται σε πιο σταθερές, δημιουργώντας κενά. Η επακόλουθη ολίσθηση φύλλων οξειδίου μετάλλου μεταπτώσεως δημιουργεί νέες πρισματικές θέσεις, αλλάζοντας την αλληλουχία στοίβαξης οξυγόνου σε "AB BC CA", οδηγώντας στο σχηματισμό της φάσης P3.

Τα οξείδια τύπου σήραγγας διαθέτουν ένα ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα στη διαστημική ομάδα  $Pbam$  και αποτελούνται από μία πυραμίδα  $\text{MO}_5$  και ένα οκτάεδρο  $\text{MO}_6$ , σχηματίζοντας σήραγγες σχήματος S και πενταγωνικά, όπου τα ιόντα  $\text{Na}^+$  καταλαμβάνουν τρεις διακριτές θέσεις. Αυτή η μοναδική δομή με διασυνδεδεμένες μεγάλες σήραγγες διευκολύνει τις αναστρέψιμες μεταβάσεις φάσης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποσυμπίεσης/ παρεμβολής  $\text{Na}^+$ .



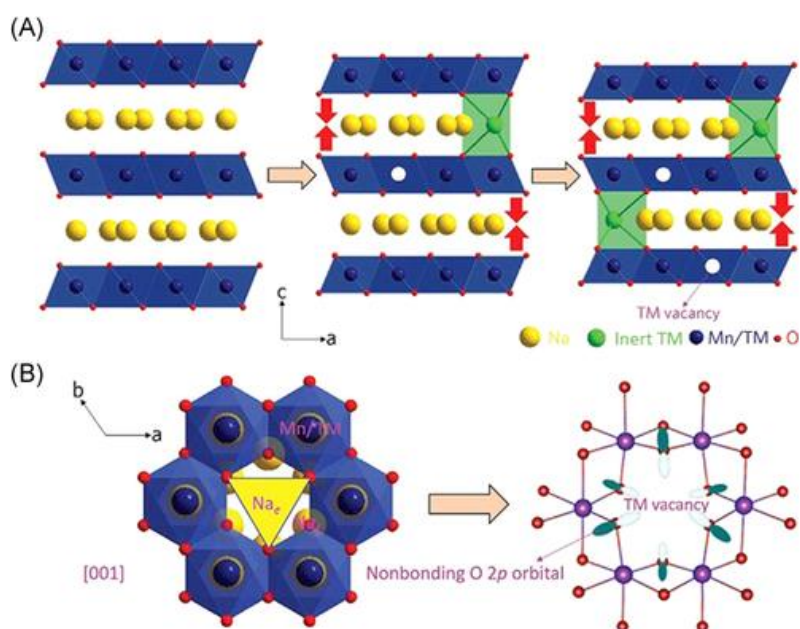
Εικόνα 19: Σχηματική κρυσταλλική δομή  $\text{Na} \times \text{TMO}_2$  για (A) τύπο P2, (B) τύπο O2, (C) τύπο O3 και (D) τύπο P3. (E) Τύπος σήραγγας.

#### Αντίδραση αναγωγής ανιόντων

Η οξειδοαναγωγή του οξυγόνου έχει σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της πρακτικής χωρητικότητας τόσο στις μπαταρίες λιθίου όσο και στις μπαταρίες νατρίου. Έχει παρατηρηθεί ότι η πρόσθετη χωρητικότητα στις μπαταρίες λιθίου οφείλεται στην απώλεια οξυγόνου εντός του πλέγματος οξειδίου. Αναλυτικότερα, ο σχηματισμός μη δεσμευτικών καταστάσεων οξυγόνου  $2p$  συνδέεται με τη μείωση του οξυγόνου. Όταν ορισμένα μη μεταβατικά ιόντα μετάλλων με στοιχεία πλήρους  $d$  κελύφους, όπως  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  ή κενές θέσεις, αντικαθιστούν θέσεις μετάλλων μεταπτώσεως σε οξείδια μετάλλων με στρώματα, διευκολύνεται η δημιουργία ενός υπεροξειδούς δεσμού  $\text{O}-\text{O}$  λόγω εξασθενημένων δεσμών μετάλλου-οξυγόνου. Το ντόπινγκ με αυτά τα ιόντα αποδυναμώνει την αντοχή του ομοιοπολικού δεσμού  $\text{M}-\text{O}$  και μετατοπίζει τη μη δεσμευτική ζώνη οξυγόνου  $2p$  πιο κοντά στο επίπεδο Fermi, πυροδοτώντας μια πρόσθετη διεργασία οξειδοαναγωγής. Επιπλέον, η εισαγωγή στοιχείων στα στρώματα μετάλλου μεταπτώσεως έχει ως αποτέλεσμα τη μερική αφαίρεση των στοιχείων του πλέγματος, οδηγώντας σε αφθονία κενών θέσεων στο

πλέγμα υποδοχής. Η κατάσταση αυτή ξεκινά την αντίδραση οξειδοαναγωγής μέσω του σχηματισμού μη δεσμευτικών τροχιακών οξυγόνου  $2p$  και της δημιουργίας διαμορφώσεων όπως "Na–O–κενό" ή «κενό–O–κενό».

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής του οξυγόνου μπορούν να ξεπεράσουν τη θεωρητική ικανότητα και να αποδώσουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα. Μπορούν να οδηγήσουν, όμως, σε ανεπιθύμητες μεταβάσεις φάσης και μη αναστρέψιμες δομικές αλλαγές λόγω της απώλειας οξυγόνου του πλέγματος και της μετανάστευσης ιόντων μετάλλου μεταπτώσεως, με αποτέλεσμα να διακυβεύονται οι κυκλικές ιδιότητες. Οπότε είναι απαραίτητο να μελετηθούν μηχανισμοί για την καταστολή των μη αναστρέψιμων μεταπτώσεων φάσης κατά τη διαδικασία φόρτισης-εκφόρτισης.



Εικόνα 20: (Α) Κρυσταλλογραφική εξέλιξη του  $\text{Na} \times \text{TMO}_2$  με ένθετη υποκατάσταση στοιχείου και (Β) τοπικό περιβάλλον συντονισμού του  $\text{Na}^+$  και η κενή θέση πάνω από  $\text{Na}^+$  στο στρώμα TM.

Τα δυαδικά οξείδια μετάλλων με βάση το Mn/Ni έχουν μελετηθεί εκτενώς, διότι προσφέρουν υψηλή χωρητικότητα και τάση λειτουργίας. Οξείδια, όπως το  $\text{P2-Na}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  και το καθαρό  $\text{O3-NaNi}_{0.66}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ , διαθέτουν καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες, με μειονέκτημα ότι υφίστανται πολύπλοκες μεταβάσεις φάσης κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης. Τα δυαδικά οξείδια μετάλλων με

βάση το Mn/Fe έχουν άφθονους πόρους και επιθυμητές ηλεκτροχημικές ιδιότητες, όπως υψηλή ικανότητα εκφόρτισης και πυκνότητα ενέργειας. Επιπλέον, τα οξειδία μετάλλων με στιβάδες κηρήθρας, όπως το  $\text{Na}_3\text{M(II)}_2\text{M(V)}\text{O}_6$ , παρουσιάζουν αναστρέψιμες μεταβάσεις φάσης και υψηλές ικανότητες φόρτισης/εκφόρτισης, καθιστώντας τα μια πολύ καλή εναλλακτική για την κάθοδο. Ένας μηχανισμός που χρησιμοποιείται για την μείωση των δομικών παραμορφώσεων και την ενίσχυση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των τρισθενών οξειδίων με βάση το Ni είναι το ντόπινγκ κατιόντων.

Παρόλο που τα οξειδία μετάλλων μεταπτώσεως είναι μια υποσχόμενη κάθοδο για τα SIB, υπάρχουν μειονεκτήματα που εμποδίζουν την ανάπτυξή τους. Το πιο σημαντικό μειονέκτημα είναι η μη αναστρέψιμη μετάπτωση φάσης κατά την εκχύλιση του  $\text{Na}^+$ . Αυτές οι μεταβάσεις φάσης προκαλούνται, όπως είδαμε, από την ολίσθηση των στρωμάτων οξυγόνου εντός της κρυσταλλικής δομής. Ο σχηματισμός κενών θέσεων προκαλεί την μετανάστευση του  $\text{Na}^+$  από οκταεδρικές σε τριγωνικές θέσεις, αλλάζοντας τη σειρά στοίβαξης του οξυγόνου. Οι μεταβάσεις αυτές της φάσης επηρεάζουν σημαντικά τον μηχανισμό διάχυσης των ιόντων νατρίου εντός του επιπέδου υλικού.

Για τον περιορισμό αυτών των προβλημάτων, εφαρμόζονται δύο μέθοδοι. Αρχικά, ο περιορισμός της υψηλής τάσης αποκοπής μπορεί να καταστείλει τις μεταβάσεις φάσης, οδηγώντας, όμως, σε χαμηλότερη μέση τάση λειτουργίας και χωρητικότητας. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι η αντικατάσταση των μετάλλων μετάπτωσης με ηλεκτροχημικά ανενεργά ή ενεργά στοιχεία. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να σταθεροποιηθεί η δομή και να καθυστερήσουν οι μεταβάσεις φάσης. Το Ni και το Co, υλικά που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες λιθίου, βελτιώνουν την αγωγιμότητα του συστήματος, επιτυγχάνοντας ανώτερη απόδοση και ενισχύουν τη σταθερότητα του κύκλου των οξειδίων με βάση το Mn καταστέλλοντας το φαινόμενο Jahn-Teller και βελτιώνοντας την κινητική  $\text{Na}^+$ . Ωστόσο, λόγω της ευρείας χρήσης τους στις μπαταρίες λιθίου, το κόστος τους αυξήθηκε ραγδαία. Μία εναλλακτική είναι το υλικό  $\text{O}_3\text{-Na}_{0,9}[\text{Cu}_{0,22}\text{Fe}_{0,30}\text{Mn}_{0,48}]\text{O}_2$ . Το υλικό αυτό είναι σταθερό στον αέρα και μπορεί να αποθηκεύσει μια αναστρέψιμη χωρητικότητα ειδικής εκφόρτισης περίπου  $100\text{ mAh g}^{-1}$  με μέση τάση αποθήκευσης  $3,2\text{ V}$ . Η πλήρης κυψέλη σε συνδυασμό με μια σκληρή άνοδο άνθρακα εμφανίζει εξαιρετική ενεργειακή πυκνότητα ίση με  $210\text{ Wh kg}^{-1}$  και με 90% ενεργειακή απόδοση μετ' επιστροφής. Η πλήρης κυψέλη προσφέρει επίσης το 74% της αρχικής χωρητικότητας σε πυκνότητα ρεύματος έως και  $6\text{ C}$ .

Ένα άλλο μειονέκτημα των οξειδίων με στρώματα είναι ότι είναι ευαίσθητα στο περιβάλλον και απορροφούν νερό και μόρια  $\text{CO}_2$  στα στρώματα μετάλλων αλκαλίων προκειμένου να σχηματίσουν  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{NaOH}$  στην επιφάνεια όταν εκτίθενται στον αέρα. Η αντίδραση οξείδωσης μεταξύ οξειδίων στιβάδας και νερού ή ανταλλαγής  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  έχει ως αποτέλεσμα την εξαγωγή ιόντων  $\text{Na}$  και διακύμανση στην δομή. Δηλαδή υποβαθμίζεται η ηλεκτροχημική απόδοση και αυξάνεται το κόστος συντήρησης και μεταφοράς του υλικού.

Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν σταθερά στον αέρα στρωματοποιημένα υλικά καθόδου οξειδίου. Εναλλακτικά, να σχεδιαστεί ένα πολυλειτουργικό προστατευτικό στρώμα, το οποίο να μπορεί να περιορίσει τις ανεπιθύμητες πλευρικές αντιδράσεις με τον αέρα.

Ένας μηχανισμός επίλυσης ζητημάτων είναι το ντόπινγκ κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το ντόπινγκ κατιόντων θεωρείται ως το πιο αποτελεσματικό, αφού βελτιώνει εμφανώς την ηλεκτροχημική απόδοση.

Ένα άλλο ζήτημα είναι η έρευνα ενός συστήματος πλήρως κυψέλης. Με αυτή μπορούν να γεφυρωθούν τα μισά κύτταρα και να ξεκινήσει η πρακτική εφαρμογή των SIB. Για να σχεδιαστεί ένα σύστημα πλήρους κυψέλης με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, μεγάλη διάρκεια ζωής, καλή ασφάλεια και ανταγωνιστικό κόστος, πρέπει να επιλέγονται σταθερές άνοδοι, κάθοδοι και ηλεκτρολύτες.

Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται ορισμένα οξείδια με τις ιδιότητές τους.

Πίνακας 6: Περίληψη των τρεχουσών καθόδων νοητικού οξειδίου σχετικά με τη μετάβαση φάσης και την ηλεκτροχημική απόδοση

| Υλικά                                                                                   | Φάση | Εύρος τάσης (V) | Αναστρέψιμη χωρητικότητα (mAh g <sup>-1</sup> ) | Διατήρηση χωρητικότητας |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|-----------------|-------------------------------------------------|-------------------------|
| Na <sub>0,6</sub> MnO <sub>2</sub>                                                      | P2   | 2,0–3,8         | 140/0,1 C                                       | 85%/4 κύκλοι            |
| Na <sub>0,7</sub> CoO <sub>2</sub>                                                      | P2   | 2,0–3,8         | 114/0,4 Γ                                       | 86%/300 κύκλοι          |
| NaNiO <sub>2</sub>                                                                      | O3   | 1,25–3,75       | 123/0,1 Γ                                       | 94,3%/20 κύκλοι         |
| C-NaCrO <sub>2</sub>                                                                    | O3   | 2,0–3,6         | 112/20 mA g <sup>-1</sup>                       | 90%/300 κύκλοι          |
| Na <sub>0,78</sub> Ni <sub>0,23</sub> Mn <sub>0,69</sub> O <sub>2</sub>                 | P2   | 2,0–4,5         | 138/0,1 Γ                                       | 87,6%/20 κύκλοι         |
| NaNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>                                    | O3   | 2,0–4,0         | 141/0,05 Γ                                      | 90%/100 κύκλοι          |
| Na <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> SbO <sub>6</sub>                                        | O'3  | 2,0–4,0         | 117/20 mA g <sup>-1</sup>                       | 95%/50 κύκλοι           |
| Na <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> BiO <sub>6</sub>                                        | O'3  | 2,0–4,0         | 106/0,05 Γ                                      | 91%/50 κύκλοι           |
| NaNi <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>                                    | O3   | 2,0–3,9         | 129/23,8 mA g <sup>-1</sup>                     | 94%/20 κύκλοι           |
| NaFe <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>                                    | O3   | 2,5–4,0         | 160/12 mA g <sup>-1</sup>                       | 84%/50 κύκλοι           |
| Na <sub>0,67</sub> Co <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>                   | P2   | 1,5–4,3         | 147/0,1 Γ                                       | 100%/100 κύκλοι         |
| Na <sub>0,67</sub> Mn <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,2</sub> Mg <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> | P2   | 2,0–4,5         | 128/12 mA g <sup>-1</sup>                       | 95,4%/50 κύκλοι         |

|                                                                                        |    |             |             |                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|-------------|-------------|----------------------|
| Na <sub>x</sub> Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>   | P2 | 2,0–<br>4,4 | 142,8/0,1 Γ | 93,13 &/50<br>κύκλοι |
| Na <sub>0,7</sub> Mn <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,2</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> | P2 | 1,5–<br>4,2 | 148/0,1 Γ   | 95%/50 κύκλοι        |

Τα τριμερή οξειδία μετάλλων εμφανίζουν δομική αποικοδόμηση μεταβάσεων φάσης κατά τη διάρκεια των διεργασιών αποσυμπίεσης/παρέμβασης Na<sup>+</sup>, που εμποδίζουν την ανάπτυξή τους. Η λύση που δόθηκε σε αυτά τα προβλήματα είναι το ντόπινγκ με ανενεργά μέταλλα όπως Mg, Ti, Al, Zn και Cu, καθώς και την τροποποίηση της σύνθεσης των οξειδίων. Το ντόπινγκ σταθεροποιεί τη δομή καταστέλλει τις μεταβάσεις φάσης και βελτιώνει τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες. Μία διαφορετική λύση είναι η διαβάθμιση σε στρώματα από το εσωτερικό προς το εξωτερικό άκρο, βελτιώνοντας τη σταθερότητα και την απόδοση. Επιπλέον, ελαχιστοποιούν την επαφή της επιφάνειας με τον ηλεκτρολύτη, επιτρέπουν τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και ενισχύουν τη μηχανική αντοχή, οδηγώντας σε υψηλότερη αναστρέψιμη ειδική χωρητικότητα και καλύτερη ικανότητα ταχύτητας.

[38], [39], [40], [41]

### Prussian blue analogues

Τα Prussian blue analogues (PBA) έχουν εξαιρετική ηλεκτροχημική απόδοση. Διαθέτουν υψηλή τάση λειτουργίας και αναστρέψιμη χωρητικότητα. Παρουσιάζουν, όμως, αστάθεια θερμοκρασίας και χαμηλές πυκνότητες βρύσης κατά τη διάρκεια των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Ως αποτέλεσμα είναι να επηρεάζουν την ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών και να μειώνεται η σταθερότητα του κύκλου. [38]

Τα PBA είναι μεταλλικά, οργανικά πλαίσια με γερές τρισδιάστατες ανοιχτές δομές, οι οποίες επιτρέπουν την αναστρέψιμη αποθήκευση ιόντων νατρίου. Έχουν μελετηθεί εκτενώς και είναι μια υποσχόμενη επιλογή για τις μπαταρίες νατρίου με την πρακτική τους εφαρμογή να είναι δυνατή λόγω του χαμηλού κόστους των υλικών και της εύκολης σύνθεσής τους. Ο χημικός τους τύπος είναι:  $A_x M_1 [M_2 (CN)_6]_{1-y} \cdot n H_2 O$ , όπου το A αντιπροσωπεύει ένα αλκαλικό μέταλλο, όπως Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, το M τα μέταλλα

μετάπτωσης, για παράδειγμα Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$  και □ υποδηλώνει τις κενές θέσεις που καταλαμβάνονται με διάμεσο νερό. Τα PBA με βάση τον σίδηρο Fe και το μαγγάνιο Mn είναι δύο υποψήφιες επιλογές, διότι έχουν υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα έως  $\approx 170 \text{ mAh g}^{-1}$  και περιέχουν υλικά με χαμηλό κόστος και καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Τα περισσότερα Prussian blue analogues έχουν χαμηλή χωρητικότητα και μικρή διάρκεια ζωής, επειδή περιλαμβάνουν αρκετές κενές θέσεις και ενδιάμεσα μόρια νερού μέσα στην κρυσταλλική τους δομή. Το γεγονός αυτό προκαλείται από την ταχεία ανάπτυξη των κρυστάλλων.

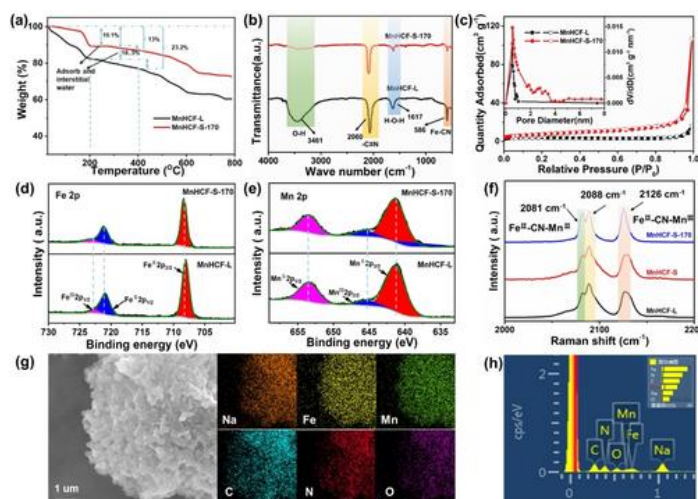
Προκειμένου να αυξηθεί η κρυστάλλωση των PBA, έχουν σχεδιαστεί πολλές μέθοδοι. Κάποιες από αυτές είναι η κατασκευή μιας νέας διαδρομής με μία πηγή σιδήρου για την κατασκευή PBA υψηλής κρυσταλλοποίησης με βάση τον Fe, η οποία προσφέρει απροσδόκητα μεγάλη σταθερότητα στον κύκλο και υψηλή ειδική χωρητικότητα. Μία άλλη μέθοδος που μελετήθηκε είναι η εισαγωγή χημικών παραγόντων, όπως του κιτρικού τρινατρίου. Με αυτή την μέθοδο μπορεί να επιβαρυνθεί η ταχύτητα ανάπτυξης των κρυστάλλων και να σχηματίσει PBA υψηλής ποιότητας με ενισχυμένη ειδική χωρητικότητα και παρατεταμένη διάρκεια ζωής. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι είχαν μειονεκτήματα που τις εμπόδισαν να εφαρμοστούν πρακτικά σε μεγάλη κλίμακα. Τα κύρια μειονεκτήματα ήταν η επεξεργασία της σπατάλης του νερού που προκαλούνται από θανατηφόρα παραπροϊόντα ή επιπλέον κόστος των προσθέτων και η χαμηλή χρήση χώρου (6–7 kg ανά 100 L).

### **PBA με βάση το Mn, δηλαδή το MnHCF-S-170**

Μία διαφορετική μέθοδος που μελετήθηκε είναι ένας νανοαντιδραστήρας «νερό σε αλάτι». Στα πειράματα έδειξε μειωμένα ελαττώματα και νερό, τα οποία δείχνουν βέλτιστη ειδική χωρητικότητα και ταχύτητα σε μπαταρίες νατρίου. Το PBA που παρασκευάστηκε με βάση το Mn, δηλαδή το MnHCF-S-170, παρουσιάζει γρήγορη και σταθερή ηλεκτροχημική απόδοση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από  $-10^\circ\text{C}$  έως  $50^\circ\text{C}$  και βελτιωμένη σταθερότητα στον αέρα. Σε συνδυασμό με μαλακό άνθρακα ως άνοδο, δίνουν μια υποσχόμενη λύση για την πρακτική εφαρμογή των μπαταριών νατρίου.

Αναλυτικά παρακάτω είναι ορισμένα στοιχεία για την μέθοδο νανοαντιδραστήρα «νερό σε αλάτι». Η κατανάλωση νερού ήταν 50 φορές υψηλότερη από αυτή της τυπικής

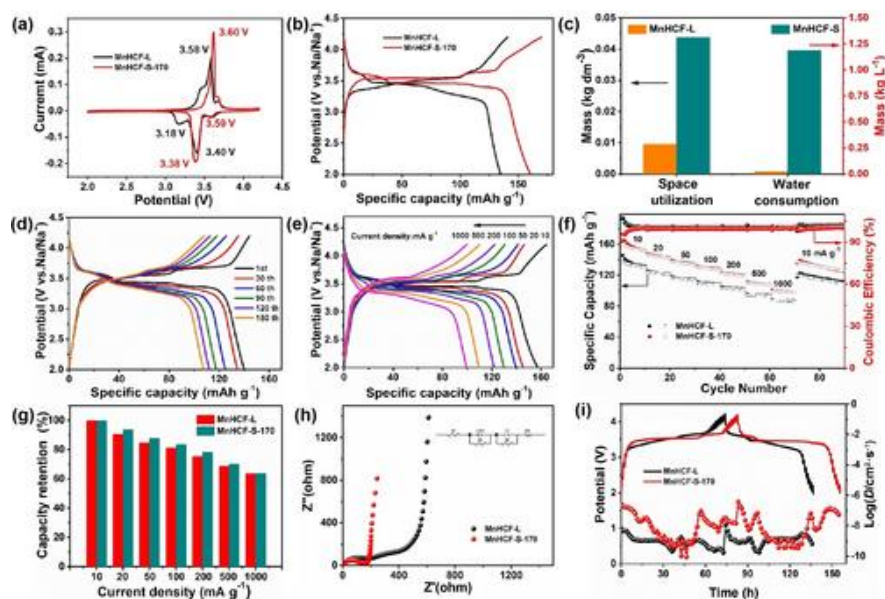
μεθόδου συν-κατακρήμνισης στο νερό, συγκεκριμένα από 0,024 kg L<sup>-1</sup> σε 1,188 kg L<sup>-1</sup>. Ακόμα, τα φάσματα υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) των δύο δειγμάτων επιδεικνύουν τυπικό χαρακτηριστικό των PBAs, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, στο οποίο οι κορυφές στα 3461 cm<sup>-1</sup> και 1617 cm<sup>-1</sup> μπορούν να αποδοθούν σε τρόπους κάμψης O-H και H-O-H των μορίων του νερού, ενώ οι κορυφές στα 2060 cm<sup>-1</sup> και 586 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στους δεσμούς -C≡N και Fe-CN. Τα φάσματα έρευνας XPS (στο σχήμα το d) επιβεβαίωσαν τις χημικές συνθέσεις και των τριών δειγμάτων. Βρέθηκε ότι τα μείγματα MnHCF-L, MnHCF-S και MnHCF-S-170 περιέχουν τα στοιχεία Na, C, N, O, Fe και Mn. Τα φάσματα Raman (στο σχήμα το στ) παρουσιάζουν τρεις διακριτές κορυφές στα 2081 cm<sup>-1</sup>, 2088 cm<sup>-1</sup> και 2126 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες αποδίδονται στους δεσμούς Fe<sup>2+</sup>-CN-Mn<sup>2+</sup> και Fe<sup>2+</sup>-CN-Mn<sup>3+</sup> αντίστοιχα.



Εικόνα 21: Ανάλυση της δομής και της μορφολογίας των δειγμάτων PBA. α) Καμπύλες TGA, β) φάσματα FTIR, γ) ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub>, με τις κατανομές μεγέθους πόρων στο ένθετο, και δ) Fe 2p και ε) Mn 2p προσαρμοσμένα φάσματα MnHCF-L και MnHCF-S- 170, στ

Οι καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας (CV) που προέκυψαν από πειράματα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Το MnHCF-S-170 εμφανίζει ένα διακριτό συμμετρικό ζεύγος οξειδοαναγωγικών κορυφών στα 3,60 V/3,38 V και ένα ζεύγος ασθενών κορυφών στα 3,62 V/ 3,59 V κατά τις διεργασίες εισαγωγής/εκχύλισης αναστρέψιμων ιόντων νατρίου, οι οποίες αποδίδονται στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής των Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> και

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Τα MnHCF-S-170 και MnHCF-L υποβλήθηκαν σε γαλβανοστατικό κύκλο με πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA g}^{-1}$  εντός του παραθύρου τάσης μεταξύ 2,0 V έως 4,2 V έναντι  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Το MnHCF-S-170 απέδωσε ειδική χωρητικότητα εκφόρτισης  $164 \text{ mAh g}^{-1}$ , που είναι κοντά στη θεωρητική του χωρητικότητα. Αντίθετα, η χωρητικότητα του MnHCF-L μειώθηκε στα  $135 \text{ mAh g}^{-1}$  λόγω της απώλειας των ηλεκτροχημικών οξειδοαναγωγικών ενεργών θέσεων του  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  στην κρυσταλλική δομή. Στο δ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σταθερότητας του κύκλου στην πυκνότητα ρεύματος των  $100 \text{ mA g}^{-1}$  μετά από ενεργοποίηση για 5 κύκλους. Το MnHCF-S-170 έδειξε αρχική ειδική χωρητικότητα  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  και μπορούσε να διατηρήσει την χωρητικότητα έως και  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  μετά από 500 κύκλους, με βελτιωμένη σταθερότητα κύκλου σε σύγκριση με το MnHCF-L. Το MnHCF-S-170 θα μπορούσε ακόμη και να παρουσιάσει υψηλή ειδική χωρητικότητα  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  με πυκνότητα ρεύματος  $1000 \text{ mA g}^{-1}$ , που σημαίνει ότι αυτό το υλικό ηλεκτροδίου θα μπορούσε να φορτιστεί/εκφορτιστεί πλήρως μέσα σε 6 λεπτά και να διατηρήσει το 62,9 % του η χωρητικότητά του στη χαμηλή πυκνότητα ρεύματος των  $10 \text{ mA g}^{-1}$ . Αυτή την υψηλή χωρητικότητα μπορεί να την διατηρήσει σε κάθε πυκνότητα, όπως φαίνονται στο g. Στο i, αποτυπώνονται τα αποτελέσματα της γαλβανοστατικής διαλείπουσας τιτλοδότησης (GITT), η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των κινητικών ιδιοτήτων του  $\text{Na}^+$  στα δύο δείγματα. Στο MnHCF-S-170 εμφανίζεται υψηλότερος συντελεστής διάχυσης νατρίου ( $D_{\text{Na}^+}$ ) από αυτόν του MnHCF-L εξαιτίας της πιο σταθερής κρυσταλλικής δομής του.

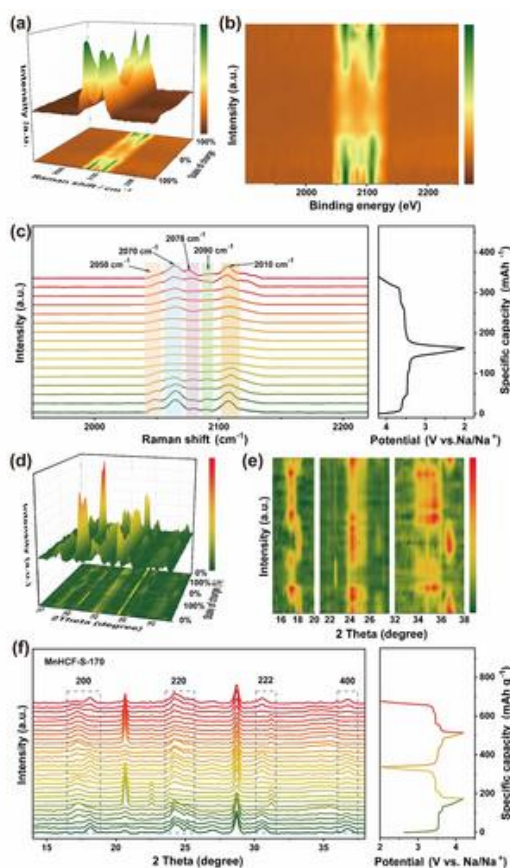


Εικόνα 22: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των MnHCF-L και MnHCF-S-170. α) Τυπικές καμπύλες CV που μετρώνται με ρυθμό σάρωσης 0,1 mV s<sup>-1</sup>. β) Προφίλ φόρτισης/εκφόρτισης σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA g<sup>-1</sup>. γ) Σύγκριση χρήσης χώρου και κατανάλωσης νερού των δειγμάτων όπως

Με την βοήθεια των καμπυλών CV σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης των δειγμάτων παρατηρήθηκε ότι η συμπεριφορά αποθήκευσης Na ενισχύεται από τη διαδικασία διάχυσης σε χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης, σύμφωνα με τον τύπο  $i = a \nu^b$ , όπου  $i$  είναι ένα ρεύμα αιχμής,  $\nu$  ο ρυθμός σάρωσης και τα  $a$  και  $b$  είναι παράμετροι με το  $b$  να ισούται με 0,75. Αναλυτικά, η συμπεριφορά αποθήκευσης Na<sup>+</sup> μετασχηματίζεται σταδιακά με σκοπό η χωρητική διαδικασία να γίνεται σε υψηλούς ρυθμούς σάρωσης. Το Na<sup>+</sup> μπορεί να μεταναστεύσει γρήγορα στο ηλεκτρόδιο MnHCF-S-170 κατά τη διάρκεια των διεργασιών φόρτισης και εκφόρτισης, με αποτέλεσμα εξαιρετική απόδοση ρυθμού.

Για την δομική εξέλιξη του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια της φόρτισης/εκφόρτισης εφαρμόστηκαν in situ φάσματα Raman. Στην πλήρως φορτισμένη κατάσταση στα 4,2 V, τα φάσματα Raman παρουσίασαν δύο ισχυρές κορυφές που βρίσκονται στα 2070, 2110 cm<sup>-1</sup> και τρεις αδύναμες κορυφές στα 2050, 2078 και 2090 cm<sup>-1</sup>, που μπορούν να αποδοθούν στις Ομάδες Fe<sup>III</sup>-C≡N-Mn<sup>III</sup>. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, οι εντάσεις όλων των κορυφών μειώθηκαν σταδιακά και οι ασθενείς κορυφές στα 2050, 2078, 2090 cm<sup>-1</sup> εξαφανίστηκαν σταδιακά, αποδεικνύοντας ότι το Fe<sup>3+</sup>/Mn<sup>3+</sup> μειώθηκε σε Fe<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup> κατά την εισαγωγή Na<sup>+</sup> στο πλέγμα. Έπειτα, στην

φόρτιση, οι εντάσεις των κορυφών από 2,0 σε 4,2 V, σχεδόν ανακτήθηκαν στην αρχική τους κατάσταση και εμφανίστηκαν επίσης οι ασθενείς ομάδες κορυφών, υποδεικνύοντας ότι σχεδόν όλα τα  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}$  της ομάδας  $^{\text{II}}$  οξειδώθηκαν σε ομάδα  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}^{\text{III}}$ . Η μικρή διαφορά των εντάσεων κορυφής κατά τη διάρκεια μιας ολόκληρης διαδικασίας φόρτισης/εκφόρτισης μπορεί να αποδοθεί στη μη αναστρέψιμη παρεμβολή μερικών ιόντων νατρίου στο πλαίσιο. Ακόμη, δεν αποδεικνύεται ότι η δομική αλλαγή του MnHCF-S-170 είναι πλήρης αναστρέψιμη κατά τη διάρκεια της παρεμβολής ιόντων Na. Κατά τη διαδικασία φόρτισης, με την  $\text{Na}^+$  εξαγωγή από MnHCF-S-170, το φάσμα XRD δείχνει μια διαδικασία συγχώνευσης διπλών σε μεμονωμένες κορυφές στους  $\approx 25^\circ$ , υποδεικνύοντας έναν μετασχηματισμό φάσης από μια μονοκλινική φάση σε ένα κυβικό. Στην φόρτιση αρχικά δεν παρατηρείται αλλαγή στη μονοκλινική φάση, ενώ στην συνέχεια επικρατεί μία μίξη καταστάσεων καταλήγει στην κυβική. Κατά την εκκένωση γίνεται η αντίστροφη διαδικασία πηγαίνοντας από την κυβική στην μονοκλινική φάση. Η όλη διαδικασία εξέλιξης βοηθά το MnHCF-S-170 να έχει σταθερότητα ανακύκλωσης.

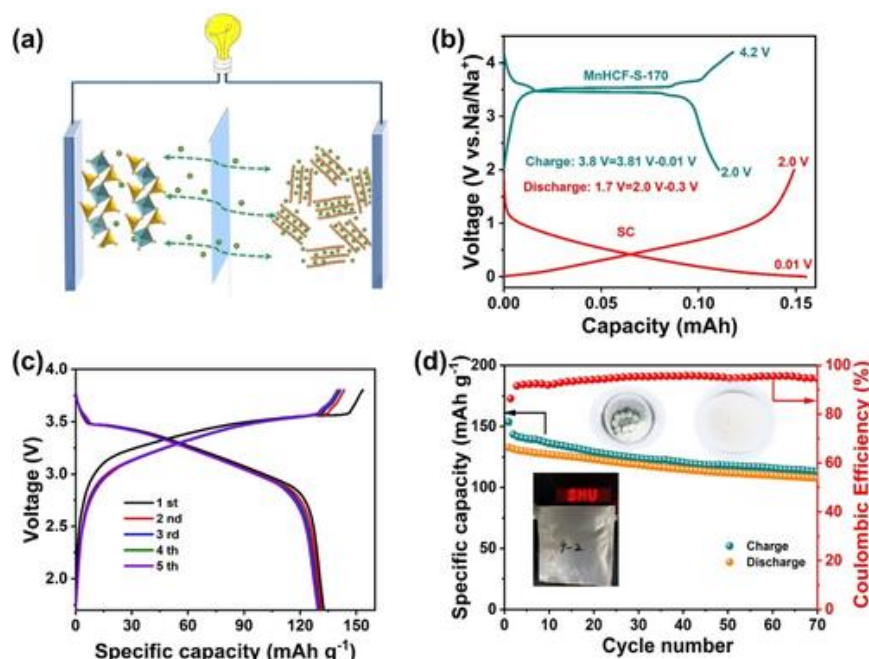


Εικόνα 23: Μηχανισμός αποθήκευσης νατρίου. α) Επιφάνεια χρωμάτων 3D Raman in situ με προβολή, β) 2D διάγραμμα περιγράμματος και γ) φάσματα γραμμής (αριστερά) και

αντίστοιχο προφίλ γαλβανοστατικής τάσης φόρτισης/εκφόρτισης σε πυκνότητα ρεύματος 30 mA g<sup>-1</sup> (δεξιά).

Η απόδοση του MnHCF-S-170 σε όλες τις κλιματικές συνθήκες είναι εντυπωσιακή. Η συμπεριφορά της ευστάθειας στον αέρα μπορεί να διευκολύνει την αποθήκευση και τη μεταφορά των υλικών. Το μίγμα απέδωσε μια υψηλή αναστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 132 mAh g<sup>-1</sup> στους πρώτους πέντε κύκλους στους -10 °C, η οποία αυξήθηκε έως και 153 mAh g<sup>-1</sup> καθώς αυξήθηκε και η θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 50 °C. Επιπλέον, το ηλεκτρόδιο MnHCF-S-170 παρουσιάζει καλύτερη απόδοση ρυθμού σε ζεστό περιβάλλον, γεγονός που οφείλεται στον υψηλότερο λόγο διάχυσης Na<sup>+</sup> στο δομικό πλαίσιο σε υψηλή θερμοκρασία. Γενικά, μετά από δοκιμές βρέθηκε ότι οι επιδόσεις του MnHCF-S-170 σε διάφορα κλίματα είναι καλύτερες από εκείνες των MnHCF-L και MnHCF-S, αφού η κρυσταλλική του δομή δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία.

Έγιναν μελέτες με το MnHCF-S-170 ως υλικό καθόδου και μαλακό άνθρακα ως υλικό ανόδου. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται το πλήρες κύταρρο. Το παράθυρο τάσης ορίστηκε στα 1,7–3,8 V και η αναλογία χωρητικότητας μεταξύ των αρνητικών και θετικών ηλεκτροδίων (αναλογία N/P) ήταν 1,2 για να γίνει ορθολογικά πλήρης χρήση τόσο της καθόδου όσο και της ανόδου, όπως φαίνεται στο β. Στο γ, φαίνονται τα αποτελέσματα της πλήρους κυψέλης. Πέτυχε ειδική χωρητικότητα 133 mAh g<sup>-1</sup> σε πυκνότητα ρεύματος 15 mA g<sup>-1</sup> και διατήρηση χωρητικότητας περίπου 81,5 % στα 15 mA g<sup>-1</sup> μετά από 70 κύκλους.



Εικόνα 24: Ηλεκτροχημική απόδοση πλήρους κυψέλης θήκης με βάση την κάθοδο MnHCF-S-170 και την άνοδο μαλακού άνθρακα. α) Σχηματική απεικόνιση του πλήρους κελιού. β) Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης των ηλεκτροδίων MnHCF-S-170 και μαλακού άνθρακα για τον προσδιορισμό του εύρους τάσης για πλήρεις κυψέλες. γ) Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης της πλήρους κυψέλης για τους πρώτους 5 κύκλους και δ) κυκλική απόδοση της πλήρους κυψέλης (εισαγωγή: ο φωτισμός ενός πίνακα λευκής διόδου εκπομπής φωτός (LED) που κινείται από την πλήρη κυψέλη).

[42]

### PBA με βάση το Fe, δηλαδή το Fe (FeHCF)

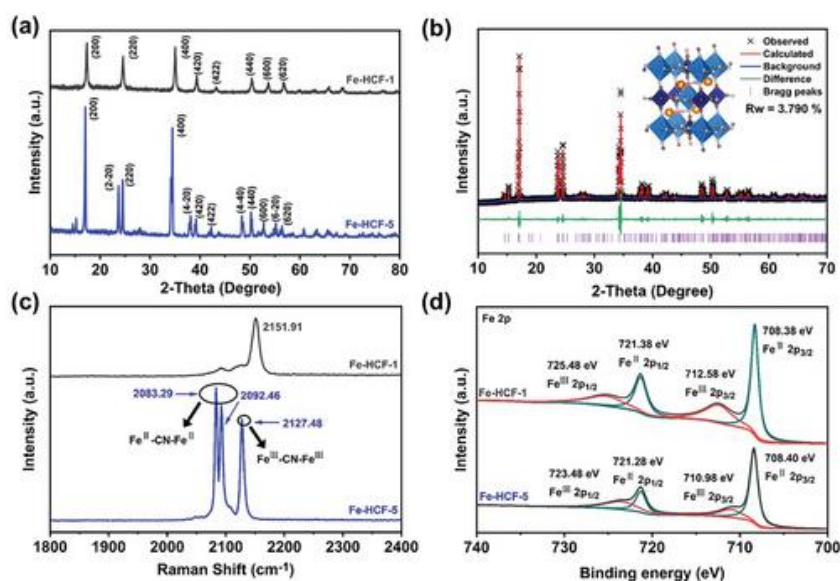
Τα PBA μπορούν να συντεθούν μέσω μιας απλής αντίδρασης συν-κατακρήμνισης μεταξύ κατιόντων μετάλλων μετάπτωσης όπως το  $\text{Mn}^{2+}$  και τα εξακυανοφερρικά  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ανιόντα. Η διαδικασία είναι συνήθως γρήγορη, όμως δημιουργεί μεγάλο αριθμό κενών θέσεων, οι οποίες καταλαμβάνονται από νερό και έχουν ως αποτέλεσμα κακή κρυσταλλικότητα.

Μια μέθοδος που δύναται να λύσει τα προβλήματα είναι η μέθοδος συν-κατακρήμνισης με τη βοήθεια πυροφωσφορικών. Μέσω της συγκεκριμένης διαδικασίας, είναι δυνατό να συντεθεί το υλικό  $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ , που συμβολίζονται και ως Fe-HCF-5 και το HCF σημαίνει εξακυανοφερρικό. Το Fe-HCF-5 έχει επιτύχει υψηλή ειδική ικανότητα

εκφόρτισης  $152,0 \text{ mA h g}^{-1}$ , δηλαδή σχεδόν το 90% της θεωρητικής ειδικής χωρητικότητάς του. Ακόμη, παρουσιάζει εξαιρετική απόδοση ρυθμού με εξαιρετικά υψηλή χωρητικότητα  $112,4 \text{ mA h g}^{-1}$  στους 10 C και εντυπωσιακή αναστρεψιμότητα κατά τη διάρκεια της εισαγωγής του νατρίου και της εξαγωγής των ιόντων. Έχουν πραγματοποιηθεί και πειράματα προκειμένου να μελετηθεί πόσο είναι δυνατή η πρακτική του εφαρμογή. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε το Fe-HCF-5 ως κάθοδος και ο σκληρός άνθρακας (HC) ως άνοδος. Τα αποτελέσματα ήταν θετικά, αφού παρουσίασε σταθερή απόδοση κύκλου και υψηλή χωρητικότητα.

Η διαδικασία σύνθεσης του Fe-HCF-1 έγινε μέσω της μεθόδου συγκαταβύθισης. Οι κύβοι FeHCF υψηλής κρυσταλλικότητας (Fe-HCF-5) συντέθηκαν μέσω συν-καθίζησης υποβοηθούμενης από πυροφωσφορικό. Το πυροφωσφορικό μπορεί να ρυθμίσει την κίνηση των κατιόντων και την ανάπτυξη κόκκων στα PBA, διότι είναι παραδοσιακός χηλικός παράγοντας για ιόντα μετάλλων μετάπτωσης. Το πυροφωσφορικό νάτριο επιβραδύνει την ανάπτυξη των κόκκων, βελτιώνοντας την κρυσταλλικότητα του προϊόντος.

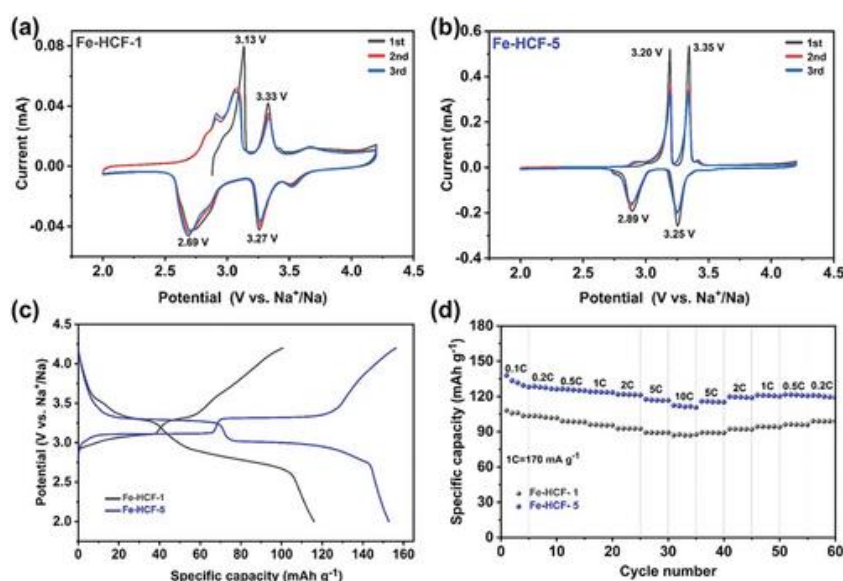
Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Οι κορυφές του Fe-HCF-5 συμπίπτουν με το τυπικό πρότυπο της μονοκλινικής φάσης. Οι κορυφές διαχωρισμού προκαλούνται από τη μετάβαση φάσης από κυβικό σε μονοκλινικό λόγω της δομικής παραμόρφωσης που προκαλείται από το πρόσθετο  $\text{Na}^+$  που εισάγεται στο κρυσταλλικό πλαίσιο των PBA. Ένα συμπέρασμα που διαφαίνεται είναι ότι ο Fe-HCF-5 είναι μονοκλινικής φάσης με την ομάδα χώρου  $P2_1/n$  και οι παράμετροι του πλέγματος είναι  $a = 10.490 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.476 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.242 \text{ \AA}$  και  $\beta = 92.775^\circ$ , αντίστοιχα. Ενώ, ο Fe-HCF-1 ανήκει σε κυβική φάση (Fm-3m) με  $a = b = c = 10,209 \text{ \AA}$ . Οι χημικοί τύποι υπολογίζονται ως  $\text{Na}_{0,47} \text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,791}$  και  $\text{Na}_{1,97} \text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,986}$ , αντίστοιχα, σύμφωνα με τη βελτίωση του Rietveld. Το γ παρουσιάζει τα φάσματα Raman των σκονών Fe-HCF-1 και Fe-HCF-5 μεταξύ  $1800$  και  $2400 \text{ cm}^{-1}$ . Το Fe-HCF-5 έχει τρεις κορυφές, ενώ το Fe-HCF-1 έχει μόνο μία. Οι ισχυρότερες κορυφές Raman και XRD στο Fe-HCF-5 οφείλονται στην αργή διαδικασία κρυστάλλωσης, που οδηγεί σε σημαντική αύξηση της κρυσταλλικότητας. Στο σχήμα δ είναι τα φάσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X του Fe σε Fe-HCF-1 και Fe-HCF-5. Από αυτά τα διαγράμματα φαίνεται ότι η πλειοψηφία του Fe στο Fe-HCF-5 εμφανίζεται δισθενής, ενώ ο τρισθενής σίδηρος δεν παρατηρείται.



Εικόνα 25: α) Μοτίβα XRD του Fe-HCF-1 και του Fe-HCF-5, β) Το εξευγενισμένο σχέδιο XRD του Rietveld του Fe-HCF-5, γ) Φάσματα Raman και δ) Φάσματα Fe 2p XPS του Fe-HCF-1 και Fe- HCF-5.

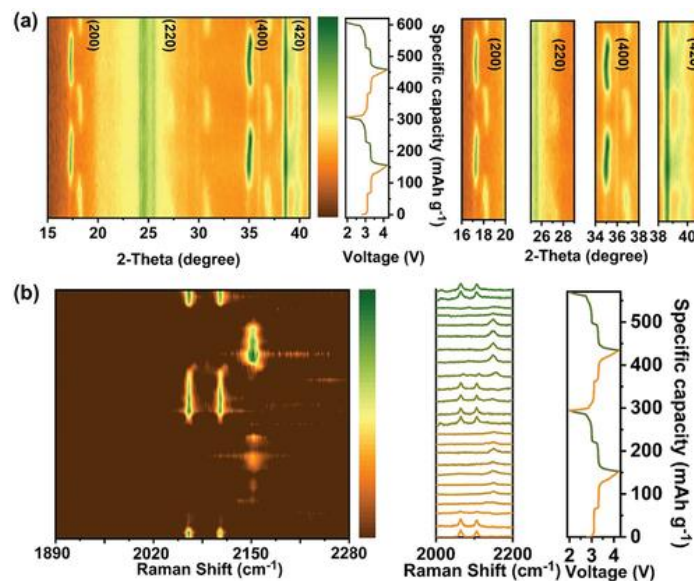
Οι συνθήκες του πειράματος ήταν μεταξύ 2,0 και 4,2 V και χρησιμοποιήθηκε μέταλλο νατρίου ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας (CV) στα 0,1 mV s<sup>-1</sup>. Το Fe-HCF-1 εμφανίζει τρία ζεύγη αντιστρεπτών κορυφών οξειδωσης/αναγωγής, ενώ το Fe-HCF-5 εμφανίζει συμμετρικές κορυφές με δύο ζεύγη οξειδοαναγωγής στα 3,20 V/2,89 V και 3,35 V/3,25 V, λόγω της αντίδρασης οξείδωσης/αναγωγής του Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Στο σχήμα γ φαίνονται οι καμπύλες γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης (GCD) σε πυκνότητα ρεύματος 0,1 C, όπου ισχύει 1 C = 170 mA h g<sup>-1</sup>. Η ειδική ικανότητα εκφόρτισης του Fe-HCF-5, με τιμή 152 mA h g<sup>-1</sup>, στον πρώτο κύκλο είναι υψηλότερη από εκείνη του Fe-HCF-1, με τιμή 114 mA h g<sup>-1</sup>. Επιπρόσθετα, το Fe-HCF-1 παρουσιάζει μεγαλύτερη πόλωση τάσης, η οποία σχετίζεται με μια μεγάλη ποσότητα κενών θέσεων Fe(CN)<sub>6</sub> στο πλέγμα του. Το Fe-HCF-5 διατηρεί την χωρητικότητά του έως και 108 mA h g<sup>-1</sup> μετά από 100 κύκλους, δηλαδή περίπου 80,6%. Γενικά, το Fe-HCF-1 και το Fe-HCF-5 ελέγχθηκαν σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος από 0,1 έως 10 C. Με βάση τα αποτελέσματα, το Fe-HCF-5 παρουσίασε μακράν καλύτερη απόδοση ρυθμού από το Fe-HCF-1. Είχε εντυπωσιακή απόδοση τάχιστης φόρτισης και παρόλο την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος στους 10 C, η χωρητικότητά του

διατηρήθηκε στα  $112,4 \text{ mA h g}^{-1}$ , δηλαδή περίπου 87,5%. Οπότε, το Fe-HCF-5 είναι μία άλλη υποσχόμενη εναλλακτική για την κάθοδο των μπαταριών νατρίου.



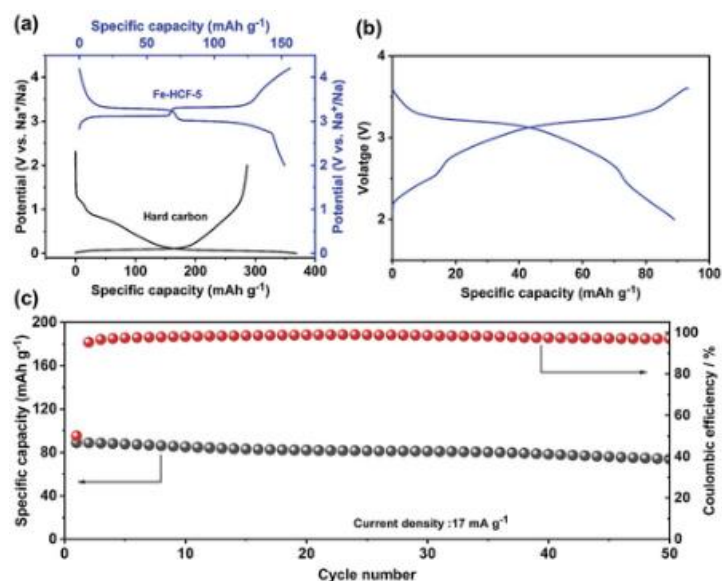
Εικόνα 26: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των Fe-HCF-1 και Fe-HCF-5. α, β) Τυπικές καμπύλες CV που συλλέγονται με ρυθμό σάρωσης  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ , γ) προφίλ τάσης φόρτισης/εκφόρτισης σε πυκνότητα ρεύματος  $17 \text{ mA g}^{-1}$ , δ) απόδοση ρυθμού για το εύρος πυκνότητας ρεύματος από 17 έως  $1700 \text{ mA g}^{-1}$ .

Ο μηχανισμός αποθήκευσης ιόντων νατρίου του Fe-HCF-5 μελετήθηκε μέσω *in situ* XRD και *in situ* φασματοσκοπίας Raman, προκειμένου να αναλυθεί η διαδικασία φόρτισης/εκφόρτισης. Τα αποτελέσματα περιγράφονται στην παρακάτω εικόνα. Κατά τη διαδικασία φόρτισης για την εξαγωγή  $\text{Na}^+$  από το κρυσταλλικό πλαίσιο του Fe-HCF-5, παρουσιάζεται μια διαδικασία συγχώνευσης διπλών σε μεμονωμένες κορυφές, υποδεικνύοντας έναν μετασχηματισμό φάσης από μια μονοκλινική φάση σε μια κυβική φάση κατά τη διάρκεια της αποσυμπίεσης  $\text{Na}^+$ . Στην συνέχεια, γίνεται η μετατροπή στην τετραγωνική φάση και στην εκφόρτιση λαμβάνει μέρος η αντίστροφη διαδικασία, επιστρέφοντας οι κορυφές στις αρχικές τους συνθήκες. Μέσω των διαδικασιών υποδεικνύεται η εντυπωσιακή αναστρεψιμότητα και η σταθερή δομή του.



Εικόνα 27: α) In situ XRD μοτίβα του Fe-HCF-5 με αντίστοιχες καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης και 2D εικόνες περιγράμματος. β) In situ φάσματα Raman του Fe-HCF-5 με αντίστοιχες καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης και 2D εικόνες περιγράμματος.

Υλοποιήθηκε και πείραμα για την δημιουργία μιας πλήρους λειτουργικής κυψέλης για ναδειχθεί πόσο είναι δυνατή ή όχι η πρακτική εφαρμογή του σε μπαταρίες νατρίου. Χρησιμοποιήθηκε το Fe-HCF-5 ως κάθοδο και ο σκληρός άνθρακας (HC) ως άνοδο. Αρχικά, είχε χαμηλή κουλομβική απόδοση, εξαιτίας των αναστρέψιμων αντιδράσεων και του σχηματισμού στρωμάτων ενδιάμεσης φάσης στερεού ηλεκτρολύτη (SEI) στα ηλεκτρόδια. Η πλήρης κυψέλη διατήρησε την χωρητικότητα της 83,24% σε 50 κύκλους σε πυκνότητα  $17 \text{ mAh g}^{-1}$ , φανερώνοντας την σταθερότητά της.



Εικόνα 28: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες του Fe-HCF-5/HC. α) Προφίλ GCD μισών κυττάρων Fe-HCF-5 και HC σε πυκνότητα ρεύματος 17 mA g<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. β) Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης πλήρους κυψέλης στα 17 mA g<sup>-1</sup>. γ) Απόδοση μακράς διάρκειας κύκλου της πλήρους κυψέλης σε πυκνότητα ρεύματος 17 mA g<sup>-1</sup> (η ειδική χωρητικότητα υπολογίζεται από την ενεργή μάζα του Fe-HCF-5).

[43]

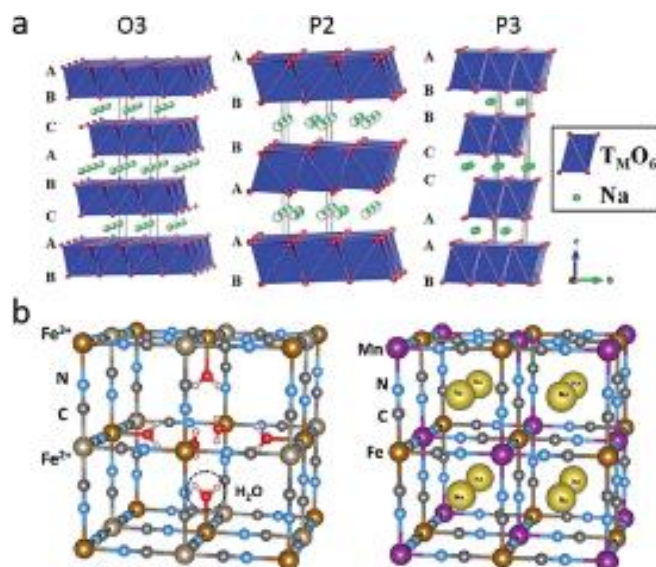
### Οξείδια μετάλλων με στρώματα μετάβασης έναντι Prussian blue analogue

Η συνεχής μελέτη και έρευνα σχετικά με συστήματα πλήρους κυψέλης είναι επιτακτική. Αυτές οι έρευνες μπορεί να οδηγήσουν σε μαζική εμπορευματοποίηση των μπαταριών νατρίου. Ωστόσο, πρέπει να ληφθούν υπόψιν και άλλοι εξίσου σημαντικοί παράγοντες, όπως το κόστος, η φιλικότητα προς το περιβάλλον και η ανακύκλωση των υλικών. Τα πιο υποσχόμενα υλικά για την κάθοδο των SIB είναι τα οξείδια μετάλλων με στρώματα και τα Prussian blue analogue. Παρακάτω γίνεται μια σύγκριση μεταξύ των κατηγοριών αυτών προκειμένου να επιταχυνθεί η ευρεία κυκλοφορία των SIB στην αγορά.

Μια ιδανική κάθοδος είναι απαραίτητο να διαθέτει ορισμένες ιδιότητες. Οι πιο κύριες είναι να έχει υψηλή ειδική χωρητικότητα, δηλαδή να μπορεί να χωρέσει μεγάλη ποσότητα αλκαλικών ιόντων. Πρέπει να έχει υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής όπως και μεγάλη διάρκεια ζωής. Ακόμη, είναι απαραίτητο να διαθέτει μεγάλο συντελεστή διάχυσης για ιόντα Na<sup>+</sup> και υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Μία άλλη ιδιότητα είναι η υψηλή

χημική και θερμική σταθερότητα καθώς και να είναι συμβατό με τους ηλεκτρολύτες για την μέγιστη ασφάλεια. Τέλος, πρέπει να είναι φιλικό προς το περιβάλλον, να υπάρχουν άφθονοι πόροι και να είναι οικονομικά αποδεκτό.

Οι παραπάνω ιδιότητες συναντιούνται στα οξείδια μετάλλων,  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ , με στρώματα και στα Prussian blue analogue. Με βάση αποτελέσματα ερευνών έχουν αποκλειστεί ορισμένα στοιχεία, ενώ άλλα είναι υποψήφια ως πιθανή κάθοδο. Για τα  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ , μερικά στοιχεία, όπως το  $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ , έχουν απορριφθεί, διότι αποσυμπίεζον και παρεμβάλουν αντιστρεπτά ένα μικρό αριθμό ιόντων  $\text{Na}^+$  και έχουν περιορισμένη ειδική χωρητικότητα. Τα υλικά τύπου O3 έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Na από τα υλικά φάσης P2. Τα μεγάλα φύλλα  $\text{MO}_6$  παρέχουν δισδιάστατα κανάλια μεταφοράς για την εξαγωγή/εισαγωγή ιόντων  $\text{Na}^+$  μεταξύ τους, παρέχοντας υψηλή ειδική χωρητικότητα στο  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ . Ο μετασχηματισμός από O2 ή P2 σε O3 ή P3 δεν είναι δυνατός λόγω της μεγάλης ενέργειας που απαιτείται για τη διάσπαση των δεσμών  $\text{Mn-O}$ . Ακόμη, η προϊόνταση χρησιμοποιείται για την αντιστάθμιση νατρίου εξαιτίας της χαμηλής κουλομβικής απόδοσης της ανόδου σε πλήρεις κυψέλες, δεν είναι επιθυμητή, λόγω του αυξημένου κόστους και της πολύπλοκης διαδικασίας της. Έχουν γίνει πολλές μελέτες, οι οποίες καταλήγουν ότι τα υλικά με βάση το Mn είναι προτιμότερα, ειδικά εκείνα με περισσότερα από ένα είδη μεταλλικών στοιχείων μετάπτωσης. Σε συνδυασμό με σκληρό άνθρακα ως άνοδο, αυτά τα υλικά δίνουν υψηλή μέση τάση, μεγάλη αναστρέψιμη χωρητικότητα και υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Συνοπτικά, η πρακτική εφαρμογή των  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  είναι δύσκολη λόγω του περιορισμένου χρόνου ζωής, της ευαισθησίας στον αέρα και στις μη αναστρέψιμες μεταβάσεις φάσης.



Εικόνα 29: Σχηματικές απεικονίσεις των κρυσταλλικών δομών α) στρωματοποιημένου  $\text{Na}_x \text{MO}_2$  . β)  $\text{PB} (\text{Fe}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n \text{H}_2 \text{O})$  και τυπικά  $\text{PBA} (\text{Na}_x \text{MnFe}(\text{CN})_6)$  .

Τα PBA μπορούν να παρεμβάλουν αναστρέψιμα μεγάλες ποσότητες ιόντων  $\text{Na}^+$  και να επιδείξουν εξαιρετικό δυναμικό. Ωστόσο, έχουν δυσκολία στην πρακτική τους εφαρμογή λόγω της μεγάλης ποσότητας νερού που περιέχουν. Το νερό μπορεί να προκαλέσει παραμόρφωση του πλέγματος και δομική κατάρρευση κατά τη διάρκεια της εξαγωγής/εισαγωγής  $\text{Na}^+$ . Ως αποτέλεσμα παρουσιάζουν χαμηλή ειδική χωρητικότητα, χαμηλή ενεργειακή απόδοση και υποβάθμιση της ηλεκτροχημικής απόδοσης. Τα PBA με υψηλή περιεκτικότητα σε Na αναμένεται πάντα να εξασφαλίζουν υψηλές χωρητικότητες καθώς και σταθερές δομές με λίγες κενές θέσεις. Χρησιμοποιούνται διάφορες στρατηγικές για την μείωση της ποσότητας του νερού, οι οποίες βασίζονται στη χονδροποίηση των σωματιδίων, την αφυδάτωση των δειγμάτων PBA, την εισαγωγή περισσότερων αλκαλικών ιόντων στο πλαίσιο για μειωμένη ποσότητα ζεολιθικού νερού και τη μείωση της ποσότητας κενών θέσεων για μειωμένο συντονισμένο νερό. Οι μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε PBA που περιέχουν Fe ή Mn. Τα PBA που βασίζονται σε Fe υποφέρουν από χαμηλές χωρητικότητες και χαμηλές τάσεις λειτουργίας, με αποτέλεσμα μη ικανοποιητικές ενεργειακές πυκνότητες. Ενώ τα PBA που βασίζονται σε Mn διαθέτουν υψηλότερες τάσεις εργασίας και παρουσιάζουν κακή σταθερότητα ανακύκλωσης λόγω της παραμόρφωσης Jahn-Teller του  $\text{Mn}^{3+}$ . Το υψηλής ποιότητας (HQ)- $\text{Ni}_{0,3} \text{Co}_{0,7} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  PBA, γνωστό ως HQ-NiCoFe, παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας

κιτρικό τρινάτριο, πολυβινυλοπυρρολιδόνη και NaCl ως χηλικό παράγοντα, επιφανειοδραστικό και πρόσθετο ιόντων, έδειξε υψηλή ειδική χωρητικότητα και καλύτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες από τα υπόλοιπα δείγματα. Ένα άλλο πλήρες στοιχείο που έχει  $\text{Ni}_{0,3} \text{Co}_{0,7} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ως κάθοδο και  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ως άνοδο, απέδωσε καλή αναστρέψιμη χωρητικότητα.

Προκειμένου να βρεθεί η καταλληλότερη επιλογή για την εμπορευματοποίηση των μπαταριών νατρίου, συγκρίνονται τα υλικά με βάση την ηλεκτροχημική τους απόδοση, τη καταλληλότητα για μαζική παραγωγή, το κόστος και τη φιλικότητα προς το περιβάλλον.

#### Ηλεκτροχημική απόδοση

Τα PBA με υψηλή κρυσταλλικότητα, υψηλή περιεκτικότητα σε Na, χαμηλές κενές θέσεις και χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό προσφέρουν βελτιωμένη ηλεκτροχημική απόδοση. Με ορισμένες στρατηγικές μπορούν να κάνουν τον κατάλληλο σχεδιασμό σύνθεσης, έλεγχο μορφολογίας, ποιοτικό έλεγχο και επεξεργασία αφυδάτωσης μαζί με τροποποίηση της επιφάνειας. Στην βιομηχανία το κύριο ελάττωμα είναι ότι τα υλικά σε νανομεγέθη απορροφούν εύκολα την υγρασία. Συνεπώς, είναι δύσκολο να κατασκευαστεί μια κατάλληλη επίστρωση ηλεκτροδίων κατά τη διαδικασία κατασκευής της μπαταρίας. Η ενεργειακή πυκνότητα μπορεί να φτάσει τα  $136 \text{ Wh kg}^{-1}$  σε μια πλήρη κυψέλη και να διατηρηθούν εκατοντάδες κύκλοι. Από την άλλη μεριά, τα  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  τύπου P2 απαιτούν περίπλοκες και ακριβές διαδικασίες προκειμένου να δώσουν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά. Τα  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  τύπου O3 δίνουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και υψηλή αρχική απόδοση Coulomb σε πλήρεις κυψέλες. Η πιο ευρεία χρησιμοποιούμενη μέθοδος που δίνει καλές ηλεκτροχημικές αποδόσεις είναι η εισαγωγή μικρών ποσοτήτων κατιονικής υποκατάστασης. Ακόμη, τα  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  μικτών φάσεων τύπου P και/ή O παρέχουν μεγαλύτερη σταθερότητα στον αέρα και βελτιώνεται η ηλεκτροχημική απόδοση, προσφέροντας ενεργειακή πυκνότητα μεγαλύτερη από  $200 \text{ Wh kg}^{-1}$  σε μια κυψέλη θήκης.

#### Αύξηση του δυναμικού

Τα PBA βασίζονται σε υδατικές χημικές ουσίες και μπορούν να συντεθούν σε χαμηλή θερμοκρασία μέσω της μεθόδου συγκαταβύθισης, της μεθόδου υδροθερμικής/διαλυτοθερμικής μεθόδου και της μεθόδου ηλεκτροαπόθεσης. Οι

υδροθερμικές/διαλυτοθερμικές μέθοδοι χρειάζονται υψηλή θερμοκρασία και συνθήκες υψηλής πίεσης, οπότε είναι δύσκολο να υλοποιηθούν. Τα στοιχεία που επιλέγονται είναι τα Fe και Mn, τα οποία είναι άφθονα και προσβάσιμα. Τα  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  γίνονται με τρεις μεθόδους, με την μέθοδο στερεάς κατάστασης, τη sol-gel και τη συγκαταβύθιση. Η μέθοδος της συγκαταβύθισης είναι η καταλληλότερη μέθοδος για μαζική παραγωγή. Οι άλλες δύο μέθοδοι είναι πιο δύσκολο να υλοποιηθούν και δεν παρουσιάζουν πλεονεκτήματα για μαζική παραγωγή.

#### Κόστος

Το κόστος των πρώτων υλικών παίζει καθοριστικό παράγοντα. Τα άφθονα στοιχεία, όπως Fe, Mn και Cu, έχουν λογικές τιμές. Τα PBA δεν περιέχουν σπάνια ή ακριβά υλικά, οπότε μπορούν να δημιουργήσουν μπαταρίες νατρίου χαμηλού κόστους. Στα  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  πρέπει να ελέγχεται και να μειωθεί η χρήση ακριβών στοιχείων, όπως Ni, Co, Mg και Ti. Τα PBA με βάση το Fe και το  $\text{Na}_{0,9}\text{Fe}_{0,22}\text{Mn}_{0,30}\text{Cu}_{0,48}\text{O}_2$  τύπου O3 είναι καλές επιλογές. Ωστόσο, εκτός από τα υλικά πρέπει να ληφθούν υπόψιν και άλλοι παράγοντες, όπως οι πρόσθετες διεργασίες τροποποίησης.

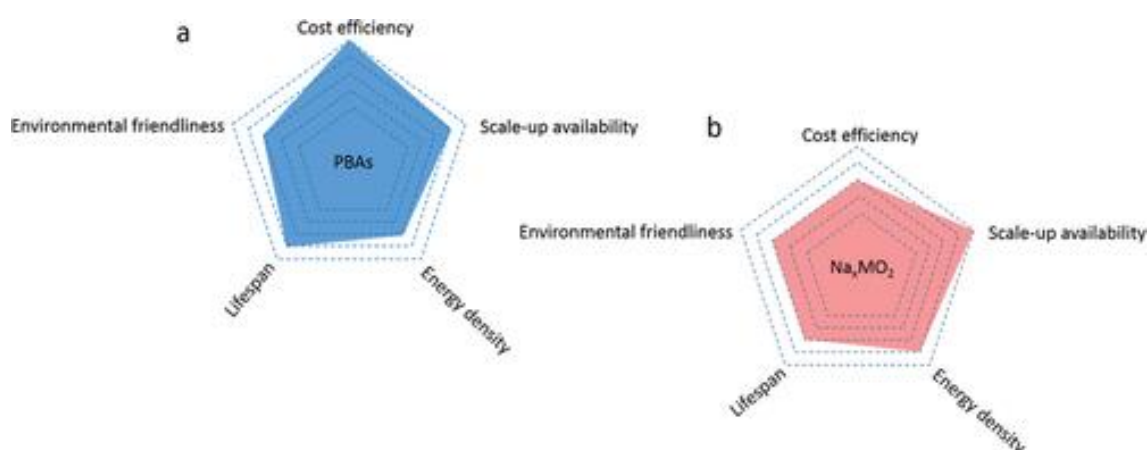
#### Φιλικότητα προς το περιβάλλον

Ιδανικά είναι κρίσιμο να περιοριστεί η χρήση υλικών που είναι τοξικά προς το περιβάλλον. Τα PBA δεν περιέχουν τοξικά στοιχεία, ενώ τα  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  μπορεί να περιέχουν V και το Cr, τα οποία πρέπει να αποφεύγονται. Επιπλέον, τα  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  κατά την διαδικασία επεξεργασίας τους εκπέμπουν μεγάλα ποσοστά άνθρακα. Κατά την διαδικασία παραγωγής PBA απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού. Στο τέλος της διαδικασίας σχηματίζονται λύματα, τα οποία μπορεί να περιέχουν μια ορισμένη ποσότητα ιόντων άλατος και υπολειμματικά πρόσθετα. Είναι απαραίτητο, δηλαδή, να βρεθούν στρατηγικές ανακύκλωσης υλικών, για παράδειγμα το υπολειμματικό υγρό να ανακυκλώνεται και να χρησιμεύει ως μητρικό διάλυμα για περαιτέρω προετοιμασία.

Συνοπτικά, τα PBA και το  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  αποδίδουν αρκετά υψηλές αποδόσεις στην ηλεκτροχημική απόδοση, στη δυνατότητα κλιμάκωσης, στην αποδοτικότητα κόστους και στη φιλικότητα προς το περιβάλλον για την εμπορευματοποίηση του SIB. Τα PBA είναι υποσχόμενοι υποψήφιοι για μπαταρίες μεγαλύτερης διάρκειας λόγω της εντυπωσιακής

σταθερότητας στον κύκλο. Το  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  είναι ιδανικό για SIB που απαιτούν υψηλές ενεργειακές πυκνότητες. Ο ήδη υπάρχων εξοπλισμός για τα LIB μπορεί να μετατραπεί και να χρησιμοποιηθεί στα SIB με κάθοδο  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ . Οι πρώτες ύλες για PBA είναι φθηνότερες και πιο προσιτές από αυτές του  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ . Τα PBA που βασίζονται σε Fe και Mn και τα PBA τύπου O3 ή μικτά P-/O-τύπου  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  με μη τοξικά συστατικά είναι υποψήφιοι για τα SIB.

[44]



Εικόνα 30: Αξιολόγηση και σύγκριση διαφορετικών πτυχών α) PBAs και β)  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  για εμπορευματοποίηση SIB.

#### 4.10.2 Άνοδος

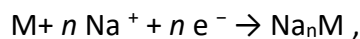
Η άνοδος των SIB παρουσιάζει ασταθή απόδοση και περιορισμένη χωρητικότητα. Είναι ο πιο κύριος παράγοντας που εμποδίζει την ανάπτυξη και την εμπορευματοποίηση των SIB. Παρακάτω παραθέτουμε ορισμένα υλικά που προτιμώνται για την άνοδο των SIB. Υπάρχουν τρεις τύποι ανόδων. Διαχωρίζονται ανάλογα με τη δομική αλλαγή, το τελικό προϊόν εκφόρτισης και τις ηλεκτροχημικές συμπεριφορές που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της νατρίωσης και της αφυδάτωσης. Οι κατηγορίες ταξινομούνται ανάλογα με τις αντιδράσεις παρεμβολής, τις αντιδράσεις κράματος και τις αντιδράσεις μετατροπής.

### Υλικά ανόδου παρεμβολής

Σε αυτή την κατηγορία τα κυρίαρχα υλικά είναι με βάση τον άνθρακα. Τα υλικά αυτά χωρίζονται σε γραφίτη άνθρακα, διογκωμένο γραφίτη και άμορφο άνθρακα, non-graphitized hard carbon και soft carbon. Υπόκεινται διαφορετικούς μηχανισμούς σε διαφορετικά συστήματα ηλεκτρολυτών. Ο άμορφος άνθρακας παρουσιάζει μηχανισμό προσρόφησης και παρεμβολής σε ηλεκτρολύτες που βασίζονται σε εστέρα. Οι άνθρακες με γραφίτη εμφανίζουν χαμηλή ικανότητα παρεμβολής σε ηλεκτρολύτη που βασίζεται σε εστέρα. Ο διογκωμένος γραφίτης αντιμετωπίζει μηχανισμό προσρόφησης και παρέμβασης κατά την εκφόρτιση και φόρτιση σε ηλεκτρολύτες που βασίζονται σε εστέρα. Από όλα τα υλικά ξεχωρίζει ο hard carbon λόγω της μεγάλης του ικανότητας παρεμβολής, των χαμηλών τάσεων τάσης φόρτισης και εκφόρτισης και των τεχνολογιών προετοιμασίας χαμηλού κόστους.

### Υλικά ανόδου κράματος

Πολλά υλικά, όπως τα Sn, Sb, Bi, Si, Ge και P, παρουσιάζουν μηχανισμούς αντίδρασης κράματος. Η εξίσωση για τις ανόδους κράματος είναι η εξής:



όπου το  $Na_n M$  είναι ένα δυαδικό κράμα.

Ένας υψηλός αριθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων σημαίνει υψηλή χωρητικότητα ανάλογα με το ατομικό βάρος των μετάλλων κραμάτων. Αυτά τα υλικά έχουν υψηλές θεωρητικές ικανότητες, με μειονέκτημα ότι έχουν και μεγάλη διαστολή όγκου κατά τη διαδικασία νάτρισης (sodiation process). Βιώνουν συνεχή κονιοποίηση (pulverization) κατά τη διάρκεια της long-term cycling, γεγονός που δυσκολεύει την εμπορευματοποίηση των SIB.

### Υλικά ανόδου μετατροπής

Τα στοιχεία μετατροπής είναι μη μεταλλικά στοιχεία που μπορούν να σχηματίσουν ενώσεις νατρίου κατά τη διαδικασία της νατρίωσης. Μερικά στοιχεία είναι P, S, O, N, F και Se. Πρέπει να συνδυάζονται με μεταλλικά ή μη μεταλλικά στοιχεία, κράματα ή μη, για να σχηματίσουν ενώσεις που περιλαμβάνουν οξείδια, σουλφίδια, σεληνίδια, φθοριούχα και νιτρίδια. Η νατρίωση περιγράφεται ως εξής:



Εάν το M είναι ένα είδος μη ενεργού στοιχειώδους, δεν συμβάλλει στην όλη χωρητικότητα. Όταν τα μη μεταλλικά στοιχεία συνδέονται χημικά με μέταλλα κράματος, εμφανίζεται ένας συνδυασμένος μηχανισμός αντίδρασης μετατροπής-κράματος που οδηγεί σε πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα από τα καθαρά μέταλλα κράματος. Το προϊόν εκκένωσης (discharge product) παρέχει υψηλή αγωγιμότητα και το προϊόν εκκένωσης του στοιχείου μετατροπής προστατεύει το προϊόν εκκένωσης κράματος από τη συσσωμάτωση. Τα οξείδια, τα σουλφίδια και τα φωσφίδια έχουν αρκετές ικανότητες με χαμηλά δυναμικά. Όμως, οι άνοδοι μετατροπής αντιμετωπίζουν δυσκολίες, οι οποίες δυσκολεύουν την πρακτική εφαρμογή των SIB. Οι κυριότερες δυσκολίες είναι η διόγκωση του όγκου, η κατώτερη σταθερότητα ανακύκλωσης και η κονιοποίηση στη διαδικασία φόρτισης-εκφόρτισης. [45]

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά οι κατηγορίες υλικών για την άνοδο.

### **1. Υλικά ανόδου τύπου παρεμβολής**

Τα υλικά ανόδου τύπου παρεμβολής είναι φιλικά προς το περιβάλλον και έχουν μακροπρόθεσμη σταθερότητα στον κύκλο, παρουσιάζοντας, όμως, περιορισμένη ειδική χωρητικότητα. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο και να αναπτυχθεί ένα πλήρες κύτταρο, δοκιμάστηκε η μέθοδος ντόπινγκ ετεροατόμων, η εισαγωγή ελαττωμάτων, ο σχεδιασμός νανοδομής, η σύνθετη κατασκευή και η ρύθμιση κατάστασης φάσης.

Τα οργανικά υλικά ανόδου είναι μια άλλη επιλογή για την άνοδο. Ωστόσο, και αυτά παρουσιάζουν μειονεκτήματα, όπως η διάλυση και η χαμηλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων των οργανικών υλικών στον ηλεκτρολύτη. Η μοριακή μηχανική και ο σύνθετος σχεδιασμός είναι μια πιθανή λύση στα προβλήματα αυτά.

Τα υλικά μετατροπής, κράματος και ο συνδυασμός τους μετατροπής-κράμα, με υψηλή ειδική χωρητικότητα είναι μια άλλη πιθανή άνοδος για SIB. Τα προβλήματά τους είναι η δυσκολία παράτασης ζωής του κύκλου και η βελτίωση της ικανότητας ρυθμού. Αυτά προκύπτουν από την τεράστια διακύμανση της δομής και την ασθενή κινητική συμπεριφορά. Με συνεχείς μελέτες κατέληξαν ότι ο σχεδιασμός νανοδομών, η σύνθετη κατασκευή με αγωγίμους παράγοντες και η σύνθεση ετεροδομών μπορούν να περιορίσουν ως ένα βαθμό τα προβλήματα.

Τα υλικά τύπου παρεμβολής χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα ανθρακούχα υλικά και τα οξειδία με βάση το Ti. Κάποια παραδείγματα είναι ο γραφίτης, ο σκληρός άνθρακας, ο μαλακός άνθρακας, το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) και οι ενώσεις με βάση το Ti. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η εξαιρετική απόδοση κύκλου. Όμως, αρκετές φορές οδηγούν σε χαμηλή ειδική χωρητικότητα. Για αυτό υπάρχει αδιάκοπη μελέτη για στρατηγικές βελτίωσης των χαρακτηριστικών τους.

### **A. Υλικά με βάση τον άνθρακα**

Τα υλικά με βάση τον άνθρακα παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα, χαμηλή τάση φόρτισης, εκφόρτισης, είναι οικονομικά και φιλικά προς το περιβάλλον. Έχουν διαφορετικές δομές, γεγονός που συνεισφέρει στη ρύθμιση της ηλεκτροχημικής απόδοσης και στη κατασκευή σταθερών σύνθετων υλικών. Χωρίζονται σε υλικά γραφίτη και μη γραφίτη.

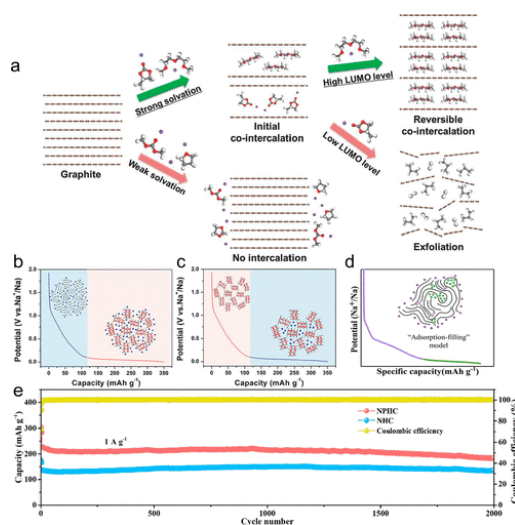
#### **A.1. Γραφίτης**

Ο γραφίτης δεν μπορεί να αποθηκεύσει αντιστρέψιμα το ιόν  $\text{Na}^+$  για να σχηματίσει ενώσεις. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της λειτουργικής θεωρίας πυκνότητας, DFT, ο χημικός δεσμός μεταξύ ατόμων αλκαλιμετάλλου και ατόμων άνθρακα χαρακτηρίζεται από την πλήρη μεταφορά φορτίου από αλκαλιμέταλλο σε άνθρακα. Η ενέργεια που απελευθερώνεται από τη μεταφορά ηλεκτρονίων από άτομα νατρίου σε άτομα άνθρακα είναι ανεπαρκής. Το αποτέλεσμα είναι να μην ενσωματώνεται εύκολα το ιόν του νατρίου στον γραφίτη, λόγω της χαμηλής ενέργειας δέσμευσης. Δηλαδή ο δυαδικός γραφίτης που παρεμβάλλεται με Na η ένωση (b-GIC) είναι ασταθής, ενώ ο διογκωμένος γραφίτης με διευρυμένη απόσταση πλέγματος 4,3 Å είναι καλύτερη επιλογή για την άνοδο. Αργότερα, οι Jache et al. ανακάλυψαν την παρεμβολή επιδιαλυτωμένων ιόντων αλκαλίων, «συν-παρέμβαση», με αναγωγή του γραφίτη σύμφωνα με την εξίσωση:



Το A είναι αλκαλιμέταλλα και το soln είναι τα μόρια του διαλύτη. Ενώ, τα n και y είναι σταθερές. Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει τη συμπεριφορά συν-παρέμβασης διαλύτη Na στον γραφίτη. Το ιόν αλκαλίου παρεμβάλλεται στον γραφίτη μέσω ισχυρής διαλυτοποίησης και σχηματίζει ενώσεις παρεμβολής τριαδικού γραφίτη, t-GIC, σταθερές

έναντι της οξείδωσης. Η αντίδραση συν-παρέμβασης παρουσιάζει υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής, το οποίο μειώνει την ενεργειακή πυκνότητα του πλήρους κελιού.



Εικόνα 31: (α) Συμπεριφορά συν-παρέμβασης Na-διαλύτη στον γραφίτη. Καμπύλες εκκένωσης σκληρού άνθρακα για SIB που χρησιμοποιούν (β) μηχανισμό «παρέμβασης-προσρόφησης», (γ) μηχανισμού «προσρόφησης- παρεμβολής» και (δ) μηχανισμού «προσρόφησης-πλήρωσης». (ε) Μακροπρόθεσμη απόδοση κύκλου των ηλεκτροδίων NPHC και NHC σε  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

## A.2. Νανοςωλήνας άνθρακα και γραφένιο (CNT)

Τα υλικά αυτά διαθέτουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, εξαιρετική αγωγιμότητα, καλή χημική σταθερότητα και κενά που μοιάζουν με γραφίτη. Το πιο σημαντικό μειονέκτημα είναι η χαμηλή χωρητικότητα αποθήκευσης νατρίου στα SIB. Γίνονται αρκετές προσπάθειες για την τελειοποίηση αυτών των υλικών, εστιάζοντας κυρίως στον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων και το ντόπινγκ ετεροατόμων. Έχουν δημιουργηθεί CNT τύπου μπαμπού με άφθονα ελαττώματα, τα οποία παρουσίασαν υψηλή ειδική ικανότητα και σταθερή απόδοση ποδηλασίας. Το CNT χρησιμοποιείται ως αγωγίμο δίκτυο και υπόστρωμα απομόνωσης σε σύνθετα υλικά για τη μείωση της τάσης του πλέγματος που προκαλείται από την επέκταση όγκου άλλων ενεργών υλικών κατά τη διάρκεια της ανακύκλωσης.

### **A.3. Μαλακός άνθρακας**

Ο μαλακός άνθρακας έχει μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των στρωμάτων και μια πιο διαταραγμένη μικροκρυσταλλική δομή. Αυτά τα χαρακτηριστικά βοηθούν στην εισαγωγή και εξαγωγή ιόντων νατρίου. Μπορεί να συνθέσει μια άνοδο με επίπεδη επιφάνεια παρόμοια με τον γραφίτη και ένα συμμετρικό στρώμα γραφίτη. Τα προβλήματα που έχουν παρατηρηθεί είναι η χαμηλή χωρητικότητα και το υψηλό δυναμικό φόρτισης. Για την λύση στα προβλήματα σχεδιάζονται καινούρια υλικά μαλακού άνθρακα, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή αναστρέψιμη ειδική χωρητικότητα άνω των  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  σε C/15 ( $1\text{C} = 372 \text{ mA g}^{-1}$ ) και ικανότητα υψηλής ταχύτητας, περίπου  $60 \text{ mA g}^{-1}$  στους 10 C.

### **A.4. Σκληρός άνθρακας**

Ο σκληρός άνθρακας σχηματίζεται από πυρόλυση στερεάς κατάστασης κυτταρίνης, άνθρακα και έχει τυχαία προσανατολισμένους γραφιτικούς νανοτομείς και ελαττώματα σε φύλλα γραφενίου. Η διαταραγμένη δομή του οδηγεί σε χαμηλή αγωγιμότητα. Υπάρχουν τρεις μηχανισμοί αποθήκευσης νατρίου σε σκληρό άνθρακα, ο μηχανισμός «παρέμβασης-προσρόφησης», ο «προσρόφησης- παρεμβολής» και ο «προσρόφησης-πλήρωσης». Πειραματικά έχουν δοκιμαστεί οι μηχανισμοί χωρίς να καταλήγουν σε βέβαια αποτελέσματα, διότι επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως η κακή κρυσταλλικότητα, η πολύπλοκη εσωτερική δομή και η μη εξακριβωμένη κατάσταση της επιφάνειας του σκληρού άνθρακα.

Ο σκληρός άνθρακας παρουσιάζει υψηλή ειδική ικανότητα αποθήκευσης νατρίου και χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής. Τα επεξεργασμένα υλικά του σκληρού άνθρακα μελετιούνται διεξοδικά λόγω της χαμηλής τιμής τους και των ευρέων πηγών. Ένα πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε παράγων βιομάζας με κέλυφος φιστικιών ως πρόδρομες ουσίες άνθρακα και επεξεργάστηκε με φωσφορικό οξύ, είχε επιτυχή αποτελέσματα και παρουσίασε υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα και διατήρηση χωρητικότητας έπειτα από 100 κύκλους.

Το ντόπινγκ ετεροατόμων είναι μία εναλλακτική μέθοδος για την βελτίωση των αποδόσεων του σκληρού άνθρακα. Εισάγοντας ετεροάτομα, όπως N, B, S και P, στη δομή του άνθρακα, δημιουργούνται θέσεις ελαττώματος για την προσρόφηση  $\text{Na}^+$  και την τροποποίηση της επιφάνειας του άνθρακα. Έτσι, βελτιώνεται σημαντικά η μεταφορά ιόντων και φορτίων. Το ντόπινγκ αζώτου και η νανοκρυστάλλωση ρυθμίζουν τα

ελαττώματα, αυξάνουν το πορώδες και επεκτείνουν τον όγκο που σχετίζεται με την εισαγωγή και εξαγωγή ιόντων νατρίου, βελτιώνοντας συγχρόνως την απόδοση ρυθμού.

## **B. Υλικά με βάση το τιτάνιο**

Τα υλικά με βάση το τιτάνιο έχουν σταθερά οξειδοαναγωγικά οροπέδια, χαμηλό κόστος και είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Αποθηκεύουν ιόντα νατρίου μέσω του μηχανισμού παρεμβολής με κυριότερα υλικά τα  $\text{TiO}_2$  και  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

### **B.1. Διοξείδιο τιτανίου**

Το  $\text{TiO}_2$  υπάρχει σε ευέλικτα πολύμορφα, όπως το ρουτίλιο, η ανατάση, ο μπρούντζος,  $\text{TiO}_2$ -B, και ο ολλανδίτης,  $\text{TiO}_2$ -H. Ο μπρούντζος  $\text{TiO}_2$  ευνοεί περισσότερο την παρεμβολή  $\text{Na}^+$  από την ανατάση, το ρουτίλιο και τον βρουκίτη  $\text{TiO}_2$  λόγω της ανοιχτής κρυσταλλικής δομής του. Η κρυσταλλική δομή της ανατάσης αποτελείται από οκτάεδρο  $\text{TiO}_2$  με κοινές ακμές. Αυτή η διάταξη σχηματίζει μια τρισδιάστατη δομή δικτύου, η οποία παρέχει περισσότερες θέσεις αποθήκευσης και κανάλια διάχυσης για το ιόν Na, διασφαλίζοντας ανώτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες της ανατάσης  $\text{TiO}_2$  για SIB.

Οι στρατηγικές που χρησιμοποιούνται για την βελτίωση των ιδιοτήτων είναι το ντόπινγκ ετεροατόμων, ο σχεδιασμός νανοϋλικών και η σύνθετη κατασκευή με βάση τον άνθρακα. Με πειράματα αποδείχτηκε ότι το NF- $\text{TiO}_2$ /C προσέφερε εξαιρετική απόδοση ρυθμού και εξαιρετικά μεγάλη απόδοση ποδηλασίας με διατήρηση 80,2% μετά από 10000 κύκλους στους 10 C. Επιπλέον, τα κωδικοποιημένα με N και S  $\text{TiO}_2$ , NS- $\text{TiO}_2$ , προσέφεραν σταθερότητα μακροπρόθεσμου κύκλου σε σύγκριση με εκείνη των δειγμάτων ντόπινγκ ετεροατόμου ενός N και ενός S, N- $\text{TiO}_2$  και S- $\text{TiO}_2$ . Με τη συνεισφορά του DFT φαίνεται ότι το ντόπινγκ N είναι πιο ωφέλιμο για την αύξηση της εγγενούς ηλεκτρονικής αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ , ενώ το ντόπινγκ S είναι πιο αποτελεσματικό για τη μείωση του φραγμού διάχυσης ιόντων Na-ion στο  $\text{TiO}_2$ .

### **B.2. Τιτανικό νάτριο**

Το  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  με πολυεπίπεδη δομή προσφέρει το χαμηλότερο δυναμικό εργασίας μεταξύ όλων των υλικών με βάση το τιτάνιο. Ένα ιόν νατρίου αποθηκεύεται αναστρέψιμα στο υλικό αυτό, δίνοντας υψηλή ειδική χωρητικότητα. Τα προβλήματα του υλικού είναι η έλλειψη αγωγιμότητας ιόντων, η αργή μεταφορά ιόντων νατρίου και η

δομική παραμόρφωση κατά την διάρκεια της απορρόφησης ιόντων, προσφέροντας χαμηλή ταχύτητα ρυθμού.

Το  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  με δομή σήραγγας διαθέτει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, χαμηλό δυναμικό και καλή σταθερότητα κύκλου με χαμηλή χωρητικότητα σε ιόντα νατρίου. Ο συνδυασμός του  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  με το  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  παρέχει καλή σταθερότητα κύκλου και απόδοση ρυθμού.

Γενικά οι ενώσεις με βάση το Ti παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα ανακύκλωσης, αλλά και χαμηλή ειδική χωρητικότητα και υψηλή τάση λειτουργίας σε πλήρες κυψέλες ιόντων νατρίου. Ενώ, τα υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν καλύτερες αποδόσεις. Ο άμορφος άνθρακας που σχηματίζεται από τον γραφίτη είναι μια υποσχόμενη επιλογή ανόδου με μειονέκτημα το υψηλό κόστος κατασκευής του. Επιπλέον, ο μαλακός άνθρακας έχει μακράν καλύτερους μηχανισμούς αποθήκευσης νατρίου και καλύτερη απόδοση ρυθμού από τον γραφίτη, με μοναδικό του πρόβλημα όταν είναι σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η ικανότητα αποθήκευσης νατρίου μειώνεται δραματικά. Προς το παρόν, μόνο ο σκληρός άνθρακας αποτελεί πιο ασφαλής και σίγουρη επιλογή για την άνοδο των SIB. Ο σκληρός άνθρακας έχει χαμηλή τιμή και υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης νατρίου. Χρειάζεται ορισμένες βελτιώσεις, για αυτό γίνονται συνεχείς μελέτες και για παράγωγα υλικά, τα οποία θα είναι και οικονομικά και θα προσφέρουν τις μέγιστες ηλεκτροχημικές αποδόσεις.

## 2. Οργανικές Ενώσεις (OAM)

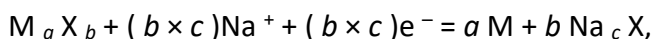
Τα οργανικά υλικά χωρίζονται σε μικρά οργανικά μόρια και σε οργανικά πολυμερή. Τα μικρά οργανικά μόρια ξεχωρίζουν από τις θέσεις της αναστρέψιμης αντίδρασης με ιόν  $\text{Na}$ , συμπεριλαμβανομένων των  $\text{C}=\text{O}$ , δηλαδή τις κετόνες, τα καρβοξυλικά, τους ανυδρίτες και τα παράγωγα ιμιδίων, των  $\text{C}=\text{N}$ , οι βάσεις Schiff και των  $\text{N}=\text{N}$ , τα αζωπαράγωγα. Τα οργανικά πολυμερή χωρίζονται σε συζευγμένα αγωγίμα πολυμερή, πορώδη οργανικά πολυμερή, οργανομεταλλικά πολυμερή και οργανικά πολυμερή ριζών. Τα πλεονεκτήματα των οργανικών ενώσεων είναι η υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα, οι σχεδόν άφθονοι πόροι, η ευέλικτη δομή τους και οι ελεγχόμενες μέθοδοι προετοιμασίας. Τα μειονεκτήματα είναι η υψηλή διαλυτότητα στον ηλεκτρολύτη, η χαμηλή αγωγιμότητα και οι μεγάλες αλλαγές του όγκου κατά την παρεμβολή/απεμπλοκή του ιόντος  $\text{Na}$ . Για την

επίλυση των μειονεκτημάτων δοκιμάστηκαν διάφορες στρατηγικές, όπως η μοριακή μηχανική και η σύνθεση με ανόργανα υλικά. Η μοριακή μηχανική, όπως ο πολυμερισμός οργανικών υλικών, ρυθμίζει την τάση και αποτρέπει την διάλυση. Η σύνθεση με ανόργανα υλικά ενισχύει τη δομική σταθερότητα. Και οι δύο στρατηγικές βελτιώνουν τις αποδόσεις αποθήκευσης νατρίου και με τον κατάλληλο συνδυασμό ηλεκτρολύτη μπορεί να δημιουργηθεί ένα ιδανικό SIB.

### 3. Υλικά ανόδου τύπου μετατροπής

Τα υλικά ανόδου μετατροπής είναι TMOs, χαλκογονίδια μετάλλων μεταπτώσεως-TMC και φωσφίδια-TMP. Αποθηκεύουν τα ιόντα νατρίου με την βοήθεια της αντίδρασης μετατροπής κατιόντων TM με το μεταλλικό προϊόν και με τον μηχανισμό της αντιδραστικότητας Na που αλλάζει ανάλογα με το υλικό.

Η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι η εξής:



όπου το "M" είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης, όπως Fe, Co, Mn, και το "X" είναι μία ανιονική ομάδα, όπως O, S, Se, Te, P και N.

Προσφέρουν υψηλή θεωρητική χωρητικότητα με τεράστιες αλλαγές στον όγκο, οι οποίες οδηγούν σε κονιοποίηση και σε δραματική μείωση της χωρητικότητας. Επιπλέον, η κινητική συμπεριφορά των υλικών είναι ελάχιστη, λόγω των υλικών και του μεγάλου μεγέθους του νατρίου. Για την επίλυση αυτών των θεμάτων έχει δοκιμαστεί η νανοτεχνολογία και η σύνθετη κατασκευή με βάση τον άνθρακα.

#### A. Οξείδια Μετάλλων - TMO

Τα οξείδια μετάλλων μελετιούνται λόγω του χαμηλού κόστους, τη μη τοξικότητα και την υψηλή θεωρητική χωρητικότητα. Ωστόσο, εμφανίζουν και μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, τα οξείδια με βάση τον Fe έχουν κακή αγωγιμότητα, μεγάλη συσσωμάτωση και αλλαγή όγκου. Τα οξείδια του κοβαλτίου εμφανίζουν και αυτά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μεγάλη αύξηση όγκου. Ένα πείραμα, όμως, που έγινε έδειξε υψηλή ειδική χωρητικότητα μετά από 1000 κύκλους και εξαιρετική απόδοση κύκλου για ένα πλήρες κύτταρο νατρίου με άνοδο  $Co_3O_4$  και κάθοδο  $Na_3V_2(PO_4)_3$ . Υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί και διαδικασίες, όπου το νάτριο σχηματίζει οξείδια και δημιουργούνται αυτομάτως περισσότερες ενδιάμεσες φάσεις. Μία λύση που έχει δοκιμαστεί είναι οι

νανοδομές ή η δημιουργία σύνθετων υλικών. Είναι απαραίτητο να εστιάσουμε στην καλύτερη μελέτη της κρυσταλλογραφίας των ιόντων του νατρίου για την επίτευξη καλύτερων επιδόσεων.

### **Β. Μέταλλα Χαλκογενίδες - TMC**

Τα TMC έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και μικρότερη αλλαγή όγκου κατά την φόρτιση, εκφόρτιση από τα TMO. Έχουν μελετηθεί πολλά υλικά, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το μολυβδαίνιο και ο χαλκός. Ορισμένα υλικά, όπως ο θειούχος σίδηρος, εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα, για παράδειγμα έχουν άφθονους πόρους, είναι φιλικά προς το περιβάλλον και εμφανίζουν υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα. Τα προβλήματα σε αυτή την κατηγορία είναι η υστέρηση τάσης και η μεγάλη διαστολή όγκου, λόγω της δομικής αλλαγής. Οι στρατηγικές που εφαρμόζονται για την επίλυση των προβλημάτων είναι ο σχεδιασμός νανοδομής και ο έλεγχος της σύνθεσης, εστιάζοντας στα αγωγίμα υλικά για την ενίσχυση των ιδιοτήτων του νατρίου.

Ένα υλικό που ξεχώρισε μέσα από πειράματα είναι το  $\text{MoSe}_2$ . Το  $\text{MoSe}_2$  παρουσιάζει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή ειδική χωρητικότητα, μικρό κενό ζώνης και μεγάλη απόσταση μεταξύ των στρωμάτων  $6,5 \text{ \AA}$ . Οι αποδόσεις του μπορούν να βελτιωθούν με νανοκρυστάλλωση και σύνθεση με υλικά άνθρακα.

### **Γ. Μέταλλα Φωσφίδια και Νιτρίδια**

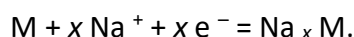
Ο φώσφορος δίνει χαμηλότερη ηλεκτραρνητικότητα από το θείο και το οξυγόνο. Οπότε, τα φωσφίδια είναι μια αξιόλογη επιλογή για την άνοδο των SIB. Ωστόσο, παρουσιάζεται κονιοποίηση ηλεκτροδίων και μείωση της χωρητικότητας εξαιτίας της μεγάλης διακύμανσης του όγκου και της κακής κινητικής διάχυσής τους. Οι αποδόσεις μπορούν να βελτιωθούν με την κατασκευή ενός σύνθετου υλικού με άνθρακα, το σχηματισμό δυαδικών φωσφιδίων μετάλλων και την προσαρμογή της μηχανικής μορφολογίας.

Συνοπτικά, οι νανοδομημένες ανόδους τύπου μετατροπής έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όμως παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα, τα οποία περιορίζονται με σχεδιασμό νανοδομής, τη σύνθεση με συστατικό άνθρακα και ετεροάτομα ντόπινγκ. Ο σχεδιασμός μίας ιδανικής νανοδομής συντομεύει την οδό διάχυσης  $\text{Na}^+$ . Η σύνθεση με

υλικά με βάση τον άνθρακα ελέγχει την αλλαγή του όγκου κατά τη διάρκεια της ποδηλασίας αυξάνοντας παράλληλα τη συνολική αγωγιμότητα. Τέλος, το ντόπινγκ ετεροατόμων παρέχει πιο ενεργές θέσεις αποθήκευσης ενέργειας.

#### 4. Υλικά ανόδου τύπου κράματος

Τα υλικά ανόδου τύπου κράματος περιλαμβάνουν στοιχεία που ανήκουν στις ομάδες IV A και V A του περιοδικού πίνακα, δηλαδή τα Ge, Sn, P, Sb και Bi. Σε θερμοκρασία δωματίου, τα υλικά αυτά αντιδρούν με ιόν Na- σύμφωνα με την εξίσωση:



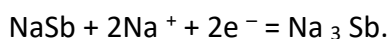
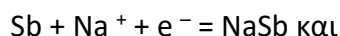
Τα κράματα Na-M αποφεύγουν την βραχυκύκλωση που προκαλείται από τους παραγόμενους δενδρίτες νατρίου και βελτιώνουν την ασφάλεια των SiB, παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής τους. Τα μειονεκτήματά τους είναι η μεγάλη αρχική τους μη αναστρέψιμη ειδική χωρητικότητα, η γρήγορη εξασθένιση χωρητικότητας και η χαμηλή ικανότητα ταχύτητας. Αυτά εμποδίζουν την πρακτική τους εφαρμογή. Ωστόσο, χρησιμοποιούνται ορισμένες στρατηγικές προκειμένου να μπορούν να χρησιμοποιηθούν πρακτικά στις μπαταρίες νατρίου. Κάποιες από αυτές είναι η επεξεργασία των υλικών, η επικάλυψη με άνθρακα, η μηχανική νανοδομής και η εισαγωγή άλλων μεταλλικών στοιχείων για την δημιουργία δυαδικών ή τριμερών υλικών κραμάτων.

Ο φώσφορος, P, βρίσκεται στην ομάδα VA του περιοδικού πίνακα. Έχει άφθονους πόρους και χαμηλό κόστος. Εμφανίζει χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής και υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα. Διακρίνεται σε τρία είδη αλλοτρόπων: λευκό, κόκκινο και μαύρο φώσφορο. Ο λευκός είναι πτητικός και τοξικός. Ο ορθορομβικός μαύρος φώσφορος είναι το πιο θερμοδυναμικά σταθερό αλλοτρόπιο, αλλά χρειάζονται πολλές βελτιώσεις για να δώσει την κατάλληλη απόδοση κύκλου. Ο μαύρος φώσφορος λόγω της μεγαλύτερης απόστασης μεταξύ των στρωμάτων, αποθηκεύει καλύτερα τα ιόντα νατρίου και προσφέρει εξαιρετική ηλεκτρονική αγωγιμότητα με το μόνο αρνητικό να έχει περίπλοκη σύνθεση και να οξειδώνεται εύκολα στον αέρα. Ο κόκκινος φώσφορος έχει χημική σταθερότητα και χαμηλή τιμή, όμως έχει ελάχιστη αγωγιμότητα και μεγάλη αλλαγή όγκου. Με πειράματα βρέθηκε ότι το ηλεκτρόδιο του PC70, φώσφορος:Super P = 70:30, προσφέρει καλύτερες ιδιότητες αποθήκευσης ιόντων Na από άλλα σύνθετα υλικά αναλογίας. Ο κόκκινος φώσφορος απαιτεί πολλές μελέτες ώστε να επιτευχθούν οι

καλύτερες δυνατές αποδόσεις, διότι έχουν αρκετά παχύ στρώμα άνθρακα στην επιφάνεια τους και κακή ηλεκτρική επαφή.

Το Sn παρουσιάζει υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα και χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής. Η αναστρέψιμη διαμεταλλική ένωση Sn-Na υφίσταται τέσσερα στάδια αντίδρασης, με την τελική να είναι το  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ . Όμως, η χωρητικότητα ελαττώνεται τάχιστα κατά τη διάρκεια του κύκλου και η δυναμική απόκριση για το ηλεκτρόδιο Sn υποβιβάζεται εξαιτίας της γρήγορης απομάκρυνσης της σκόνης μετά την αντίδραση με το Na και της μεγάλης αλλαγής του όγκου κατά την αποθήκευση ιόντων νατρίου. Ο περιορισμός του όγκου μπορεί να γίνει με επίστρωση άνθρακα ή με δημιουργία σύνθετου υλικού.

Το αντιμόνιο – Sb είναι μία αξιόλογη επιλογή για τις μπαταρίες νατρίου, διότι έχει την κατάλληλη απόσταση μεταξύ των στρωμάτων για εισαγωγή ιόντων  $\text{Na}^+$  και υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι:



Τα μειονεκτήματά του είναι αρκετά. Οι αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την μεγάλη διαστολή όγκου, περίπου κατά 390%. Επιπλέον, η αντίδραση του κράματος έχει χαμηλή κινητική.

Το βισμούθιο - Bi διαθέτει μια στρωματοποιημένη κρυσταλλική δομή με μεγάλη απόσταση μεταξύ των στρωμάτων 3,95 Å, η οποία μπορεί να φιλοξενήσει τη μεγάλη εισαγωγή ιόντων  $\text{Na}^+$ . Υπάρχουν δύο διαμεταλλικές φάσεις όταν το Bi είναι κράμα με Na, δηλαδή,  $\text{NaBi}$  και  $\text{Na}_3\text{Bi}$ .

Έπειτα από αρκετά πειράματα, βρέθηκε ότι το άμορφο πυρίτιο είναι μια υποσχόμενη επιλογή για την άνοδο των SIB, διότι διαθέτει μεγάλη ταχύτητα, μεγάλη διάρκεια ζωής με υψηλή διατήρηση χωρητικότητας.

Υπάρχουν και διαμεταλλικά κράματα, όπως το  $\text{SbNi}$ ,  $\text{BiSn}$ ,  $\text{SnSb}$  και  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ , τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Τα δυαδικά κράματα συμβολίζονται ως  $\text{M}_x\text{M}'_y$ , όπου το M είναι Sn ή Sb και το M' χωρίζεται σε ηλεκτροχημικά ανενεργά στοιχεία, όπως Fe, Co, Ni, Cu, Mo, και σε ηλεκτροχημικά ενεργά στοιχεία, όπως Sn, Sb, Bi, Ge, P. Σχηματίζουν διαφορετικές μεσοφάσεις, οι οποίες περιορίζουν τον όγκο. Από την άλλη, όμως, παρουσιάζουν απώλεια χωρητικότητας.

## 5. Υλικά ανόδου μετατροπής-κράματος

Οι μεταλλικές ενώσεις, για παράδειγμα τα οξείδια και τα σουλφίδια, που βασίζονται σε στοιχεία της ομάδας IV A και V A, λέγονται και υλικά κράματος μετατροπής. Παρέχουν υψηλή ειδική χωρητικότητα, σταθερή διάρκεια ζωής του κύκλου και χαμηλό δυναμικό λειτουργίας. Το πρόβλημα που εμφανίζουν είναι η βλάβη στην δομή εξαιτίας της μεταβολής του όγκου κατά τη διάρκεια της κυκλικής διαδικασίας. Μπορεί να λυθεί με τον κατάλληλο νανοδομημένο σχεδιασμό επίστρωσης άνθρακα.

Συνοπτικά, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες υποψηφίων υλικών για την άνοδο των μπαταριών νατρίου.

Πίνακας 7: Περίληψη απόδοσης των αναφερόμενων υλικών ανόδου για SIB

| Υλικά                                                | Μηχανισμός | Παράθυρο τάσης (V) | Αρχική ειδική χωρητικότητα (mAh g <sup>-1</sup> ) | Αρχική απόδοση κυλόμπ (%) | Κύκλοι | Διατήρηση χωρητικότητας (mAh g <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------------------------|------------|--------------------|---------------------------------------------------|---------------------------|--------|------------------------------------------------|
| CNT-CNT που μοιάζει με μπαμπού                       | Παρένθεση  | 0,01–3,0           | 261                                               | 78.1                      | 2000   | 176                                            |
| Οξείδιο του γραφενίου                                | Παρένθεση  | 0,01–3,0           | 425                                               | 50.4                      | 100    | 230                                            |
| Σκληρός άνθρακας που προέρχεται από κελύφη φιστικιών | Παρένθεση  | 0,001–2,0          | 261                                               | 58                        | 100    | 257                                            |
| Σκληρός άνθρακας με πρόσμιξη N,P                     | Παρένθεση  | 0,01–3,0           | 309                                               | 71                        | 2000   | 183                                            |
| B-ντοπαρισμένος σκληρός άνθρακας                     | Παρένθεση  | 0,01–3,0           | 233,6                                             | 65.4                      | 400    | 180                                            |
| N,S-ντοπαρισμένος άνθρακας                           | Παρένθεση  | 0,01–3,0           | 280                                               | –                         | 2000   | 223                                            |
| Σκληρός άνθρακας προεπεξεργασμένος με λίθιο          | Παρένθεση  | 0,05–2,0           | 220                                               | 92                        | 1000   | 150                                            |
| Σκληρός άνθρακας με βάση το άμυλο                    | Παρένθεση  | 0,01–2,0           | 341                                               | 94,5                      | 100    | 322                                            |

|                                                                              |                |          |        |       |      |       |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|--------|-------|------|-------|
| F-TiO <sub>2-x</sub>                                                         | Παρένθεση      | 0,02–2,5 | 353    | –     | 1000 | 331   |
| Αζοβενζολο-4,4'-δικαρβοξυλικό άλας Na                                        | Οργανικό υλικό | 0,5–2,0  | 170    | –     | 1000 | 113   |
| 2,5-διφθοροτερεφθαλικό δινάτριο                                              | Οργανικό υλικό | 0,1–2,0  | 212    | 40    | 1000 | 103.2 |
| Τετραθειοτερεφθαλικό νάτριο                                                  | Οργανικό υλικό | 0,01–3,0 | 567    | –     | 200  | 340,2 |
| Πολυμερείς βάσεις Schiff με δακτυλίου θειοφαινίου                            | Οργανικό υλικό | 0,01–3,0 | 236    | 56    | 450  | 290   |
| 1,2,4-βενζολοτρίκαρβοξυλικό τρινάτριο                                        | Οργανικό υλικό | 0,1–1,5  | 195    | 58.1  | 600  | 137   |
| C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> | Οργανικό υλικό | 1,5–4,0  | 195    | –     | 100  | 131   |
| 2D πολυμερή                                                                  | Οργανικό υλικό | 0–2,5    | 312    | –     | 1100 | 296   |
| MWCNT@polyimide επικαλυμμένο με πολυπυρρόλιο                                 | Οργανικό υλικό | –        | 234,9  | –     | 100  | 209.3 |
| FeS <sub>2</sub>                                                             | Μετατροπή      | 0,01–2,8 | –      | –     | 450  | 711.1 |
| Νανοϊνες άνθρακα με πρόσμειξη CoS/N                                          | Μετατροπή      | 0,01–3,0 | 502,5  | –     | 2250 | 358,5 |
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                             | Μετατροπή      | 0,01–3,0 | 249    | 55,8  | 100  | 194   |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @NCm/rGO                                      | Μετατροπή      | 0,01–3,0 | 356    | 51.7  | 2500 | 237   |
| Ιεραρχική νανοϊνα άνθρακα/CoO                                                | Μετατροπή      | 0,01–3,0 | 278,8  | 67    | 100  | 138   |
| CoSe <sub>2</sub> /ZnSe@NC                                                   | Μετατροπή      | 0,01–3,0 | 429,2  | 71.7  | 800  | 264,8 |
| ZnS@MoS <sub>2</sub> /NC@rGO                                                 | Μετατροπή      | 0,01–3,0 | 480    | 81.1  | 100  | 480   |
| MoSe <sub>2</sub> @5%rGO                                                     | Μετατροπή      | 0,01–3,0 | 458,3  | 64.3  | 100  | 225,3 |
| Άνθρακα από ξύλο/CNTs@Red P                                                  | Κραματοποίηση  | 0,01–2,0 | 2059.1 | 81,21 | 700  | 636   |

|                                                         |                         |              |       |      |          |        |
|---------------------------------------------------------|-------------------------|--------------|-------|------|----------|--------|
| Κόκκινα νανοκιβώτια P@carbon                            | Κραματο<br>ποίηση       | 0,01–<br>2,0 | 1414  | 67,5 | 130<br>0 | 610    |
| Νανοϊνες Sn@C@carbon                                    | Κραματο<br>ποίηση       | 0,01–<br>3,0 | 485,1 | 70,5 | 100      | 360    |
| Sb/NiSb                                                 | Κραματο<br>ποίηση       | 0,02–<br>2,0 | 544,5 | 86   | 100      | 521    |
| Κόκκινο P/γραφίτη                                       | Κραματο<br>ποίηση       | 0,01–<br>1,0 | 1354  | –    | 100      | 1191,5 |
| Νανοκρυσταλλίτης Sb                                     | Κραματο<br>ποίηση       | 0,01–<br>2,0 | 585,2 | 70.1 | 200      | 423,6  |
| BiOCl                                                   | Κραματο<br>ποίηση       | 0,01–<br>1,5 | 350   | 44   | 650      | 295    |
| Νανοκράμα Sn-Ni@N-<br>ντοπαρισμένος άνθρακας            | Κραματο<br>ποίηση       | 0,01–<br>3,0 | 319,7 | 59,5 | 100      | 335    |
| Sb <sub>21,0</sub> Co <sub>46,9</sub> P <sub>32,1</sub> | Κραματο<br>ποίηση       | 0,02–<br>1,5 | 755   | 84.4 | 100      | 586,3  |
| SnSe                                                    | Μετατρο<br>πή-<br>κράμα | 0,01–<br>3,0 | ~ 360 | 77   | 100      | 350    |
| SnO/rGO                                                 | Μετατρο<br>πή-<br>κράμα | 0,01–<br>3,0 | ~ 190 | –    | 120<br>0 | 118,5  |
| SnSe <sub>2</sub> @C                                    | Μετατρο<br>πή-<br>κράμα | 0,01–<br>3,0 | 393,9 | 60.2 | 100<br>0 | 182,7  |
| Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> @rGO@NC                 | Μετατρο<br>πή-<br>κράμα | 0,01–<br>3,0 | 434,8 | 56   | 100      | 288,5  |
| SnS <sub>2</sub> /RGO                                   | Μετατρο<br>πή-<br>κράμα | 0,01–<br>3,0 | 748,7 | 97.4 | 100      | 650,8  |
| Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /SnS <sub>2</sub> /C     | Μετατρο<br>πή-<br>κράμα | 0,01–<br>3,0 | 540,7 | 58   | 600      | 642    |
| SnSe <sub>2</sub> /RGO                                  | Μετατρο<br>πή-<br>κράμα | 0,01–<br>3,0 | 469   | 65   | 50       | 365,3  |

|                                                               |                 |           |       |    |       |       |
|---------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|-------|----|-------|-------|
| Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Te nanoheterounction         | Μετατροπή-κράμα | 0,01–3,0  | 492,8 | 64 | 1000  | 365   |
| Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> @polypyrrole                  | Μετατροπή-κράμα | 0,01–3,0  | ~ 225 | –  | 1000  | 165,3 |
| Μεμβράνη νανοϊνών SnTe/C                                      | Μετατροπή-κράμα | 0,01–3,0  | 375,0 | 64 | 200   | 182,7 |
| SnS <sub>2</sub> -SPAN                                        | Μετατροπή-κράμα | 0,01–3,0  | 635   | 73 | 10000 | 328   |
| Multicore-shell<br>SnSb@SnO <sub>x</sub> /SbO <sub>x</sub> @C | Μετατροπή-κράμα | 0,005–3,0 | 453   | 45 | 200   | 360   |

Το κάθε υλικό έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά του. Για αυτό είναι απαραίτητο να γίνουν πειράματα ώστε να βελτιωθούν οι αποδόσεις τους.

[46]

Έχουν γίνει πολλά πειράματα, μελετώντας ορισμένα ανθρακούχα ανοδικά υλικά με νανοδομικά χαρακτηριστικά. Ορισμένα παραδείγματα είναι ο διογκωμένος γραφίτης, φύλλα άνθρακα και ανθρακονήματα. Αυτά τα υλικά παρουσίασαν αναστρέψιμη χωρητικότητα μεταξύ 100 και 300 mAh g<sup>-1</sup> στα SiB. Παρόλο αυτά, αναζητούνται και άλλα υλικά, τα οποία να δίνουν υψηλή ειδική χωρητικότητα και σταθερότητα κύκλου στην φόρτιση και εκφόρτιση.

Μία έρευνα επικεντρώθηκε στην δημιουργία ομοιόμορφων μακριών και κοίλων νανοσωλήνων άνθρακα. Αυτοί εμφανίζουν μεγάλο αριθμό ενεργών θέσεων για τις ιοντικές αντιδράσεις αλλά και παρέχουν σύντομη διαδρομή μεταφοράς ιόντων. Ακόμη, μπορούν να διατηρήσουν σε ανώτερα στάδια την ηλεκτροχημική απόδοση κατά την ταχεία φόρτιση και εκφόρτιση λόγω της επιβράνδυνσης των διαδικασιών της κονιοποίησης και της συσσωμάτωσης.

Μία άλλη εναλλακτική είναι η μέθοδος ντόπινγκ ετεροατόμων N σε υλικά με βάση τον άνθρακα στους νανοσωλήνες άνθρακα. Τα ντοπαρισμένα ετεροάτομα N προκαλούν

εξωτερικά ελαττώματα και πρόσθετες ενεργές θέσεις στις επιφάνειες των νανοσωλήνων άνθρακα. Με τον τρόπο αυτό ενισχύεται η διαβρεξιμότητα και η ηλεκτρονική αγωγιμότητα της μήτρας άνθρακα, καθώς και η χωρητικότητα και η απόδοση ρυθμού. Το αποτέλεσμα είναι τα ιόντα νατρίου να αποθηκεύονται γρήγορα. Ακόμη, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν την προσδοκώμενη απόδοση ρυθμού, ικανότητα κύκλου και εντυπωσιακή ηλεκτροχημική απόδοση.

Ένα υλικό που δοκιμάστηκε είναι το NCNT-600. Το NCNT-600 εμφάνισε χωρητικότητα εκφόρτισης με τιμή  $198 \text{ mAh g}^{-1}$  στον 3000ο κύκλο στα  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  και έντονη απόδοση υψηλού ρυθμού με σταθερή κυκλικότητα, που ισούταν με  $132 \text{ mAh g}^{-1}$  στα  $4000 \text{ mA g}^{-1}$  μετά από 5000 κύκλους. Επιπλέον, τα δείγματα NCNT είναι επαρκής μεσοπορώδης δομή και εμφανίζουν ισόθερμες τύπου IV βρόχους υστέρησης τύπου H3 και κατανομές μεγέθους πόρων συγκεντρωμένες πάνω από 30 nm. Δηλαδή, η θερμοκρασία ενανθράκωσης έχει ελάχιστη επίδραση στην επιφάνεια και το βαθμό πορώδους του υλικού.

Στον πίνακα που ακολουθεί συγκρίνονται οι αποδόσεις των ηλεκτροδίων NCNT-600 και των υπολοίπων ανθρακούχων υλικών για τις μπαταρίες νατρίου. Από την σύγκριση των ηλεκτροχημικών αποδόσεων εξάγεται το συμπέρασμα ότι το ηλεκτρόδιο NCNT-600 προσφέρει υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα εκφόρτισης, βελτιωμένη σταθερότητα ανακύκλωσης και διατήρηση της χωρητικότητάς του. Τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η δομή νανοσωλήνων σε συνδυασμό με ντόπινγκ αζώτου παρέχει αρκετό κενό χώρο, ενεργές θέσεις και παρουσιάζει υψηλή απόδοση ρυθμού και σταθερή κυκλικότητα.

Πίνακας 8: Σύγκριση απόδοσης αποθήκευσης νατρίου προηγμένων ανθρακούχων ανοδίων.

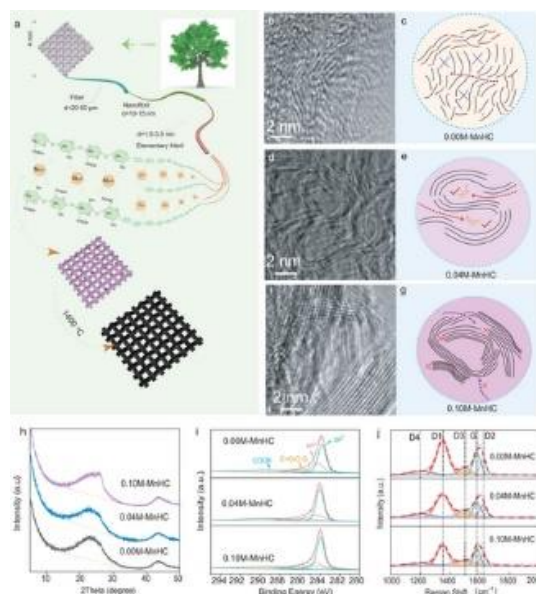
| Δείγματα | Κύκλοι | Πυκνότητα<br>ρεύματος<br>( $\text{mA g}^{-1}$ ) | Ειδική<br>χωρητικότητα<br>( $\text{mAh g}^{-1}$ ) | N<br>περιεχόμενο<br>(%) |
|----------|--------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|
| NCNT     | 5000   | 4000                                            | 132                                               | 15.7                    |
| NPC      | 5000   | 2500                                            | 89                                                | 9,75                    |
| CNF      | 5000   | 5000                                            | 107                                               | —                       |

|                                       |      |      |     |       |
|---------------------------------------|------|------|-----|-------|
| SC-NS                                 | 3500 | 800  | 129 | 8.56  |
| Φύλλα άνθρακα με N-doped              | 2000 | 1687 | 292 | 9,89  |
| Μαύρο άνθρακα                         | 2000 | 3200 | 72  | –     |
| N-CS                                  | 1200 | 500  | 163 | 12.4  |
| N-CNFs                                | 1000 | 1000 | 203 | 14.5  |
| Ταινία PPy                            | 1000 | 3000 | 129 | 11.4  |
| NHBCM                                 | 1000 | 5000 | 104 | 8.6   |
| Νανοφύλλα άνθρακα με N-ντοπαρισμένο   | 1000 | 500  | 197 | 2.5   |
| Φύλλα άνθρακα με N-doped              | 600  | 200  | 165 | 5,54  |
| Νανοσφαίρες άνθρακα με N-ντοπαρισμένο | 500  | 1000 | 136 | 17.4  |
| N-ντοπαρισμένες ίνες άνθρακα          | 500  | 500  | 316 | 15    |
| Νανοςύρματα άνθρακα με N-doped        | 400  | 500  | 161 | 6.61  |
| Νανοςωλήνες άνθρακα με N-doped        | 300  | 200  | 176 | 11.23 |
| Μεσοπορώδης άνθρακας πλούσιος σε N    | 300  | 50   | 281 | 7.26  |
| N-ντοπαρισμένος άνθρακας              | 200  | 200  | 212 | 15.9  |
| Νανοϊνες άνθρακα με N-ντοπαρισμένο    | 200  | 1000 | 159 | 11.21 |
| N-ντοπαρισμένο άνθρακα/γραφένιο       | 200  | 50   | 270 | 7,54  |
| Νανοςωλήνες άνθρακα με N-doped        | 100  | 500  | 100 | 2.5   |

Συνοπτικά, ο σκληρός άνθρακας αποτελεί μια υποσχόμενη επιλογή για την άνοδο των μπαταριών νατρίου. Αποτελείται από διασκορπισμένα στρώματα γραφενίου, τα οποία έχουν πολλές θέσεις για το νάτριο, προσφέροντας υψηλή θεωρητική ικανότητα αποθήκευσης νατρίου. Προκειμένου να αυξηθεί η ειδική χωρητικότητα του εφαρμόζονται τεχνικές, οι οποίες έχουν αρνητική επίπτωση στην απόδοσή του. Τα πιο σημαντικά είναι η μειωμένη αρχική απόδοση Coulomb, ICE, και η χαμηλή απόδοση ποδηλασίας.

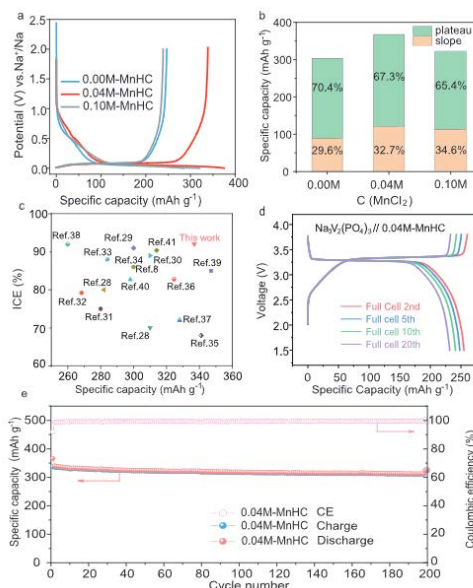
Ορισμένες στρατηγικές που εφαρμόστηκαν είναι η γραφίτοποίηση με το σχηματισμό τομέων γραφενίου μεγάλης εμβέλειας, η ρύθμιση των τάξεων των περιοχών γραφίτικού άνθρακα και τροποποιημένες δομές άνθρακα με υλικά όπως τα  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  και  $\text{CuCl}_2$ . Όμως και αυτές οι μέθοδοι δεν απέδωσαν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Μόνο ο σχεδιασμός ενός βελτιστοποιημένου σκληρού άνθρακα παρουσίασε υψηλή ειδική χωρητικότητα και πυκνότητα. Ο τροποποιημένος σκληρός άνθρακας δημιουργήθηκε με πυρόλυση εύκαμπτων χαρτοπετσέτων που καταλύονται με μεταλλικά ιόντα για την παρασκευή σκληρών ανοδίων άνθρακα. Χρησιμοποιήθηκαν και διάφορα μεταλλικά ιόντα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$  χλωριούχων μετάλλων με διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Συγκεκριμένα, για την παρασκευή σκληρού άνθρακα για την άνοδο των μπαταριών χρησιμοποιήθηκαν εύκαμπτες φυσικές χαρτοπετσέτες. Τα ιόντα  $\text{Mn}^{2+}$  συνδέουν το οξυγόνο σε φυσικούς ιστούς κυτταρίνης μέσω μιας μεθόδου εμποτισμού. Οι ιστοί κυτταρίνης διατηρούν την ευκαμψία τους ακόμη και σε μεγάλες θερμοκρασίες. Με βάση τις παρακάτω εικόνες υψηλής ευκρίνειας διαφαίνεται ότι η συγκέντρωση μικτών ιόντων  $\text{Mn}^{2+}$  επηρεάζει έντονα τις δομές δειγμάτων σκληρού άνθρακα.



Εικόνα 32: α) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας συντονισμού μεταξύ ιόντων μαγγανίου και πρόδρομου σκληρού άνθρακα. Εικόνες HRTEM και δομικές απεικονίσεις σκληρού άνθρακα που ρυθμίζεται από διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος μαγγανίου b,c) 0,00 m -MnHC, d,e) 0,04 m -MnHC, και f,g) 0,10 m -MnHC. η) Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), ι) Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων Χ (XPS) Φάσματα C1s, και ι) Σύγκριση αποσυνελιγμένων φασμάτων Raman 0,00 m -MnHC, 0,04 m -MnHC και 0,10 m -MnHC.

Στο σχήμα που ακολουθεί αποτυπώνονται οι καμπύλες φόρτισης και εκφόρτισης των 0,00 m -MnHC, 0,04 m -MnHC και 0,10 m -MnHC σε πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA g}^{-1}$ . Το 0,04 m -MnHC έχει την υψηλότερη αναστρέψιμη χωρητικότητα των  $336,8 \text{ mAh g}^{-1}$ , ενώ τα 0,00 m -MnHC και 0,10 m -MnHC παρέχουν μόνο αναστρέψιμες χωρητικότητες 247,0 και 238,9 mAh, αντίστοιχα. Επίσης, το 0,04 m -MnHC παρουσιάζει υψηλότερο ICE με τιμή 92,05%.



Εικόνα 33: α) Σύγκριση των πρώτων καμπυλών εκφόρτισης/φόρτισης για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριούχου μαγγανίου σε μισά κύτταρα. β) Λόγοι συμβολής της χωρητικότητας κλίσης και της χωρητικότητας του οροπεδίου στις καμπύλες εκφόρτισης δεύτερου κύκλου. γ) Σύγκριση του ICE και της ειδικής χωρητικότητας αντιπροσωπευτικών ανοδίων σκληρού άνθρακα. δ) Δεύτερος, πέμπτος, δέκατος και εικοστός κύκλος του πλήρους κυττάρου με βάση  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 // 0,04 \text{ m -MnHC}$ . ε) Κυκλική απόδοση 0,04 m -MnHC σε πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA g}^{-1}$ .

Προκειμένου να αποδειχθεί και η καταλληλότητα του ηλεκτροδίου 0,04 m -MnHC, δημιουργήθηκε και μια πλήρης κυψέλη με κάθοδο  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Η πλήρης κυψέλη παρουσίασε υψηλή χωρητικότητα εκφόρτισης  $258,9$  και  $89,5 \text{ mAh g}^{-1}$ , με βάση τη μάζα του ηλεκτροδίου ανόδου και καθόδου, αντίστοιχα, με τάση εξόδου  $3,3 \text{ V}$  και υψηλή κατακράτηση χωρητικότητας  $64,75\%$  μετά από  $100$  κύκλους. Παρουσίασε και καλή αναστρεψιμότητα. Ωστόσο, τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια δεν παρουσίασαν τόσο καλά χαρακτηριστικά.

Ο σκληρός άνθρακας που έγινε με μια καταλυτική διαδικασία με την βοήθεια ιόντων  $\text{Mn}^{2+}$  απέδωσε υψηλή απόδοση 0,04 m -MnHC με χαμηλά ελαττώματα και χωρητικότητα που ισούται με  $336,8 \text{ mAh g}^{-1}$ . Τα πιο βασικά συμπεράσματα είναι ότι τα ιόντα  $\text{Mn}^{2+}$  σε μέτρια συγκέντρωση, για να αποφευχθεί η γραφιοποίηση, καταλύουν τον γραφίτη και σχηματίζουν γραφένιο. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το  $\text{Mn}^{2+}$  διαλύει τη γέφυρα άνθρακα  $\text{sp}^3$  μεταξύ των φύλλων γραφενίου, τα οποία αναδιατάσσονται και σχηματίζουν

νανογραφίτη και μικροπόρους άνθρακα. Αυτή η διαδικασία διευκολύνει την αφαίρεση μη αναστρέψιμων ελαττωμάτων που περιέχουν οξυγόνο λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ μεταλλικών ιόντων και οξυγόνου.

[48]

#### 4.10.3 Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης μεταφέρει τα ιόντα μεταξύ των θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων. Συνήθως είναι ένα εξαιρετικά ιονιζόμενο άλας νατρίου διαλυμένο σε κατάλληλους μη υδατικούς (οργανικούς) διαλύτες. Προκειμένου ο ηλεκτρολύτης να είναι κατάλληλος πρέπει να τηρεί ορισμένες προϋποθέσεις. Οι πιο σημαντικές είναι υψηλή χημική σταθερότητα, ανοχή στην μεγάλη διαφορά τάσης των υλικών της ανόδου και της καθόδου, ένα χαμηλό σημείο τήξης για αποφυγή της στερεοποίησης και του διαχωρισμού των φάσεων, ένα υψηλό σημείο βρασμού και να μην είναι τοξικό υλικό.

Τα NIB λειτουργούν μεταξύ 2,5 και 4,3 V, οπότε δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρολύτες με βάση το νερό λόγω της διάσπασης στα 1,23 V έναντι  $H^+ / H_2$ . Υπάρχουν διάφοροι τύποι ηλεκτρολυτών. Οι υγροί ηλεκτρολύτες δημιουργούν 'διαδρομές' για τα ιόντα  $Na^+$  σε αντίθεση με τους στερεούς που παρουσιάζουν πρόβλημα ενεργειακού φραγμού μεταφοράς. Παρακάτω αναλύουμε τον κάθε τύπο ηλεκτρολύτη ξεχωριστά.

##### Υδατικοί ηλεκτρολύτες

Αυτή την κατηγορία ηλεκτρολυτών την συναντάμε σπάνια, διότι έχει ορισμένους περιορισμούς, όπως χαμηλότερες ειδικές ενέργειες, απαίτηση λεπτών δομών ηλεκτροδίων, δαπανηρούς ηλεκτρολύτες και εξαιρετικά ξηρές συνθήκες κατασκευής. Σε ένα θεμελιώδες επίπεδο, μπορεί να είναι δυνατή η κατασκευή μπαταριών ιόντων νατρίου με έναν υδατικό ηλεκτρολύτη με φθηνότερο κόστος. Αυτή η μεθοδολογία έχει απεικονιστεί από μερικές συγκεντρώσεις που έχουν αξιολογήσει το θετικό τερματικό υλικό νατριούχου μπιρνεσίτη ή  $Na_{0.7}MnO_2$  σε έναν υδατικό ηλεκτρολύτη που χρησιμοποίησε ενεργοποιημένο άνθρακα ως επιβλαβές υλικό ηλεκτροδίων. Οι μη εύφλεκτες ιδιότητες που σχετίζονται με τους υδατικούς ηλεκτρολύτες είναι ένα σημαντικό προνόμιο σε σύγκριση με τους μη υδατικούς ηλεκτρολύτες σε υψηλές θερμοκρασίες,

διασφαλίζοντας ασφάλεια και οικονομική απόδοση. Η υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα είναι το κύριο πλεονέκτημα των υδατικών ηλεκτρολυτών σε σύγκριση με τους μη υδατικούς ηλεκτρολύτες λόγω της ηλεκτροχημικής αποσύνθεσης του νερού. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες διαφόρων τύπων υδατικών ηλεκτρολυτών για μπαταρίες ιόντων νατρίου υποδεικνύονται με λεπτομερείς πληροφορίες στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες διαφόρων τύπων υδατικών ηλεκτρολυτών για μπαταρίες ιόντων νατρίου

| Ηλεκτρολύτης                                                      | pH του διαλύματος | Δυνατότητα εργασίας (V) | Διατήρηση χωρητικότητας (%) (Αριθμός κύκλων) | Τρέχουσα τιμή (επιτόκιο C) |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|
| NaNO <sub>3</sub>                                                 | 7                 | 1.1                     | 75 % (20)                                    | 50 mAg <sup>-1</sup>       |
| NaClO <sub>4</sub>                                                | –                 | 1.3                     | 87 % (500)                                   | 10C                        |
| Na <sub>2</sub> SO                                                | 7                 | 1.2                     | >95 % (200)                                  | 5C                         |
| NaClO <sub>4</sub> / Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>           | 6.4               | 0,95                    | 99,8 % (1000)                                | 10C                        |
| Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 9                 | 1.5                     | 72 % (220)                                   | 1C                         |
| NaOH                                                              | –                 | 1.3                     | >95 % (1000)                                 | 0,5 Ag <sup>-1</sup>       |
| Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> COON       | –                 | 1.4                     | 92 % (1000)                                  | 4C                         |

Το πιο γνωστό αλάτι στους υδατικούς ηλεκτρολύτες είναι το Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Είναι ασφαλές, φθινό και έχει υψηλή αγωγιμότητα. Γενικά έχουν γίνει πολλές έρευνες με αρκετά υλικά. Το 2010, οι Whitacre et al. κατασκεύασαν επαναφορτιζόμενες μπαταρίες υδατικού ιόντος νατρίου. Ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε ένα διάλυμα άλατος 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και ως κάθοδο Na<sub>4</sub>Mn<sub>9</sub>O<sub>18</sub>. Η ηλεκτροχημική απόδοση παρουσιάζει ειδική χωρητικότητα 45 mAhg<sup>-1</sup> σε ένα εύρος τάσης 0,5 V.

Με βάση τα πειράματα που έχουν διεξαχθεί, οι μη υδατικοί ηλεκτρολύτες ξεπερνούν τους υδατικούς ηλεκτρολύτες όσον αφορά την σύνθετη αντίσταση και το ιξώδες. Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες έχουν πλεονεκτήματα έναντι των μη υδατικών. Δεν είναι εύφλεκτα και μειώνουν το κόστος υλικού και διαδικασίας. Χρησιμοποιώντας ένα υδατικό ηλεκτρολύτη ιόντων νατρίου βελτιστοποιείται η πυκνότητα ενέργειας ιόντων Na και η ζωή

του κύκλου, καθώς έχουν καλύτερη ηλεκτροχημική σταθερότητα. Οι Suo et al. ανέπτυξαν μια μπαταρία σωματιδίων Na με υλικά  $\text{Na}_{0,66}[\text{Mn}_{0,66}\text{Ti}_{0,34}]\text{O}_2$  ως κάθοδο και  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ως άνοδο. Η μπαταρία λειτούργησε αποτελεσματικά τόσο σε χαμηλούς όσο και σε υψηλούς ρυθμούς, όπως υποδεικνύεται από >99,2 % απόδοση κουλόμπ στους 0,2 C για >350 κύκλους.

Συνοπτικά, οι υδατικοί ηλεκτρολύτες είναι ουσιαστικοί παράγοντες για τη βελτίωση της απόδοσης και της σταθερότητας των μπαταριών. Δίνουν την δυνατότητα εξέλιξης των μπαταριών ιόντων νατρίου. Όμως, υπάρχουν ορισμένες δυσκολίες που πρέπει να ξεπεραστούν. Κάποιες από αυτές είναι οι πλευρικές αντιδράσεις, η συν-παρέμβαση ενός πρωτονίου στα υλικά της καθόδου, η αλλαγή του pH του ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια των δραστηριοτήτων φόρτισης/εκφόρτισης αποσάθρωση καθόδου.

#### Οργανικοί ηλεκτρολύτες

Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες, όπως οι εστέρες και οι αιθέρες, είναι παρόμοιοι με τα οργανικά ανθρακικά LIBs. Τα επίπεδα HOMO/LUMO ενός διαλυτού προσδιορίζουν τις ποσότητες δέκτη (AN) και δότη (DN). Το ανθρακικό προπυλένιο, γνωστό και ως PC, είναι ο πιο κοινός διαλύτης που χρησιμοποιείται σε κύτταρα λιθίου και νατρίου επειδή έχει υψηλό διηλεκτρικό χαρακτηριστικό και εκτεταμένο φάσμα υγρών. Το ανθρακικό αιθυλένιο (EC) αντικαταστάθηκε για τις κυψέλες ιόντων λιθίου επειδή το EC παθητικοποιεί το εξωτερικό των γραφιτικών τερματικών ενώ το PC συμπλέκεται μεταξύ των στρωμάτων του γραφενίου, το οποίο προκαλεί πρόβλημα απολέπισης. Το PC είναι ο κύριος διαλύτης που χρησιμοποιείται και χρησιμεύει ως βάση για περίπου το 60% των ηλεκτρολυτών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το HC είναι το κύριο ανθρακούχο επικίνδυνο τερματικό υλικό για SIB, το οποίο είναι επί του παρόντος βιώσιμο. Το HC παρουσιάζει σημαντική εξασθένηση της χωρητικότητας και χαμηλή κυκλομπική απόδοση.

Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες αυξάνουν την ηλεκτροχημική απόδοση της μπαταρίας νατρίου. Μία λεπτομέρεια είναι ότι απαιτούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις για τον διαχωριστή, να είναι ένα μικροπορώδες φιλμ, που να περιέχει τον ηλεκτρολύτη και να διαχωρίζει τις καθόδους.

## Ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης

Οι ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης ξεπερνούν προβλήματα των μπαταριών, όπως θέματα ασφαλείας, χαμηλή ευφλεκτότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Απλοποιείται ο σχεδιασμός της μπαταρίας, παρέχοντας ταυτόχρονα καλύτερη μηχανική απόδοση. Χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: τον ανόργανο στερεό ηλεκτρολύτη (ISE), τον στερεό ηλεκτρολύτη πολυμερούς (SPE) και τον υβριδικό ηλεκτρολύτη.

Ο ανόργανος στερεός ηλεκτρολύτης (ISE) έχει μεγάλη θερμική, χημική σταθερότητα, υψηλά μηχανικά χαρακτηριστικά και ανθεκτικότητα σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Έχει υψηλό ρυθμό μεταφοράς για ιόν  $\text{Na}^+$  σε θερμοκρασία δωματίου και ισχυρή ιοντική αγωγιμότητα, βελτιώνοντας την πυκνότητα ισχύος και τον κύκλο της απόδοσης της μπαταρίας. Αποτελείται από ομοιόμορφη σκελετική δομή και εύκαμπτα ιόντα. Τα εύκαμπτα ιόντα μπορούν να αναπηδήσουν από το ένα σημείο στο άλλο στο εσωτερικό του σκελετού μέσω της ανάπτυξης σημειακής παραμόρφωσης, προκαλώντας αγωγιμότητα ιόντων. Η ιοντική αγωγιμότητα των ανόργανων στερεών ηλεκτρολυτών εξαρτάται από τον αριθμό των φορητών ιόντων, των κενών θέσεων, τις προσβάσιμες θέσεις αναπήδησης και την ενέργεια αναπήδησης. Ένας ηλεκτρολύτης ISE (Cubic  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ ) με βάση σουλφίδια έχει υψηλή αγωγιμότητα σε RT (104 S/cm) και μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο λόγω μιας τρισδιάστατης διαδρομής μέσω των θέσεων Na1 και Na2 στο ανοιχτό πλαίσιο. Η αντικατάσταση κατιόντων ή η υποκατάσταση ανιόντων σε ενώσεις με βάση το  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  μπορεί να βελτιώσει την αγωγιμότητα ιόντων Na. Το NASICON είναι ένας πολλά υποσχόμενος ιοντικός αγωγός ISE με εξαιρετική αγωγιμότητα RT. Η ιοντική αγωγιμότητα ενός ανόργανου ηλεκτρολύτη τύπου NASICON μπορεί να αλλάξει κατά τάξεις μεγέθους ανάλογα με τη χημική σύνθεση του ηλεκτρολύτη. Βρέθηκε ότι 3,3 mol ανά τύπο μονάδας είναι η βέλτιστη συγκέντρωση νατρίου.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες πολυμερών αποτελούνται από πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους ως υλικό ξενιστή ενσωματωμένο με άλατα μετάλλων. Οι μοριακές αλυσίδες παίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά των αλκαλικών ιόντων και επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Διαθέτουν μεγάλη προσαρμοστικότητα στις αλλαγές όγκου των ηλεκτροδίων.

Οι υβριδικοί ηλεκτρολύτες (HE) ενσωματώνουν διάφορες μορφές μέσου μεταφοράς ιόντων  $\text{Na}^+$  και εμφανίζουν βελτιωμένα φυσικοχημικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά. Παρέχουν υψηλό ρυθμό μετανάστευσης ιόντων  $\text{Na}^+$ , υψηλότερη ασφάλεια και σταθερή ενδιάμεση φάση. Ο Zhang et al. απέδειξε ότι ο πολυμερής ξενιστής με κεραμικά πληρωτικά σχηματίζει σύνθετο ηλεκτρολύτη κεραμικού-πολυμερούς. Προσδίδει υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα και αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα. Επίσης, αυξάνει την κινητικότητα ιόντων στον πολυμερή ξενιστή και δημιουργούνται ταχύτερα κανάλια αγωγιμότητας μέσω της πολυμερούς μήτρας, λόγω της μειωμένης κρυσταλλικότητας του ξενιστή πολυμερούς.

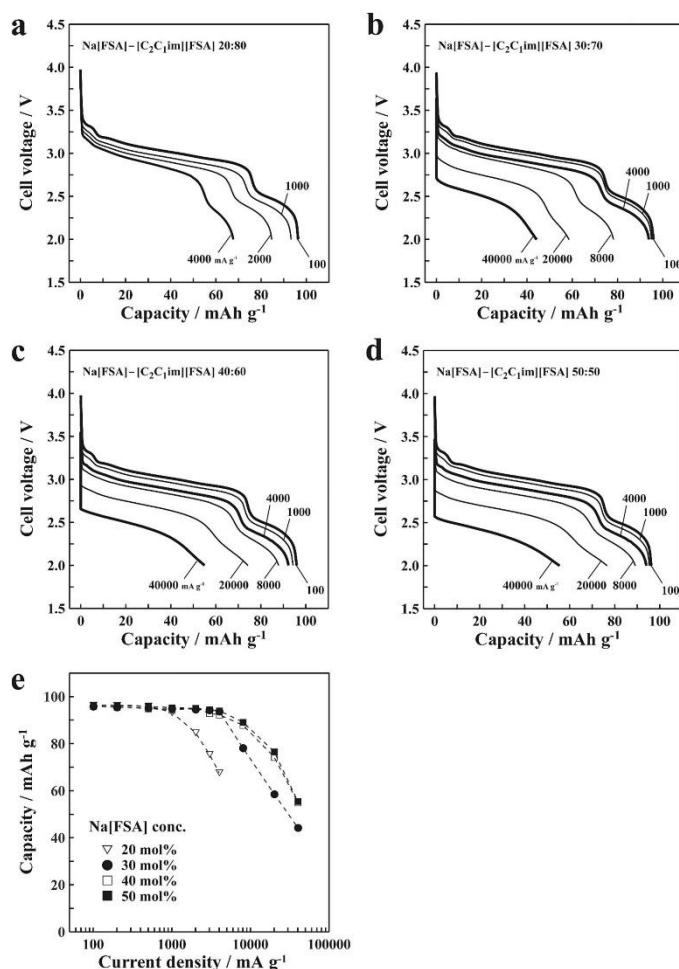
Οι ηλεκτρολύτες στερεού πολυμερούς με βάση το PEO είναι ανώτεροι για εύκαμπτες κυψέλες μπαταρίας. Υπάρχει συμβατότητα ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση της μπαταρίας, μεγάλη διάρκεια ζωής με την πάροδο του χρόνου και χαμηλότερη αντίσταση διεπαφής ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη.

Ο Kumar et al. πρότεινε έναν διαφανή και συμπαγή υβριδικό ηλεκτρολύτη, ο οποίος αποτελείται από  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  και EMITf ακινητοποιημένο σε PVdF-HFP. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο υβριδικός ηλεκτρολύτης είχε σημαντικό αριθμό μεταφοράς ιόντων  $\text{Na}^+$  και υψηλή ιοντική αγωγιμότητα  $5,74 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ . Δημιούργησε ένα εύκαμπτο πλήρες κύτταρο χρησιμοποιώντας έναν υβριδικό ηλεκτρολύτη στερεάς μεμβράνης. Αυτός ο ηλεκτρολύτης αποτελούνταν από στερεούς ηλεκτρολύτες, πολυμερείς ηλεκτρολύτες και οργανικούς ηλεκτρολύτες. Σε μία δομή συνδυάζονται τρία διαφορετικά στοιχεία κρατώντας όλες τις ιδιότητες των στοιχείων με σκοπό την δημιουργία ενός αποτελεσματικού ηλεκτρολύτη.

#### Ιονικοί υγροί ηλεκτρολύτες (IL)

Τα ιοντικά υγρά είναι μη πτητικά, άκαυστα, ικανά να λειτουργούν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, θερμικά και χημικά σταθερά που έχουν θεωρηθεί ως ασφαλέστεροι και υψηλής απόδοσης ηλεκτρολύτες για μπαταρίες ιόντων νατρίου. Ο Hasa et al. δημιούργησε έναν ιοντικό ηλεκτρολύτη με βάση το υγρό  $\text{NaTFSI-Pyr}_{14}\text{TFSI}$ . Η συνολική ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη ήταν  $10^{-3} \text{ S/cm}$  και  $10^{-2} \text{ S cm}^{-2}$  σε θερμοκρασία δωματίου και  $90^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα. Η χωρητικότητα του κυμαίνεται από 120 έως  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  και η τάση λειτουργίας του είναι 2,7 V. Ο Usui et al. με βάση πειράματα που έκανε, εντόπισε υψηλή αγωγιμότητα για τον ιοντικό ηλεκτρολύτη με βάση το υγρό σε σύγκριση με εκείνη του

οργανικού ηλεκτρολύτη στους 60 °C. Επιπλέον, ο ιοντικός ηλεκτρολύτης με βάση το υγρό προκάλεσε εξαιρετική κυκλικότητα για το ηλεκτρόδιο  $\text{TiO}_2$  με Nb στους 60 °C. Στην συνέχεια, ο Chen et al. ανέφερε μια μπαταρία ιόντων νατρίου με μεγάλη διάρκεια ζωής, η οποία περιέχει ένα ιοντικό υγρό ηλεκτρολύτη με βάση το bis(fluorosulfonyl)amide υψηλής συγκέντρωσης ( $\text{FSA}^-$ ) ( $3,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na[FSA]}$ ). Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης χωρητικότητα εκφόρτισης στα  $4000 \text{ mA g}^{-1}$  και το 79 % της χωρητικότητας διατηρείται με ρυθμό εκφόρτισης έως και  $20.000 \text{ mA g}^{-1}$  στους 363 K. Το παρακάτω σχήμα δείχνει αποτελέσματα φόρτισης-εκφόρτισης του ηλεκτροδίου  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  στο  $\text{Na[FSA]}-[\text{C}_{22}\text{C}_{11}\text{im}][\text{FSA}] \text{ IL}$  με διαφορετικά κλάσματα άλατος Na στους 363 K.



Εικόνα 34: Καμπύλες εκκένωσης για κύτταρα  $\text{Na}/\text{Na[FSA]}-[\text{C}_{22}\text{C}_{11}\text{im}][\text{FSA}]/\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  με διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος Na σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος που κυμαίνονται από 100 έως  $40.000 \text{ mA g}^{-1}$  στους 363 K: (α) 20 mol%, (β) 30 mol%, (γ) 40 mol% και (δ) 50 mol% Na[FSA]. (ε) Ρυθμός ικανότητας του ηλεκτροδίου  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  στο  $\text{Na[FSA]}-[\text{C}_{22}\text{C}_{11}\text{im}][\text{FSA}] \text{ IL}$  ως συνάρτηση της συγκέντρωσης Na[FSA]. Το δείγμα

Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> που χρησιμοποιήθηκε συντέθηκε υπό ατμόσφαιρα Ar και ακολούθησε έκπλυση με νερό. Το στοιχείο φορτίστηκε στα 10 mA g<sup>-1</sup>. Τάση αποκοπής: 2,0–4,0 V.

Σε μια άλλη μελέτη, αναπτύχθηκε ένας ασφαλέστερος ηλεκτρολύτης για τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Είναι μια ανάμειξη του *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide, PYR<sub>14</sub>TFSI, ionic liquid με το άλας NaTFSI. Μπορούν να αναπτυχθούν και άλλες ηλεκτροχημικές σταθερότητες με τη χρήση και των δύο ιοντικών ηλεκτρολυτών με βάση το υγρό στην ανοδική πλευρά.

[49], [50]

## Κεφάλαιο 5 Μπαταρίες μαγνησίου

### 5.1 Εισαγωγή

Μία άλλη υποσχόμενη εναλλακτική για τις μπαταρίες είναι οι μπαταρίες μαγνησίου. Το μαγνήσιο μπορεί να προσφέρει, όπως και το νάτριο, πιο φιλικές προς το περιβάλλον μπαταρίες, πιο ασφαλείς και πιο οικονομικές. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένα προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν, για αυτό είναι επιτακτική η ανάγκη για την περαιτέρω μελέτη τους.

### 5.2 Χημικό στοιχείο: Μαγνήσιο

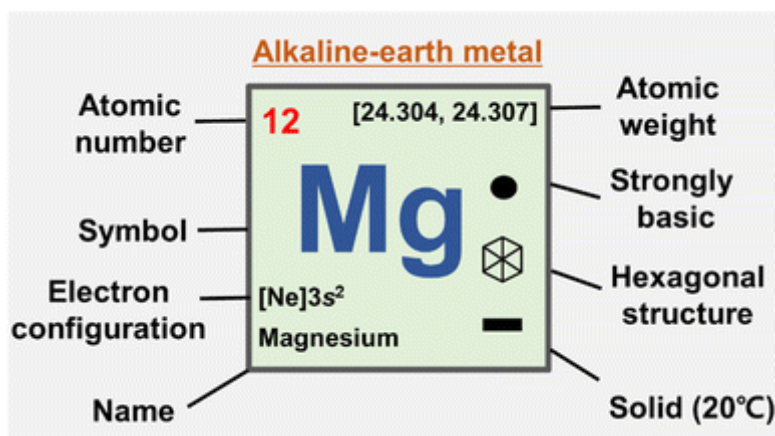
Το μαγνήσιο (Mg) είναι ένα από τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών, έχει άφθονους πόρους, καθώς είναι το τέταρτο πιο κοινό στοιχείο στη Γη και είναι οικονομικά προσιτό. Κατέχει ένα σημαντικό ρόλο στην ζωή των ανθρώπων, αφού είναι το ενδέκατο πιο άφθονο στοιχείο κατά μάζα στο ανθρώπινο σώμα και είναι απαραίτητο για τα βιολογικά συστήματα. Πολλά ένζυμα απαιτούν μαγνήσιο για την σωστή λειτουργία τους. Επιπλέον, το θαλασσινό νερό περιέχει περίπου  $1,23 \text{ g L}^{-1}$  ιόντων  $\text{Mg}^{2+}$ , καθιστώντας το το τρίτο πιο άφθονο διαλυμένο στοιχείο μετά το νάτριο και το χλώριο. Το μεταλλικό μαγνήσιο μπορεί να αποκτηθεί μέσω της ενυδάτωσης, της χλωρίωσης και της ηλεκτρόλυσης διαφόρων ενώσεων Mg. Παρουσιάζει πολλές χημικές αντιδράσεις, για παράδειγμα μαγνησιοθερμική αντίδραση.

Για πρώτη φορά, το μαγνήσιο βρέθηκε στην Μαγνησία της Θεσσαλίας, από την οποία πήρε και το όνομά του. Ήταν γνωστό σε ενώσεις, όπως τα θειικά (άλατα Epsom), το οξείδιο (μαγνησία) και το ανθρακικό (μαγνησίτης). Το μεταλλικό Mg απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1808 από τον Sir Humphry Davy. Το μεταλλικό μαγνήσιο αυξήθηκε κατά την διάρκεια του Πρώτου και Δεύτερου Παγκόσμιου Πολέμου, όπου χρησιμοποιήθηκε για τα στρατιωτικά αεροσκάφη και για εκρηκτικά. Στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε στα αυτοκίνητα και σε άλλες εφαρμογές.

Το μαγνήσιο έχει χαμηλή πυκνότητα, οπότε έχει προτιμηθεί για τα εξαρτήματα των αεροπλάνων και των πυραύλων. Το καθαρό, όμως, μέταλλο έχει χαμηλή δομική αντοχή,

με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται με τη μορφή κραμάτων προκειμένου να βελτιωθεί η σκληρότητα, η αντοχή του και η ικανότητα χύτευσης. Έχει πολλές άλλες εφαρμογές, όπως σε αντλίες θερμότητας πράσινης ενέργειας και εφαρμογές μεταφοράς. Μελετάται ιδιαίτερα και για την ανάπτυξη νανοϋλικών με βάση το Mg, όπως και για την ανάπτυξη μπαταριών μαγνησίου.

Το μαγνήσιο είναι το 12ο χημικό στοιχείο και ανήκει στην ομάδα IIa του περιοδικού πίνακα. Είναι ελαφρύ στοιχείο με ατομικό βάρος  $24,312 \text{ g mol}^{-1}$  και πυκνότητα  $1,740 \text{ g cm}^{-3}$ . Έχει χαμηλό σημείο τήξης (MP) και σημείο βρασμού (BP) 650 και 1090 °C, αντίστοιχα. Είναι στερεό με ασημί λευκό χρώμα και έχει εξαγωνική κρυσταλλική δομή κλειστής συσκευασίας (HCP) μαζί με ιοντική ακτίνα 72 pm για  $\text{Mg}^{2+}$ .



Εικόνα 35: Χημικό στοιχείο: Μαγνήσιο

Εμφανίζεται σε σταθερές ενώσεις με άλλα στοιχεία. Η κατάσταση οξείδωσης του είναι +2 και πιο σπάνια +1 κάτι που φανερώνει και η τροχιακή δομή του  $[\text{Ne}]3s^2$ . Το ιόν  $\text{Mg}^{2+}$  είναι πιο σταθερό από το μεταλλικό Mg, διότι έχει υψηλό αρνητικό τυπικό δυναμικό μείωσης  $\Delta E^\circ = -2,37 \text{ V}$  έναντι SHE (τυπικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου) για την αντίδραση:  $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mg}_{(s)}$ . Το μεταλλικό Mg έχει εξαιρετική αναγωγική ικανότητα και εξαιτίας της οξείδωσής του σχηματίζει οξείδια, νιτρίδια, αλογονίδια και άλλα άλατα. Παρέχει επίσης μια ισχυρή θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για αντιδράσεις όπως η γαλβανική αντικατάσταση. Αντιδράει με τα αμέταλλα και τα οξέα, ενώ δεν αντιδρά με τις βάσεις και τους οργανικούς διαλύτες. Είναι διαλυτό σε ζεστό νερό αλλά αδιάλυτο σε κρύο νερό. Είναι ανθεκτικό στα περισσότερα αλκάλια, αλλά προσβάλλεται εύκολα από τα περισσότερα

οξέα για να απελευθερώσει υδρογόνο. Τέλος, χρησιμοποιείται για την εξώθηση των μετάλλων από τα άλατά τους, διότι δρα ως ισχυρός αναγωγικός παράγοντας.

[51]

### 5.3 Αρχή λειτουργίας μπαταριών μαγνησίου

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μαγνησίου (RMB) άρχισαν να τραβάνε το ενδιαφέρον των ερευνητών από την αρχή της δημιουργίας των μπαταριών λιθίου. Με την εστίαση, όμως, των ερευνών στις μπαταρίες λιθίου, άργησε αρκετά η ανάπτυξή τους. Ωστόσο, γίνονται πολλές μελέτες προκειμένου να βρεθούν τα κατάλληλα υλικά για την κάθοδο, για την άνοδο και για τον ηλεκτρολύτη για να δημιουργηθεί η ιδανική μπαταρία μαγνησίου με επιδόσεις σαν αυτές της μπαταρίας λιθίου. Το μέταλλο του μαγνησίου είναι πιο σταθερό στον αέρα από το λίθιο και έχει υψηλότερο σημείο τήξης, οπότε θεωρείται ένα ιδανικό υλικό ανόδου και προσδίδει καλές προοπτικές για τις μπαταρίες μαγνησίου. Παρακάτω θα αναφερθούν τα πιο σημαντικά υλικά που έχουν δοκιμαστεί για τις μπαταρίες μαγνησίου.

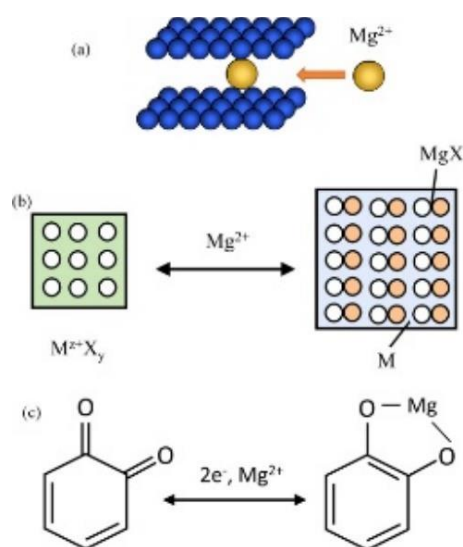
Η αρχή λειτουργίας των μπαταριών μαγνησίου είναι σαν και του λιθίου. Δηλαδή, βασίζονται στην αναστρέψιμη παρεμβολή/απεμπλοκή ιόντων  $Mg^{2+}$ . Κατά την διαδικασία αποφόρτισης, η άνοδος οξειδώνεται και απελευθερώνει  $Mg^{2+}$ . Το  $Mg^{2+}$  μετακινείται στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη και ενώνεται με ένα ενεργό υλικό στην κάθοδο. Παράλληλα, τα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο στην κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, μειώνοντας το ενεργό υλικό στην κάθοδο. Κατά την διαδικασία φόρτισης, υπάρχει μια εξωτερική τάση και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις αντίστροφης οξειδοαναγωγής.

### 5.4 Κάθοδος

Η εύρεση ενός κατάλληλου υλικού για την κάθοδο των RMB είναι πολύ σημαντική, διότι η απόδοση της καθόδου επηρεάζει άμεσα τις πυκνότητες ενέργειας και ισχύος των μπαταριών. Το κύριο πρόβλημα για τις καθόδους είναι η κακή διάχυση του ιόντος  $Mg^{2+}$  σε υλικά ηλεκτροδίων λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ διπλά φορτισμένου ιόντος

$\text{Mg}^{2+}$  και υλικών ξενιστών. Για την λύση αυτού του προβλήματος έχουν γίνει πολλά πειράματα, όπως σύνθεση νέων υλικών, μορφολογικές τροποποιήσεις υλικών και ντόπινγκ.

Τα υλικά της καθόδου χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, στην παρεμβολή-, στην μετατροπή (+μετατόπιση)- και σε οργανικού τύπου υλικά. Τα υλικά που εστιάζονται κυρίως οι μελέτες είναι τα υλικά τύπου παρεμβολής, ενώ δεν δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στα υλικά οργανικού τύπου.



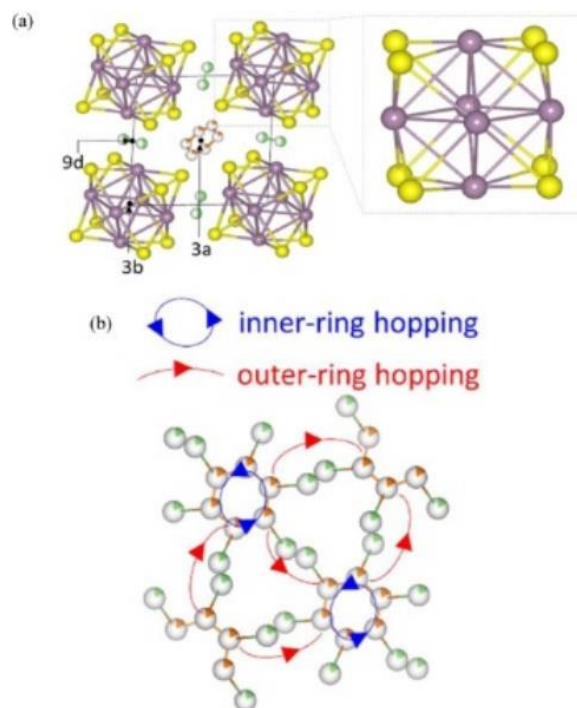
Εικόνα 36: Αντιδράσεις (α) παρεμβολής, (β) μετατροπής και (γ) οργανικών υλικών.

### Υλικά παρεμβολής

Τα υλικά παρεμβολής διαθέτουν κρυσταλλικές δομές που διατηρούν άκαμπτα τα πλαίσια τους κατά τη διάρκεια της παρεμβολής και της αποπαρεμβολής ιόντων. Οι σταθερές κρυσταλλικές δομές τους δίνουν υψηλή κυκλικότητα.

### Φάση Chevrel

Η φάση Chevrel (CP) ( $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) εφευρέθηκε από την ομάδα του Aurbach και παρουσιάζει αναστρέψιμη παρεμβολή ιόντων  $\text{Mg}^{2+}$ . Η κρυσταλλική του δομή φαίνεται παρακάτω. Έχουν πολύ καλές προοπτικές, όμως είναι απαραίτητη η αύξηση της τάσης εκφόρτισης για την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας.



Εικόνα 37: Δομή του Chevrel Phase  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  : (α)  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  υπερανιόν και θέσεις άκρως συμμετρικών θέσεων 3a, 3b και 9d και (β) αναπηδήσεις εξωτερικού δακτυλίου και εσωτερικού δακτυλίου μεταξύ μερικώς κατειλημμένων εσωτερικών και εξωτερικών χώρων.

### Πολυεπίπεδα υλικά

Τα στρωματοποιημένα υλικά χωρίζονται στα σουλφίδια, οξείδια και σεληνίδια. Το μεγαλύτερο τους πρόβλημα είναι η αργή μετανάστευση  $\text{Mg}^{2+}$  στις δομές τους, διότι προκαλεί κακές ηλεκτροχημικές αποδόσεις. Για την μείωση αυτού του φαινομένου γίνεται διαστολή του ενδιάμεσου στρώματος με την ενσωμάτωση ετερο-μορίων.

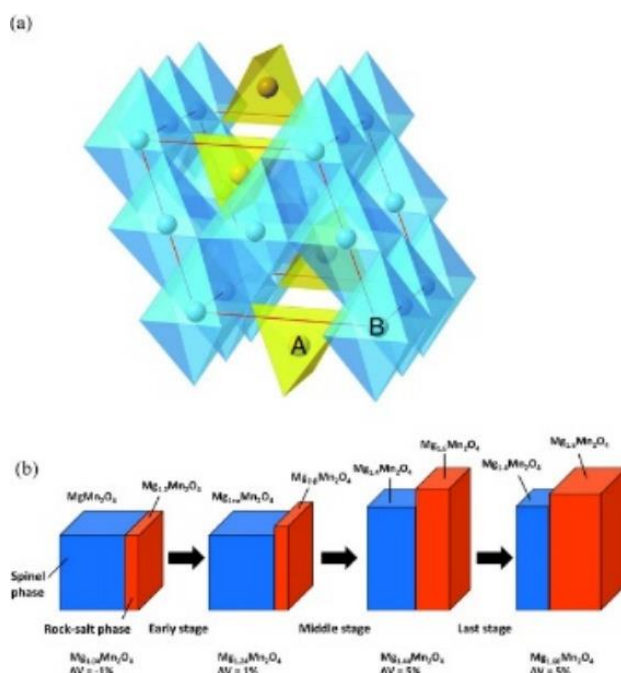
Τα υλικά με βάση το σουλφίδιο είναι τα  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{VS}_2$ ,  $\text{VS}_4$  και  $\text{WS}_2$ . Το  $\text{VS}_4$  δίνει καλές ηλεκτροχημικές επιδόσεις παρουσιάζει ενδιαφέρον εξαιτίας της ανιονικής οξειδοαναγωγικής χημικής του δράσης, η οποία παράγει υψηλή χωρητικότητα. Το  $\text{Mo-VS}_4/\text{N-TG}$ , σωληνοειδές γραφένιο με N-doped, παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα κύκλου με 71% διατήρηση χωρητικότητας στον 1200ο κύκλο στα  $500 \text{ mA g}^{-1}$ . Επιπλέον, η μονοστιβάδα  $\text{VS}_2$  και η διπλή στρώση/χύμα  $\text{VS}_2$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως άνοδος και κάθοδος, αντίστοιχα και το νανόφυλλο  $\text{VS}_2$  διαθέτει μεγάλη επιφάνεια και σε πάχος 20 με 90 nm δίνει καλές επιδόσεις.

Τα πολυεπίπεδα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης έχουν σταθερούς δεσμούς οξυγόνου-μετάλλου και παρέχουν υψηλά δυναμικά ανοδικής οξείδωσης. Το οξείδιο με τις καλύτερες προοπτικές είναι το  $V_2O_5$ . Το  $V_2O_5$  αποτελείται από στρώματα εναλλασσόμενων πυραμίδων  $VO_5$  που μοιράζονται τις άκρες και τις γωνίες.

Τα υλικά με βάση το σεληνίδιο επιτυγχάνουν πολύ καλύτερες ηλεκτροχημικές επιδόσεις από τα οξείδια και τα σουλφίδια. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο κανάλι διάχυσης, στην ασθενέστερη αλληλεπίδραση με  $Mg^{2+}$  και στην υψηλότερη ηλεκτρονική αγωγιμότητα.

### Δομή σπινελίου

Η δομή του σπινελίου έχει γενικό τύπο  $AB_2X_4$ , όπου X είναι ανιόντα και βρίσκονται σε ένα κυβικό στενό πλέγμα και A και B είναι κατιόντα και καταλαμβάνουν τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις, αντίστοιχα. Η δομή τους φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

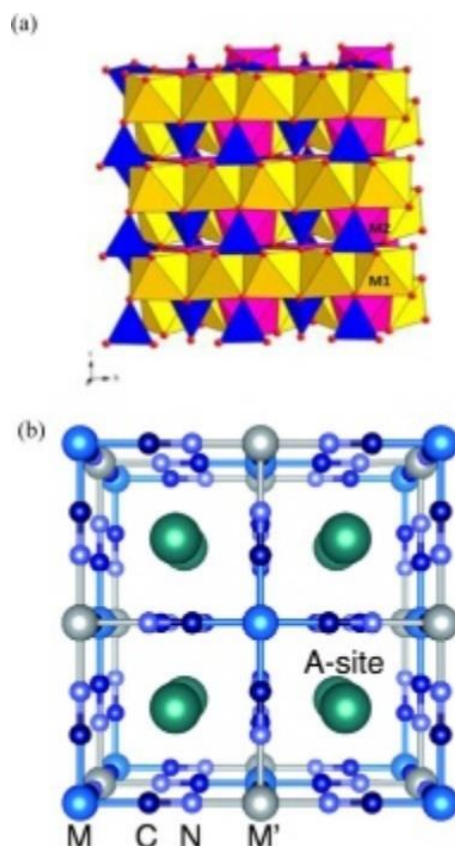


Εικόνα 38: (α) Δομή ενώσεων σπινελίου. (β) Σχηματική απεικόνιση των αλλαγών όγκου και του μοντέλου μετάβασης φάσης από φάση σπινελίου σε φάση πετρώματος-άλατος κατά τη μαγνήτηση σε  $MgMn_2O_4$ .

Τα ιόντα  $Mg^{2+}$  εμφανίζουν καλή κινητικότητα στη θειοσπινέλη. Μερικά υλικά αυτής της κατηγορίας είναι το  $Mn_2S_4$  (515 meV),  $Cr_2S_4$  (567 meV) και  $Ti_2S_4$  (615 meV). Οι τελευταίες μελέτες, όμως, έχουν επικεντρωθεί στα οξείδια σπινελών. Τα περισσότερα οξείδια παρουσιάζουν αργή διάχυση των ιόντων  $Mg^{2+}$ , οπότε προκύπτουν κάποια ενεργειακά εμπόδια. Το πιο ευρέως γνωστό οξείδιο είναι το  $MgMn_2O_4$ . Για να βελτιωθούν οι αποδόσεις των μπαταριών με αυτά τα υλικά δοκιμάζεται η μέθοδος συν-ντόπινγκ. Η συν-ντόπινγκ επιβραδύνει τις δομικές αλλαγές από φάσεις σπινελίου σε φάσεις αλατιού, ωστόσο οι δοκιμές πραγματοποιούνται στους 50 ~ 100 °C, γεγονός που δυσκολεύει την πρακτική τους εφαρμογή.

### Δομή ολιβίνης

Η δομή της ολιβίνης αποτελείται από ένα παραμορφωμένο εξαγωνικό κλειστό πλαίσιο οξυγόνου με τετραεδρικές θέσεις που καταλαμβάνονται από P ή Si και δύο διακριτές οκταεδρικές θέσεις που καταλαμβάνονται από Mg στη θέση M1 και ιόντα M, όπου  $M = Fe, Mn, Co$  στη θέση M2, όπως φαίνεται και στην εικόνα. Για τα RMBs είναι κατάλληλη η φωσφορική ολιβίνα  $FePO_4$ . Το φράγμα μετανάστευσης του ιόντος  $Mg^{2+}$  στο  $FePO_4$  είναι 580 meV, στο  $Mg_{0,5}FePO_4$  είναι 1025 meV, οπότε η απομάκρυνση του ιόντος  $Mg^{2+}$  από το  $Mg_{0,5}FePO_4$  είναι αδύνατη.



Εικόνα 39: Δομή ενώσεων ολιβίνης που εμφανίζουν τετραεδρική θέση (με μπλε), θέση M1 (με κίτρινο) και θέσεις M2 (με ροζ). (β) Δομή ΠΒΑ.

Τα υλικά με δομή ολιβίνης είναι οικονομικά, φιλικά προς το περιβάλλον και έχουν καλή θερμική σταθερότητα. Έχουν υψηλή τάση λειτουργίας και δομική σταθερότητα. Το μειονέκτημά τους είναι ότι δίνουν μικρή χωρητικότητα εξαιτίας της χαμηλής ιοντικής και ηλεκτρονικής αγωγιμότητας. Είναι αναγκαίο να γίνουν περισσότερες έρευνες για να βελτιωθούν και να είναι δυνατή η ευρεία πρακτική τους χρήση.

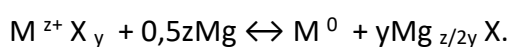
#### Ανοιχτή δομή πλαισίου

Η ανοιχτή δομή πλαισίου περιλαμβάνει τα πρωσικά μπλε ανάλογα (PBA). Ένα θετικό χαρακτηριστικό των PBA είναι η υψηλή τάση λειτουργίας. Το νερό του πλέγματος που έχουν επηρεάζει τις ηλεκτροχημικές του ιδιότητες. Στα πειράματα, το ενυδατωμένο και αφυδατωμένο εξακυανοφερρικό χαλκό ( $\text{CuHCF}$ ) είχαν εξαιρετική σταθερότητα κύκλου και μηδενική απώλεια χωρητικότητας μετά από 500 κύκλους με το ενυδατωμένο να έχει μεγαλύτερη χωρητικότητα,  $63 \text{ mAh g}^{-1}$  σε  $25 \text{ mA g}^{-1}$ . Με λίγα λόγια, το νερό του πλέγματος προσφέρει μερική ηλεκτροστατική διαλογή και αυξάνει το μέγεθος του κενού

στη δομή, διευκολύνοντας την παρεμβολή/απεμπλοκή  $Mg^{2+}$ , χωρίς να επηρεάζονται οι οργανικοί ηλεκτρολύτες.

#### Υλικά μετατροπής

Τα υλικά μετατροπής επιτυγχάνουν μεγαλύτερες ενεργειακές πυκνότητες από τα υλικά παρεμβολής. Κατά την διαδικασία της magnesiation και de-magnesiation, σπάνε τους χημικούς δεσμούς και δημιουργούν καινούριους. Κατά την διάρκεια της μεγέθυνσης, η κάθοδος μετατρέπεται σε νανοσύνθετα υλικά από νανοσωματίδια μετάλλου, M, διασκορπισμένα σε μήτρα  $Mg_{z/2y}X$  όπως φαίνεται από την εξίσωση:



Αυτά που μελετώνται περισσότερο είναι τα θειούχα και σεληνίδια με βάση τον Cu.

Το CuS δεν εμφανίζει καλή χωρητικότητα και μελετώνται τα νανοσωματίδια. Το νανοδομημένο CuS παρουσιάζει υψηλή αρχική ικανότητα εκφόρτισης και χαμηλή κυκλικότητα. Η ικανότητα εκφόρτισης συμβαίνει σε αρκετά μικρό χρονικό διάστημα κύκλων, ενώ η διαδικασία ενεργοποίησης γίνεται πιο μετά και μπορεί να συμπίπτει με την κονιοποίηση του CuS, διευκολύνοντας τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Τα σεληνίδια του Cu, όπως το  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>Se, ενισχύουν την ηλεκτροχημική απόδοση. Δεν γίνονται μεγάλες αλλαγές στην δομή και στον όγκο, όμως η διατήρηση της χωρητικότητας είναι χαμηλή.

Προκειμένου να βελτιωθούν οι αποδόσεις των μπαταριών εφαρμόζεται διαστολή μεταξύ των στρωμάτων ή συλλέκτης ρεύματος Cu. Με την διαστολή μεταξύ των στρωμάτων, επεκτείνεται το ενδιάμεσο στρώμα, παρέχοντας μια ευεργετική διάχυση  $Mg^{2+}$ , η οποία έχει ως αποτέλεσμα 1,74 φορές μεγαλύτερη χωρητικότητα σε σύγκριση με το παρθένο CuS.

#### Οργανικά υλικά

Το πιο γνωστό οργανικό υλικό καθόδου είναι υλικά με βάση την κινόνη. Τα υλικά αυτά διαθέτουν ενεργά κέντρα οξειδοαναγωγής. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν δύο υλικά η 2,6-πολυανθρακινόνη (26PAQ) και η 1,4-πολυανθρακινόνη (14PAQ). Το 14PAQ έχει χωρητικότητα εκφόρτισης 75 mAh g<sup>-1</sup> στον 1 C, ενώ στο 26PAQ μειώνεται δραματικά η χωρητικότητά του. Επιπλέον, το 26PAQ έχει σταθερή δομικά αλυσίδα. Στο 14PAQ τα οξειδοαναγωγικά ενεργά τμήματα κινονυλίου βρίσκονται στο πλάι της κύριας αλυσίδας,

προσφέροντας μεγάλη ευελιξία. Λόγω αυτής της δομής, το 14PAQ παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα κύκλου.

Όλα τα οργανικά υλικά καθόδου έχουν χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής, περίπου 1,5 με 2,2 V έναντι  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$ , κάτι που δίνει χαμηλή απόδοση στα RMB. Επιπλέον, η υψηλή διαλυτότητα στους οργανικούς ηλεκτρολύτες οδηγεί σε κακή κυκλικότητα. Ωστόσο, είναι μια καλή επιλογή καθόδου, διότι είναι άφθονα, έχουν ποικιλομορφία και ευέλικτη δομή.

[52]

## 5.5 Άνοδος

Στα περισσότερα πειράματα επιλέγεται ως άνοδος καθαρό μαγνήσιο και εστιάζονται στην κατάλληλη εύρεση καθόδου. Ωστόσο, είναι πολύ σημαντικός ο ρόλος της ανόδου και πρέπει να μελετηθούν υλικά και για αυτήν. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα υλικά κατάλληλα για την άνοδο των RMB.

### Καθαρό Mg

Το Mg επιλέχθηκε διότι δεν εμφανίζει πάντα δενδρίτες. Εμφανίζει σε ορισμένες περιπτώσεις ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη και την πυκνότητα ρεύματος και κάτω υπό συνθήκες ταχείας φόρτισης ή χαμηλής θερμοκρασίας. Επίσης, λόγω της υψηλής ικανότητας πόλωσης των κατιόντων  $\text{Mg}^{2+}$ , μπορεί να δημιουργηθούν παθητικοποιητικοί φραγμοί. Για τον περιορισμό των προβλημάτων αυτών έχουν παρασκευαστεί διάφορα μείγματα. Τα περισσότερα παρουσίασαν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και σχετικά καλή χωρητικότητα. Επιπρόσθετα, ο νανομερισμός κάνει το Mg πιο αντιδραστικό, δίνοντας υψηλότερη τάση εκφόρτισης, μεγαλύτερο χρόνο εκφόρτισης και υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα.

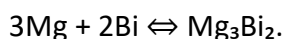
### Μεταλλική άνοδος

Ως άνοδο έχουν εξεταστεί τα μεταλλικά στοιχεία της ομάδας XIV, όπως τα Si, Ge, Sn, και Pb. Τα στοιχεία αυτά έχουν δομή διαμαντιού και έχουν έως 2 moles ατόμων Mg. Κατά τη μαγνήτιση, το Mg διαχέεται ευκολότερα στο Ge και το Sn σε σύγκριση με το Si. Επιπλέον, το κρυσταλλικό Si και Ge έχουν υψηλό υπερδυναμικό και δεν είναι πολύ

πρακτικά. Το Sn έχει δύο δομές, με το β-Sn να έχει υψηλότερα φράγματα διάχυσης Mg, ενώ το α-Sn προτιμάται, διότι έχει χαμηλό φράγμα διάχυσης. Στα πειράματα, το Sn είχε υψηλές χωρητικότητες εκφόρτισης με συνεχώς μειωμένη απόδοση κατά την φόρτιση. Οι αποδόσεις και η αναστρεψιμότητα βελτιώθηκαν με την χρήση νανοσωματιδίων και φιλμ Sn. Το Pb παρουσίασε υψηλή αναστρεψιμότητα και τα κράματα Pb-Mg χαμηλό δυναμικό, δίνοντας RMB υψηλής τάσης.

### **Βισμούθιο (Bi)**

Το βισμούθιο παρέχει θεωρητική ειδική χωρητικότητα 385 mAh/g και ογκομετρική χωρητικότητα 3783 mAh/cm<sup>3</sup> και αντιδρά σύμφωνα με την εξίσωση:



Παρουσιάζει καλή κινητική απόδοση και χαμηλό δυναμικό οξείδωσης. Στα πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες Bi και η χωρητικότητα έφτασε στην τιμή των 350 mAh/g, διατηρώντας το 91% της θεωρητικής χωρητικότητας μετά από 200 κύκλους. Δεν είναι τόσο οικονομική η παραγωγή του. Με θερμική επεξεργασία σκόνης Bi και Mg, επιτεύχθηκε καθαρό κράμα Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> στους 650°C με αναστρέψιμη χωρητικότητα 350 mAh/g.

### **Αντιμόνιο (Sb)**

Το αντιμόνιο έχει αρκετές ομοιότητες με το βισμούθιο. Έχουν ρομβοεδρική κρυσταλλική δομή και σχηματίζουν στερεό διάλυμα. Η θεωρητική του χωρητικότητα φτάνει έως και 660 mAh/g, κάτι που το καθιστά μια αξιόλογη επιλογή για την άνοδο. Στα πειράματα, η καθαρή άνοδος Sb είχε κακή κυκλικότητα σε ρυθμό 1 C, ενώ το Bi είχε καλύτερη απόδοση κατά τη μαγνήτιση/απομαγνήτιση, με το Bi-Sb να δίνει τις καλύτερες αποδόσεις.

### **Κράματα στοιχείων**

Τα κράματα πολλαπλών στοιχείων δίνουν σταθερές και πιο ανθεκτικές ανόδους, περιορίζοντας τον όγκο κατά τη λιθίωση/απολιθίωση, επιτυγχάνοντας βελτιωμένη ηλεκτροχημική απόδοση σε RMB.

### Κράματα Bi-Sn

Έχουν γίνει πολλά νανοπορώδη (NP) κράματα Bi με τα  $\text{Bi}_6\text{Sn}_4$  και  $\text{Bi}_4\text{Sn}_6$  να παρουσιάζουν βελτιωμένη χωρητικότητα ρυθμού και κυκλικότητα. Το  $\text{Bi}_4\text{Sn}_6$  λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε Sn, είχε ταχύτερη αποσύνθεση χωρητικότητας. Το  $\text{Bi}_6\text{Sn}_4$  παρουσίασε εξασθένιση χωρητικότητας 37,9% για το Bi και 22,7% για το Sn, μετά από 200 κύκλους, όπως και υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα τιμής 353 mAh/g σε ρεύμα 100 mA/g και 324 mAh/g σε ρεύμα 1000 mA/g.

### Κράματα Bi-Sb

Το Sb στο Bi ή στο Sn βελτιώνει την απόδοση της ανόδου. Το  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  είχε υψηλότερη αρχική χωρητικότητα σε σύγκριση με το καθαρό Bi, αλλά στην συνέχεια είχε χωρητικότητα 215 mAh/g, ενώ η άνοδος Bi 247 mAh/g.

### Κράματα Sb-Sn

Τα νανοσωματίδια  $\beta\text{-SnSb}$  μετά από ορισμένους κύκλους φόρτισης μετατρέπονται μη αναστρέψιμα σε υποσωματίδια πλούσια σε Sn και Sb. Τα υποσωματίδια Sn είχαν εξαιρετική αναστρέψιμη αποθήκευση Mg, ενώ τα υποσωματίδια Sb δεν συνεισφέρουν στην απόδοση, λόγω του ισχυρού δεσμού Mg-Sb. Το κράμα SnSb έδειξε καλά σχετικά χαρακτηριστικά κατά τη μαγνήτιση/απομαγνήτιση.

[53]

## 5.6 Ηλεκτρολύτης

Οι ηλεκτρολύτες διακρίνονται σε αρκετά είδη, όπως οι οργανικοί υγροί, οι υδατικοί, οι ιοντικοί υγροί και οι ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης.

### Οργανικοί υγροί ηλεκτρολύτες

Οι οργανικοί υγροί ηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αρκετές εφαρμογές αφού δίνουν καλή ιοντική αγωγιμότητα. Ορισμένα μειονεκτήματά τους είναι η εξάτμιση των αιθερικών διαλυτών, η στενή τάση παραθύρου και οι πλευρικές αντιδράσεις όπως η διάβρωση. Οι Ge et al. δημιούργησαν έναν ελεύθερα μόνιμο

ηλεκτρολύτη με υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα και εξαιρετική αναστρεψιμότητα εναπόθεσης/διάλυσης Mg.

#### Υδατικοί ηλεκτρολύτες

Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες έχουν καλή κινητική διάχυσης ιόντων και χαμηλά δυναμικά αναγωγής. Ένα πρόβλημα που παρουσιάζουν είναι το στενό παράθυρο σταθερής τάσης και η αποσύνθεση του νερού. Ως αποτέλεσμα να μην είναι συμβατά με τις περισσότερες καθόδους. Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος, έχουν γίνει πειράματα με ηλεκτρολύτες «νερό σε αλάτι», οι οποίοι έδειξαν καλές προοπτικές.

#### Ιοντικοί ηλεκτρολύτες

Οι ιοντικοί ηλεκτρολύτες βελτιώνουν την σταθερότητα και μειώνουν την παθητικοποίηση. Όμως, έχουν υψηλό ιξώδες και κόστος, γεγονότα που εμποδίζουν την εφαρμογή τους. Με την προσθήκη οργανικών διαλυτών μετριάζεται το ιξώδες.

#### Ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης

Οι ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη διάρκεια ζωής. Τα μειονεκτήματά τους είναι η χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα και η υψηλή αντίσταση διεπαφής. Για την μείωση αυτών έχουν γίνει πολλά πειράματα με ηλεκτρολύτες με βάση PVDF-HFP, οι οποίοι έδειξαν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και μακροπρόθεσμη σταθερότητα.

Γενικά, οι οργανικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται ευρέως, όμως έχουν προβλήματα σταθερότητας. Για αυτό είναι απαραίτητο να μελετηθούν περισσότερο όλα τα είδη ηλεκτρολυτών για να μειωθεί η διαβρωτική ικανότητα καθώς και να αναπτυχθούν νέα άλατα Mg.

[54]

## Κεφάλαιο 6 Επίλογος

Συμπερασματικά, σε αυτή την εργασία αναλύσαμε τις μπαταρίες. Είδαμε τα είδη τους, την λειτουργία τους και κατανοήσαμε την σημαντικότητα τους μέσω των πολυάριθμων εφαρμογών τους. Επίσης κάναμε μία έρευνα αγοράς για να αντιληφθούμε την κατάσταση που επικρατεί. Στο δεύτερο μέρος της εργασίας εστιάσαμε στις μπαταρίες νατρίου και τις δυνατότητές τους.

Οι μπαταρίες νατρίου είναι πολλά υποσχόμενες και είναι μια βιώσιμη εναλλακτική λύση για την αποθήκευση ενέργειας. Μπορούν να αντιμετωπίσουν τα προβλήματα που έχουν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, αφού υπάρχουν άφθονοι πόροι νατρίου και τα υλικά τους είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Παρόλο που υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί για την υλοποίησή τους, οι εξελίξεις στον ενεργειακό τομέα αυξάνουν την απόδοσή τους και διευρύνουν το πεδίο χρήσης τους.

Είναι σημαντικό, όμως, να συνεχίσουν εντατικά οι μελέτες για τις μπαταρίες νατρίου και να εστιάσουμε κυρίως με ποιον τρόπο μπορεί να γίνει η ευρεία κατασκευή τους. Πέρα από το νάτριο και άλλα υλικά έχουν πολλές δυνατότητες, όπως το μαγνήσιο. Οπότε πρέπει να στραφούμε σε εναλλακτικά υλικά για την επίτευξη αποτελεσματικών, φιλικών προς το περιβάλλον και οικονομικά βιώσιμων λύσεων αποθήκευσης ενέργειας.



Εικόνα 40: Μπαταρίες

## Βιβλιογραφία

### ΕΙΚΟΝΕΣ

- Εικ.1: <https://batteryuniversity.com/article/bu-101-when-was-the-battery-invented>
- Εικ.2: [https://poster.fel.cvut.cz/poster2017/proceedings/Poster\\_2017/Section\\_HS/HS\\_03\\_4\\_Krepelkova.pdf](https://poster.fel.cvut.cz/poster2017/proceedings/Poster_2017/Section_HS/HS_03_4_Krepelkova.pdf)
- Εικ.3: <https://batteryuniversity.com/article/bu-101-when-was-the-battery-invented>
- Εικ.4: <https://batteryuniversity.com/article/bu-101-when-was-the-battery-invented>
- Εικ.5: <https://batteryuniversity.com/article/bu-101-when-was-the-battery-invented>
- Εικ.6: <https://www.loomsolar.com/ta/blogs/collections/how-does-the-battery-work>
- Εικ.7: <https://in.pinterest.com/pin/947163365363928149/>
- Εικ.8: <https://www.webstaurantstore.com/guide/923/batteries-buying-guide.html>
- Εικ.9: [https://www.researchgate.net/figure/Lithium-battery-sample-applications\\_fig3\\_351410854](https://www.researchgate.net/figure/Lithium-battery-sample-applications_fig3_351410854)
- Εικ.10: <https://www.livescience.com/28820-sodium.html>
- Εικ.11: [https://unsplash.com/photos/an-image-of-an-object-that-is-floating-in-the-air-y\\_otf8Spzws](https://unsplash.com/photos/an-image-of-an-object-that-is-floating-in-the-air-y_otf8Spzws)
- Εικ.12: <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%AC%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%BF>
- Εικ.13: <https://faradion.co.uk/technology-benefits/strong-performance/>
- Εικ.14: <https://faradion.co.uk/applications/transport-applications/>
- Εικ.15: *Na-ion batteries*. John Wiley & Sons, 2021, p.321.
- Εικ.16: *Na-ion batteries*. John Wiley & Sons, 2021, p.326.
- Εικ.17: <https://www.hinabattery.com/index.php?catid=15>
- Εικ.18: Zhao, L., Zhang, T., Li, W., Li, T., Zhang, L., Zhang, X., & Wang, Z. (2022). Engineering of sodium-ion batteries: Opportunities and challenges. *Engineering*, p.176.
- Εικ.19: Chen, T., Ouyang, B., Fan, X., Zhou, W., Liu, W., & Liu, K. (2022). Oxide cathodes for sodium-ion batteries: designs, challenges, and perspectives. *Carbon Energy*, 4(2), 170-199, p.172.

EIk.20: Chen, T., Ouyang, B., Fan, X., Zhou, W., Liu, W., & Liu, K. (2022). Oxide cathodes for sodium-ion batteries: designs, challenges, and perspectives. *Carbon Energy*, 4(2), 170-199, p.173.

EIk.21: Peng, J., Gao, Y., Zhang, H., Liu, Z., Zhang, W., Li, L., ... & Chou, S. (2022). Ball milling solid-state synthesis of highly crystalline Prussian blue analogue Na<sub>2-x</sub>MnFe(CN)<sub>6</sub> cathodes for all-climate sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 134(32), e202205867, p.3.

EIk.22: Peng, J., Gao, Y., Zhang, H., Liu, Z., Zhang, W., Li, L., ... & Chou, S. (2022). Ball milling solid-state synthesis of highly crystalline Prussian blue analogue Na<sub>2-x</sub>MnFe(CN)<sub>6</sub> cathodes for all-climate sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 134(32), e202205867, p.4.

EIk.23: Peng, J., Gao, Y., Zhang, H., Liu, Z., Zhang, W., Li, L., ... & Chou, S. (2022). Ball milling solid-state synthesis of highly crystalline Prussian blue analogue Na<sub>2-x</sub>MnFe(CN)<sub>6</sub> cathodes for all-climate sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 134(32), e202205867, p.6.

EIk.24: Peng, J., Gao, Y., Zhang, H., Liu, Z., Zhang, W., Li, L., ... & Chou, S. (2022). Ball milling solid-state synthesis of highly crystalline Prussian blue analogue Na<sub>2-x</sub>MnFe(CN)<sub>6</sub> cathodes for all-climate sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 134(32), e202205867, p.8.

EIk.25: Peng, J., Huang, J., Gao, Y., Qiao, Y., Dong, H., Liu, Y., ... & Chou, S. (2023). Defect-Healing Induced Monoclinic Iron-Based Prussian Blue Analogs as High-Performance Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Small*, 19(36), 2300435, p.3.

EIk.26: Peng, J., Huang, J., Gao, Y., Qiao, Y., Dong, H., Liu, Y., ... & Chou, S. (2023). Defect-Healing Induced Monoclinic Iron-Based Prussian Blue Analogs as High-Performance Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Small*, 19(36), 2300435, p.4.

EIk.27: Peng, J., Huang, J., Gao, Y., Qiao, Y., Dong, H., Liu, Y., ... & Chou, S. (2023). Defect-Healing Induced Monoclinic Iron-Based Prussian Blue Analogs as High-Performance Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Small*, 19(36), 2300435, p.5.

EIk.28: Peng, J., Huang, J., Gao, Y., Qiao, Y., Dong, H., Liu, Y., ... & Chou, S. (2023). Defect-Healing Induced Monoclinic Iron-Based Prussian Blue Analogs as High-Performance Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Small*, 19(36), 2300435, p.6.

- Elk.29: Liu, Q., Hu, Z., Chen, M., Zou, C., Jin, H., Wang, S., ... & Dou, S. X. (2020). The cathode choice for commercialization of sodium-ion batteries: layered transition metal oxides versus Prussian blue analogs. *Advanced Functional Materials*, 30(14), 1909530, p.4.
- Elk.30: Liu, Q., Hu, Z., Chen, M., Zou, C., Jin, H., Wang, S., ... & Dou, S. X. (2020). The cathode choice for commercialization of sodium-ion batteries: layered transition metal oxides versus Prussian blue analogs. *Advanced Functional Materials*, 30(14), 1909530, p.12.
- Elk.31: Qiao, S., Zhou, Q., Ma, M., Liu, H. K., Dou, S. X., & Chong, S. (2023). Advanced anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *ACS nano*, 17(12), 11220-11252, p.11224.
- Elk.32: Zhao, J., He, X. X., Lai, W. H., Yang, Z., Liu, X. H., Li, L., ... & Chou, S. L. (2023). Catalytic defect-repairing using manganese ions for hard carbon anode with high-capacity and high-initial-Coulombic-efficiency in sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 13(18), 2300444, p.3.
- Elk.33: Zhao, J., He, X. X., Lai, W. H., Yang, Z., Liu, X. H., Li, L., ... & Chou, S. L. (2023). Catalytic defect-repairing using manganese ions for hard carbon anode with high-capacity and high-initial-Coulombic-efficiency in sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 13(18), 2300444, p.6.
- Elk.34: Aslfattahi, N., Samylingam, L., Kiai, M. S., Kadirgama, K., Kulish, V., Schmirler, M., & Said, Z. (2023). State-of-the-art review on electrolytes for sodium-ion batteries: Potential recent progress and technical challenges. *Journal of Energy Storage*, 72, 108781, p.15.
- Elk.35: [https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2009/jv/d2cs00810f?casa\\_token=--6uDBKY8RAAAAAA:gkwv9AKpc0myo8N2z1ZXe-v6u3EKMI-VhJy9dv6VWeZEt9GisvatpAmy2e\\_jNnZ57AXS1BmTuQ69bg&casa\\_token=0CmOXA7u\\_LcAAAA:HIYCXnQ5mO1O4M9Nh92yRpUgN-gsw3Pbj0Ofwnqw19l5QN021WnVkNS9UKNgllGYlhwZrD2KOkecow](https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2009/jv/d2cs00810f?casa_token=--6uDBKY8RAAAAAA:gkwv9AKpc0myo8N2z1ZXe-v6u3EKMI-VhJy9dv6VWeZEt9GisvatpAmy2e_jNnZ57AXS1BmTuQ69bg&casa_token=0CmOXA7u_LcAAAA:HIYCXnQ5mO1O4M9Nh92yRpUgN-gsw3Pbj0Ofwnqw19l5QN021WnVkNS9UKNgllGYlhwZrD2KOkecow)
- Elk.36: Kotobuki, M., Yan, B., & Lu, L. (2023). Recent progress on cathode materials for rechargeable magnesium batteries. *Energy Storage Materials*, 54, 227-253, p.229.
- Elk.37: Kotobuki, M., Yan, B., & Lu, L. (2023). Recent progress on cathode materials for rechargeable magnesium batteries. *Energy Storage Materials*, 54, 227-253, p.230.
- Elk.38: Kotobuki, M., Yan, B., & Lu, L. (2023). Recent progress on cathode materials for rechargeable magnesium batteries. *Energy Storage Materials*, 54, 227-253, p.237.
- Elk.39: Kotobuki, M., Yan, B., & Lu, L. (2023). Recent progress on cathode materials for rechargeable magnesium batteries. *Energy Storage Materials*, 54, 227-253, p.238.

Elk.40:<https://www.bruker.com/en/news-and-events/webinars/2023/shaping-the-future-of-batteries-bruker-technologies-across-the-entire-value-chain.html>

## BIBLIA - PAPERS

- [1] Bagotsky, V. S., Skundin, A. M., & Volfkovich, Y. M. (2015). *Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors*. John Wiley & Sons.
- [2] Pletcher, D., & Walsh, F. C. (2012). *Industrial electrochemistry*. Springer Science & Business Media.
- [3] Liao, C. (2021). *Batteries: Materials principles and characterization methods*. IOP Publishing.
- [4] Clive D. S. Tuck (1991). *Modern Battery Technology*.
- [5] Wu, Y. (Ed.). (2015). *Lithium-ion batteries: Fundamentals and Applications* (Vol. 4). CRC press.
- [6] Korthauer, R. (Ed.). (2018). *Lithium-ion batteries: basics and applications*. Springer.
- [7] Dell, R., & Rand, D. A. J. (2001). *Understanding batteries*. Royal society of chemistry.
- [8] Harwood, William, Herring, Geoffrey, Madura, Jeffry Petrucci, & Ralph (2007). *General chemistry: principles and modern applications*.
- [9] Kiehne, H. A. (2003). *Battery technology handbook* (Vol. 118). CRC Press.
- [10] Basile, A., & Nunes, S. P. (Eds.). (2011). *Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications*.
- [11] Yu, A., Chabot, V., & Zhang, J. (2013). *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications* (p. 383). Taylor & Francis.
- [12] Pérez, G. E., Brittain, J. M., McClelland, I., Hull, S., Jones, M. O., Playford, H. Y., ... & Reynolds, E. M. (2023). Neutron and muon characterisation techniques for battery materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(20), 10493-10531.
- [13] Kurzweil, P. (2010). Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery. *Journal of Power Sources*, 195(14), 4424-4434.
- [14] Sarma, D. D., & Shukla, A. K. (2018). Building better batteries: A travel back in time. *ACS Energy Letters*, 3(11), 2841-2845.

- [15] Brain, M., Bryant, C. W., & Pumphrey, C. (2015). How batteries work. *Battery Arrangement and Power—HowStuffWorks*, <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/battery6.htm/printable>, accessed Dec, 14.
- [16] Schmidt-Rohr, K. (2018). How batteries store and release energy: Explaining basic electrochemistry. *Journal of chemical education*, 95(10), 1801-1810.
- [17] Lankey, R. L., & McMichael, F. C. (2000). Life-cycle methods for comparing primary and rechargeable batteries. *Environmental science & technology*, 34(11), 2299-2304.
- [18] Crabtree, G., Rubloff, G., & Takeuchi, E. (2017). Basic research needs for next generation electrical energy storage. In *Report of the Office of Basic Energy Sciences Workshop on Energy Storage*. Washington, DC: US Department of Energy Office of Science.
- [19] Takamura, T. (2002). Trends in advanced batteries and key materials in the new century. *Solid State Ionics*, 152, 19-34.
- [20] Väyrynen, A., & Salminen, J. (2012). Lithium ion battery production. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 46, 80-85.
- [21] Klopogge, J. T., Ponce, C. P., & Loomis, T. (2020). *The Periodic Table: Nature's Building Blocks: An Introduction to the Naturally Occurring Elements, Their Origins and Their Uses*. Elsevier.
- [22] Coplen, T. B. (1997). Atomic weights of the elements 1995. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26(5), 1239-1253.
- [23] Wieser, M. E. (2006). Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 78(11), 2051-2066.
- [24] Tang, K., & Ren, Y. (2022). Practical Application of Room Temperature Na-Ion Batteries. *Sodium-Ion Batteries: Materials, Characterization, and Technology*, 2, 531-549.
- [25] Tapia-Ruiz, N., Armstrong, A. R., Alptekin, H., Amores, M. A., Au, H., Barker, J., ... & Younesi, R. (2021). 2021 roadmap for sodium-ion batteries. *Journal of Physics: Energy*, 3(3), 031503.
- [26] Rudola, A., Rennie, A. J., Heap, R., Meysami, S. S., Lowbridge, A., Mazzali, F., ... & Barker, J. (2021). Commercialisation of high energy density sodium-ion

- batteries: Faradion's journey and outlook. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(13), 8279-8302.
- [27] Bauer, A., Song, J., Vail, S., Pan, W., Barker, J., & Lu, Y. (2018). The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies. *Advanced Energy Materials*, 8(17), 1702869.
- [28] Rudola, A., Coowar, F., Heap, R., & Barker, J. (2021). The Design, Performance and Commercialization of Faradion's Non-aqueous Na-ion Battery Technology. *Na-ion Batteries*, 313-344.
- [29] Hasa, I., Tapia-Ruiz, N., & Galceran, M. (2022). Sodium-ion batteries: From materials discovery and understanding to cell development. *Frontiers in Energy Research*, 10, 1076764.
- [30] Ruffo, R., Gentile, A., Marchionna, S., Balordi, M., & Cernuschi, F. M. (2019, September). Structure Properties Correlation in MXenes: 2D Anodic Materials for Sodium Ion Batteries. In *Electrochemical Society Meeting Abstracts 236* (No. 2, pp. 101-101). The Electrochemical Society, Inc..
- [31] He, M., Mejdoubi, A. E., Chartouni, D., Morcrette, M., Troendle, P., & Castiglioni, R. (2023). High power NVPF/HC-based sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 588, 233741.
- [32] Welch, J., Mogensen, R., van Ekeren, W., Eriksson, H., Naylor, A. J., & Younesi, R. (2022). Optimization of Sodium Bis (oxalato) borate (NaBOB) in Triethyl Phosphate (TEP) by Electrolyte Additives. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(12), 120523.
- [33] Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M., & Passerini, S. (2018). A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nature reviews materials*, 3(4), 1-11.
- [34] Zhao, L., Zhang, T., Li, W., Li, T., Zhang, L., Zhang, X., & Wang, Z. (2022). Engineering of sodium-ion batteries: Opportunities and challenges. *Engineering*.
- [35] Rajagopalan, R., Tang, Y., Jia, C., Ji, X., & Wang, H. (2020). Understanding the sodium storage mechanisms of organic electrodes in sodium ion batteries: issues and solutions. *Energy & Environmental Science*, 13(6), 1568-1592.
- [36] Goikolea, E., Palomares, V., Wang, S., de Larramendi, I. R., Guo, X., Wang, G., & Rojo, T. (2020). Na-ion batteries—approaching old and new challenges. *Advanced Energy Materials*, 10(44), 2002055.

- [37] Chen, T., Ouyang, B., Fan, X., Zhou, W., Liu, W., & Liu, K. (2022). Oxide cathodes for sodium-ion batteries: designs, challenges, and perspectives. *Carbon Energy*, 4(2), 170-199.
- [38] Chen, T., Ouyang, B., Fan, X., Zhou, W., Liu, W., & Liu, K. (2022). Oxide cathodes for sodium-ion batteries: designs, challenges, and perspectives. *Carbon Energy*, 4(2), 170-199.
- [39] Zuo, W., Innocenti, A., Zarrabeitia, M., Bresser, D., Yang, Y., & Passerini, S. (2023). Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: storage mechanism, electrochemistry, and techno-economics. *Accounts of chemical research*, 56(3), 284-296.
- [40] Chen, Z., Deng, Y., Kong, J., Fu, W., Liu, C., Jin, T., & Jiao, L. (2024). Towards the High-Voltage Stability of Layered Oxide Cathodes for Sodium-ion Batteries: Challenges, Progress, and Perspectives. *Advanced Materials*, 2402008.
- [41] Liu, Y. F., Han, K., Peng, D. N., Kong, L. Y., Su, Y., Li, H. W., ... & Wu, X. W. (2023). Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: From air stability, interface chemistry to phase transition. *InfoMat*, 5(6), e12422.
- [42] Peng, J., Gao, Y., Zhang, H., Liu, Z., Zhang, W., Li, L., ... & Chou, S. (2022). Ball milling solid-state synthesis of highly crystalline Prussian blue analogue Na<sub>2-x</sub>MnFe (CN)<sub>6</sub> cathodes for all-climate sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 134(32), e202205867.
- [43] Peng, J., Huang, J., Gao, Y., Qiao, Y., Dong, H., Liu, Y., ... & Chou, S. (2023). Defect-Healing Induced Monoclinic Iron-Based Prussian Blue Analogs as High-Performance Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Small*, 19(36), 2300435.
- [44] Liu, Q., Hu, Z., Chen, M., Zou, C., Jin, H., Wang, S., ... & Dou, S. X. (2020). The cathode choice for commercialization of sodium-ion batteries: layered transition metal oxides versus Prussian blue analogs. *Advanced Functional Materials*, 30(14), 1909530.
- [45] Zhang, W., Zhang, F., Ming, F., & Alshareef, H. N. (2019). Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. *EnergyChem*, 1(2), 100012.
- [46] Qiao, S., Zhou, Q., Ma, M., Liu, H. K., Dou, S. X., & Chong, S. (2023). Advanced anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *ACS nano*, 17(12), 11220-11252.

- [47] Zhong, S., Liu, H., Wei, D., Hu, J., Zhang, H., Hou, H., ... & Duan, H. (2020). Long-aspect-ratio N-rich carbon nanotubes as anode material for sodium and lithium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125054.
- [48] Zhao, J., He, X. X., Lai, W. H., Yang, Z., Liu, X. H., Li, L., ... & Chou, S. L. (2023). Catalytic defect-repairing using manganese ions for hard carbon anode with high-capacity and high-initial-Coulombic-efficiency in sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 13(18), 2300444.
- [49] Aslfattahi, N., Samylingam, L., Kiai, M. S., Kadirgama, K., Kulish, V., Schmirler, M., & Said, Z. (2023). State-of-the-art review on electrolytes for sodium-ion batteries: Potential recent progress and technical challenges. *Journal of Energy Storage*, 72, 108781.
- [50] Li, G., Lou, X., Peng, C., Liu, C., & Chen, W. (2022). Interface chemistry for sodium metal anodes/batteries: A review. *Chem. Synth*, 2, 16.
- [51] Shin, C. H., Lee, H. Y., Gyan-Barimah, C., Yu, J. H., & Yu, J. S. (2023). Magnesium: properties and rich chemistry for new material synthesis and energy applications. *Chemical Society Reviews*.
- [52] Kotobuki, M., Yan, B., & Lu, L. (2023). Recent progress on cathode materials for rechargeable magnesium batteries. *Energy Storage Materials*, 54, 227-253.
- [53] Li, D., Yuan, Y., Liu, J., Fichtner, M., & Pan, F. (2020). A review on current anode materials for rechargeable Mg batteries. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8(4), 963-979.
- [54] Man, Y., Jaumaux, P., Xu, Y., Fei, Y., Mo, X., Wang, G., & Zhou, X. (2023). Research development on electrolytes for magnesium-ion batteries. *Science Bulletin*.

#### ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

- [55] <https://www.kafkas.gr/search-products/?search-for=%CE%BC%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%B9%CE%B5%CF%82&category=/ilektronika>
- [56] <https://www.visualcapitalist.com/visualized-how-much-do-ev-batteries-cost/>

- [57] [https://shopflix.gr/tekhнологia/ilektronika/energeia/mpataries/epanaforti-zomenes-mpataries/epanafortizomeni-mpataria-tc-battery-me-lamakia-subc-nimh-3000mah-12v-1tmx-11304322/?gad\\_source=1&gclid=CjwKCAiAu9yqBhBmEiwAHTx5p5tbbBTFSJ-HoPKS5gNXMqlssLBWE1ztLvEkJdCxtggbFPueyMU5ThoCQ7oQAvD\\_BwE](https://shopflix.gr/tekhнологia/ilektronika/energeia/mpataries/epanaforti-zomenes-mpataries/epanafortizomeni-mpataria-tc-battery-me-lamakia-subc-nimh-3000mah-12v-1tmx-11304322/?gad_source=1&gclid=CjwKCAiAu9yqBhBmEiwAHTx5p5tbbBTFSJ-HoPKS5gNXMqlssLBWE1ztLvEkJdCxtggbFPueyMU5ThoCQ7oQAvD_BwE)
- [58] [https://oil-stores.gr/ELIX-%CE%9C%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1-%CE%91%CF%83%CE%B2%CE%B5%CF%83%CF%84%CE%AF%CE%BF%CF%85-60-AH-500A-%CE%94%CE%B5%CE%BE%CE%B9%CE%AC?language=el-gr&currency=EUR&gad\\_source=1&gclid=CjwKCAiAu9yqBhBmEiwAHTx5p6pB1xuOMPHNXTM\\_bEB2mNXaIfsWAGl5mQijl6isd2EmyzxMyGw9MBoC8x8QAvD\\_BwE](https://oil-stores.gr/ELIX-%CE%9C%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1-%CE%91%CF%83%CE%B2%CE%B5%CF%83%CF%84%CE%AF%CE%BF%CF%85-60-AH-500A-%CE%94%CE%B5%CE%BE%CE%B9%CE%AC?language=el-gr&currency=EUR&gad_source=1&gclid=CjwKCAiAu9yqBhBmEiwAHTx5p6pB1xuOMPHNXTM_bEB2mNXaIfsWAGl5mQijl6isd2EmyzxMyGw9MBoC8x8QAvD_BwE)
- [59] [https://energybatteries.gr/product/%CE%BC%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1-vrla-yuasa-np7-12-12v-7ah/?gad\\_source=1&gclid=CjwKCAiAu9yqBhBmEiwAHTx5p\\_joNg38UL6nBwIDbf1EsVYhq\\_2TxluHAYa02eXrZGjvIKkeZnFnxoCow8QAvD\\_BwE](https://energybatteries.gr/product/%CE%BC%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1-vrla-yuasa-np7-12-12v-7ah/?gad_source=1&gclid=CjwKCAiAu9yqBhBmEiwAHTx5p_joNg38UL6nBwIDbf1EsVYhq_2TxluHAYa02eXrZGjvIKkeZnFnxoCow8QAvD_BwE)
- [60] [https://www.battery-expert.gr/%CE%BA%CE%B1%CF%84%CE%B7%CE%B3%CE%BF%CF%81%CE%AF%CE%B5%CF%82/%CE%BC%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B5%CF%82-%CE%B2%CE%B1%CE%B8%CE%B9%CE%AC%CF%82-%CE%B5%CE%BA%CF%86%CF%8C%CF%81%CF%84%CE%B9%CF%83%CE%B7%CF%82/%CE%BC%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1-gel-%CF%86%CF%89%CF%84%CE%BF%CE%B2%CE%BF%CE%BB%CF%84%CE%B1%CF%8A%CE%BA%CE%BF%CF%8D-%CE%B2%CE%B1%CE%B8%CE%B9%CE%AC%CF%82-%CE%B5%CE%BA%CF%86%CF%8C%CF%81%CF%84%CE%B9%CF%83%CE%B7%CF%82-200ah-intact-germany.html?gclid=CjwKCAiAu9yqBhBmEiwAHTx5p0mIRYwG36vMVVIWX7kU39CAlyLolyOkwWpU2AkSqlKGTmu4b1m1YhoCP1kQAvD\\_BwE](https://www.battery-expert.gr/%CE%BA%CE%B1%CF%84%CE%B7%CE%B3%CE%BF%CF%81%CE%AF%CE%B5%CF%82/%CE%BC%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B5%CF%82-%CE%B2%CE%B1%CE%B8%CE%B9%CE%AC%CF%82-%CE%B5%CE%BA%CF%86%CF%8C%CF%81%CF%84%CE%B9%CF%83%CE%B7%CF%82/%CE%BC%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1-gel-%CF%86%CF%89%CF%84%CE%BF%CE%B2%CE%BF%CE%BB%CF%84%CE%B1%CF%8A%CE%BA%CE%BF%CF%8D-%CE%B2%CE%B1%CE%B8%CE%B9%CE%AC%CF%82-%CE%B5%CE%BA%CF%86%CF%8C%CF%81%CF%84%CE%B9%CF%83%CE%B7%CF%82-200ah-intact-germany.html?gclid=CjwKCAiAu9yqBhBmEiwAHTx5p0mIRYwG36vMVVIWX7kU39CAlyLolyOkwWpU2AkSqlKGTmu4b1m1YhoCP1kQAvD_BwE)
- [61] <https://www.amortiseronline.gr/shop/rocket-%CE%BC%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1-%CE%B1%CF%85%CF%84%CE%BF%CE%BA%CE%B9%CE%BD%CE%AE%CF%84%CE%BF%CF%85-r->

- [100ah/?gad\\_source=1&gclid=CjwKCAiAu9ygBhBmEiwAHTx5p1wbt6i00-eQRuT-m3W\\_X8y7kYiVgVupSngfIWfvF0OtUXt7aznOjBoCld0QAvD\\_BwE](https://www.100ah/?gad_source=1&gclid=CjwKCAiAu9ygBhBmEiwAHTx5p1wbt6i00-eQRuT-m3W_X8y7kYiVgVupSngfIWfvF0OtUXt7aznOjBoCld0QAvD_BwE)
- [62] <https://education.jlab.org/itselemental/ele011.html>
  - [63] <https://www-nds.iaea.org/amdc/>
  - [64] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Sodium>
  - [65] <https://periodic.lanl.gov/11.shtml>
  - [66] [https://med.libretexts.org/Courses/Sierra\\_College/NUTF\\_10%3A\\_Principles\\_of\\_Nutrition\\_\(Sheldon\)/08%3A\\_Water\\_and\\_Minerals/8.6%3A\\_Major\\_Minerals/Sodium](https://med.libretexts.org/Courses/Sierra_College/NUTF_10%3A_Principles_of_Nutrition_(Sheldon)/08%3A_Water_and_Minerals/8.6%3A_Major_Minerals/Sodium)
  - [67] <https://www.livescience.com/28820-sodium.html>
  - [68] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/3/Lithium>
  - [69] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/12/Magnesium>
  - [70] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/11/sodium>
  - [71] <https://www.britannica.com/science/magnesium>
  - [72] <https://www.britannica.com/science/lithium-chemical-element>
  - [73] <https://www.britannica.com/science/sodium>
  - [74] <https://faradion.co.uk/about-us/>
  - [75] <https://www.tiamat-energy.com/>
  - [76] <https://www.altris.se/>
  - [77] <https://www.hinabattery.com/index.php?catid=7>