



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Μηχανισμοί Γήρανσης, Προγνωστικά και Διαχείριση

Μπαταριών Ιόντων-Λιθίου

υπό

Αλέξιος Παπαεμμανουήλ

Επιβλέπων

Καθ. Παναγιώτης Τσιακάρας

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του Προπτυχιακού
Διπλώματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Βόλος, Μάρτιος, 2025



UNIVERSITY OF
THESSALY

SCHOOL OF ENGINEERING

DEPARTMENT MECHANICAL ENGINEERING

Diploma Thesis

**Aging Mechanisms, Prognostics and Management
for Lithium-Ion Batteries**

By

Alexios Papaemmanouil

Supervisor

Prof. Panagiotis Tsiakaras

Submitted in partial fulfillment of the requirements for the Diploma in Mechanical Engineering at
the University of Thessaly

Volos, March, 2025

ii

Με πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικών δικαιωμάτων, δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα εργασία με τίτλο «Μηχανισμοί Γήρανσης Μπαταριών Λιθίου», αποτελεί προϊόν αυστηρά προσωπικής εργασίας και όλες οι πηγές που έχω χρησιμοποιήσει έχουν δηλωθεί κατάλληλα στις βιβλιογραφικές παραπομπές και αναφορές. Τα σημεία όπου έχω χρησιμοποιήσει ιδέες, κείμενο 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.

Σημειώνεται ότι οποιοδήποτε εφαρμογή τεχνητής νοημοσύνης χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά και μόνο για την επιμέλεια και τη γλωσσική βελτίωση του κειμένου και **όχι για την παραγωγή ή συγγραφή του περιεχομένου της διπλωματικής.**

© 2025 PAPAEMMANOUIL ALEXIOS

In full awareness of the implications of copyright law, I hereby solemnly declare that the present work "Lithium Battery Aging Mechanisms", consists the result of strictly personal effort. All sources used have been properly cited. Any instances where I have drawn upon the ideas, text, or work of other authors are clearly indicated within the text through appropriate referencing, and the corresponding citations are fully listed in the references.

It is further noted that any use of AI (Artificial Intelligent) apps was applied solely for purposes of editing, and **not for the generation or authorship of the thesis content.**

© 2025 PAPAEMMANOUIL ALEXIOS

© 2025 PAPAEMMANOUIL ALEXIOS

All rights reserved. The approval of the present D Thesis by the Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, University of Thessaly, does not imply acceptance of the views of the author (Law 5343/32 art. 202).

Εγκρίθηκε από την επιτροπή Τελικής Εξέτασης:

Επιβλέπων

Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας
Καθηγητής
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Μέλος

Δρ. Γεώργιος Χαραλάμπους
Αναπληρωτής Καθηγητής
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Μέλος

Δρ. Αγγελική Μπρούζγου
Επίκουρη Καθηγήτρια
Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα για την πολύτιμη καθοδήγηση, τις χρήσιμες συμβουλές και την συνεχή του υποστήριξη κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η υπομονή του, οι γενικές του γνώσεις και οι ουσιαστικές του παρατηρήσεις συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση της εργασίας, το οποίο αποτέλεσε μία μοναδική εμπειρία για εμένα.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας και το ακαδημαϊκό προσωπικό, για την ολοκληρωτική εκπαίδευση, τις ευκαιρίες και τις εμπειρίες που μου πρόσφερε όλα αυτά τα χρόνια. Η φοίτησή μου στο συγκεκριμένο ίδρυμα αποτέλεσε μια πολύτιμη εμπειρία που συνέβαλε ουσιαστικά στη διαμόρφωση της επαγγελματικής και προσωπικής μου πορείας. Επιπλέον, είμαι ευγνώμων στον αναπληρωτή καθηγητή κ. Γεώργιο Χαραλάμπους και την Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Αγγελική Μπρούζγου, αμφότεροι μέλη της εξεταστικής Επιτροπής, που γενναιόδωρα παρείχαν γνώσεις και τεχνογνωσία.

Τέλος, θα ήταν παράλειψη, αν δεν ευχαριστούσα τους γονείς μου Ευάγγελος και Μαρία, για την αμέριστη στήριξη, την κατανόηση και την ενθάρρυνση σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην κοπέλα μου Ελισάβετ καθώς και τους φίλους και συμφοιτητές μου για την συντροφιά, την υποστήριξη και τις ενθαρρυντικές κουβέντες τους σε αυτή την πορεία. Ως εκ τούτου, η παρούσα διπλωματική εργασία αφιερώνεται σε αυτούς.

Acknowledgements

I would like to express my deepest gratitude to my supervisor, Professor Panagiotis Tsiakaras, for his valuable guidance, insightful advice, and continuous support throughout the preparation of this thesis. His patience, broad knowledge and constructive feedback contributed decisively to the successful completion of this current thesis, which has been a unique and enriching experience for me.

I would also like to extend my sincere thanks to the University of Thessaly and its academic staff for the comprehensive education, opportunities, and experiences it has offered me over the years. My studies at this institution have been an invaluable experience that has played a significant role in shaping both my professional and personal development. Furthermore, I am also grateful to Associate Professor Georgios Charalampous and Assistant Professor Angeliki Brouzgou, both member of the Examination Committee, who generously provided knowledge and expertise.

Finally, I would be remiss if I did not thank my parents, Evangelos and Maria, for their unwavering support, understanding, and encouragement throughout my studies. Special thanks are also due to my partner, Elisavet, as well as my friends and fellow students, for their companionship, support and encouraging words during this journey. For all these reasons, this thesis is dedicated to them.

Περίληψη

Η αποθήκευση ενέργειας είναι μια πιο βιώσιμη επιλογή για την αντιμετώπιση του αποτυπώματος καθαρού μηδενικού άνθρακα και της απανθρακοποίησης του περιβάλλοντος στην επιδίωξη ενός ενεργειακά ανεξάρτητου μέλλοντος, μετάβασης και απορρόφησης πράσινης ενέργειας. Η εξασφάλιση μειωμένων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, αυξημένης σταθερότητας και αξιοπιστίας του δικτύου και βελτιωμένης πρόσβασης και ασφάλειας στην πράσινη ενέργεια είναι το αποτέλεσμα της καινοτομίας στα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι ουσιαστικά διακοπτόμενες, πράγμα που σημαίνει ότι βασίζονται στη διαθεσιμότητα φυσικών πόρων όπως ο ήλιος και ο άνεμος αντί να παράγουν συνεχώς ενέργεια. Λόγω της ικανότητας της να αντιμετωπίζει τις εγγενείς διαλείψεις των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, να διαχειρίζεται τη ζήτηση αιχμής, να ενισχύει τη σταθερότητα και την αξιοπιστία του δικτύου και να καθιστά δυνατή την ενσωμάτωση συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μικρής κλίμακας στο δίκτυο, η αποθήκευση ενέργειας είναι απαραίτητη για τη συνεχή ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και την αποκέντρωση της παραγωγής ενέργειας. Αντίστοιχα, η ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού συστήματος αποθήκευσης ενέργειας έχει υποκινηθεί από τη ζήτηση για απεριόριστη παροχή ενέργειας, κυρίως μέσω της αξιοποίησης της ηλιακής, χημικής και μηχανικής ενέργειας. Ωστόσο, προκειμένου να επιτευχθεί η μετάβαση στην πράσινη ενέργεια και να μετριαστούν οι κλιματικοί κίνδυνοι που προκύπτουν από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, απαιτούνται ισχυρά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Μία απάντηση και συγχρόνως λύση στα παραπάνω ερωτήματα είναι η μπαταρίες αποθήκευσης ενέργειας και ιδιαίτερα αυτές ιόντων λιθίου, που χρησιμοποιούνται σήμερα τόσο σε συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όσο και σε άλλες εφαρμογές όπως ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Ένα σημαντικό ζήτημα όμως αποτελεί ο κύκλος ζωής τους, όπως και οι μηχανισμοί γήρανσης τους. Η παρούσα εργασία αποτελεί μία ανασκόπηση των μπαταριών αποθήκευσης ενέργειας με ιόντα λιθίου, τη σημασία τους στη σύγχρονη εποχή όπου η αειφορία-βιωσιμότητα και πράσινη ενέργεια είναι ύψιστης σημασίας σε κάθε μορφή ενεργειακών συστημάτων. Γίνεται μία ανασκόπηση στις εφαρμογές τους στις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας, στα ηλεκτρικά οχήματα και σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας και της πληροφορικής. Τέλος, γίνεται μία ανασκόπηση της αξιοπιστίας τους ως προς τη γήρανση και τους μηχανισμούς γήρανσης αυτών των μπαταριών και τις πρόσφατες εξελίξεις και έρευνες που έχουν συντελεστεί σε αυτόν τον τομέα.

Λέξεις-κλειδιά:

Βιώσιμη Ανάπτυξη, Αειφορία, Συστήματα Αποθήκευσης Ενέργειας, Μπαταρίες Λιθίου, Μηχανισμοί Γήρανσης

Abstract

Energy storage is a more sustainable option for addressing net-zero carbon footprint and environmental decarbonization in the pursuit of an energy independent future, transition and green energy absorption. Ensuring reduced greenhouse gas emissions, increased grid stability and reliability, and improved access to and security of green energy are the results of innovation in energy storage systems. Renewable energy sources are inherently intermittent, meaning they rely on the availability of natural resources such as the sun and wind rather than continuously generating energy. Due to its ability to address the inherent intermittency of renewable energy sources, manage peak demand, enhance grid stability and reliability, and enable the integration of small-scale renewable energy systems into the grid, energy storage is essential for the continued development of renewable energy sources and the decentralization of energy production. Accordingly, the development of an effective energy storage system has been motivated by the demand for unlimited energy supply, mainly through the utilization of solar, chemical and mechanical energy. However, in order to achieve the transition to green energy and mitigate the climate risks arising from the use of fossil fuels, powerful energy storage systems are required. One answer and at the same time solution to the above questions is energy storage batteries, especially lithium-ion batteries, which are currently used both in renewable energy systems and in other applications such as electric cars. An important issue, however, is their life cycle, as well as their aging mechanisms. The present paper is a review of lithium-ion energy storage batteries, their importance in the modern era where sustainability-viability and green energy are of paramount importance in all forms of energy systems. A review is made of their applications in renewable energy, electric vehicles and various sectors of industry and IT. Finally, a review is made of their reliability with respect to aging and the aging mechanisms of these batteries and the recent developments and research that have been carried out in this field.

Keywords:

Sustainable Development, Sustainability, Energy Storage Systems, Lithium Batteries, Aging Mechanisms

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Το μοντέλο των ένθετων σφαιρών (Sandhu, McKenzie, & Harris, 2014).....	2
Διάγραμμα 2 Μοντέλο επικαλυπτόμενων σφαιρών (Sandhu, McKenzie, & Harris, 2014).....	3
Διάγραμμα 3 Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις μεθανίου από το έτος 1010 έως σήμερα (Etheridge & et. al., 1998)	7
Διάγραμμα 4 Ηλεκτροχημικό Στοιχείο (Panero, 2009).....	13
Διάγραμμα 5 Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας μιας χημικής αντίδρασης παρουσία και απουσία καταλύτη. Οι καταλύτες μπορούν να επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις μειώνοντας τις ενέργειες ενεργοποίησής τους, καθώς παραμένουν ανεπηρέαστοι από την αντίδραση. Ένας ηλεκτροκαταλύτης μειώνει την ηλεκτροχημική ενέργεια ενεργοποίησης μειώνοντας την ηλεκτρική τάση στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση. (Sinar Mashuri & et. al, 2020).....	14
Διάγραμμα 6 Διάγραμμα ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου που μετατρέπει το H ₂ και O ₂ σε νερό (Maheshwari & et. al, 2018).....	16
Διάγραμμα 7 Διάγραμμα ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου που παράγει υδρογόνο προερχόμενο από ηλεκτρόλυση νερού (Maheshwari & et. al, 2018).....	16
Διάγραμμα 8 Η κινητικότητα των ειδών και των ιόντων, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και η αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι σημαντικοί παράγοντες σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση. (Maheshwari & et. al, 2018)	17
Διάγραμμα 9 Βασικά στοιχεία και αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου PEM (Proton-exchange membrane fuel cell) (Jayakumar, 2019).....	21
Διάγραμμα 10 Στερεοξειδική Κυψέλη Καυσίμου (https://spsources.com/a-comprehensive-comparison-of-planar-and-tubular-solid-oxide-fuel-cells/)	22
Διάγραμμα 11 Σχηματική Απεικόνιση του Διπλού Ηλεκτρικού Πλέγματος με τα δύο στρώματα Helmholtz (Συμπαγές ή Διάχυτο) (https://faculty.kfupm.edu.sa/me/hussaini/corrosion%20engineering/02.05.04.htm)	27
Διάγραμμα 12 Σχηματική απεικόνιση υπερπυκνωτή διπλού ηλεκτρικού στρώματος (EDLC) (Chumphongphan, 2019).....	28
Διάγραμμα 13 Σχηματικό Διάγραμμα αντιπαραβολής των μηχανισμών α) EDLC, b) ψευδοχωρητικότητας και c) υβριδικής λειτουργίας σε ένα ενιαίο διάγραμμα (Bokhari & et. al, 2020).....	29
Διάγραμμα 14 Διαφορετικές Δομές MXenes (Akhter & Maktedar, 2023; Meshkian & et al., 2018)	30
Διάγραμμα 15 Διάγραμμα Ragone για Διάφορους Τύπους Τεχνολογιών Αποθήκευσης Ενέργειας (Sharma & Chand, 2023)	31
Διάγραμμα 16 Βασική Αρχή Λειτουργίας Μπαταρίας Λιθίου-Ιόντων (Han & et al., 2019).....	42
Διάγραμμα 17 Απλοποιημένη Σχηματική Αναπαράσταση της Αρχής Λειτουργίας μίας μπαταρίας Ιόντων Λιθίου (Jha & Krishnamurthy, 2022).....	43
Διάγραμμα 18 Αναπαραστάσεις των κρυσταλλικών δομών του α) LiC ₆ και β) LiC ₁₂ . Τα μοναδιαία κελιά απεικονίζονται με μαύρες γραμμές. Τα αντίστοιχα φορτία Löwdin απεικονίζονται, φανερώνοντας ότι στο LiC ₁₂ , υπάρχει πιο αραιή κατανομή ηλεκτρονικού φορτίου ανά άτομο άνθρακα (C -0.07) λόγω χαμηλότερης περιεκτικότητας σε λίθιο. (Ertural & et al., 2021).....	45
Διάγραμμα 19 Μετασχηματισμός φάσης κατά τη λιθίωση μίας ανόδου Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (Verde & et al., 2016). 45	
Διάγραμμα 20 Σχηματικό Διάγραμμα της πλήρους διάρκειας ζωής μιας μπαταρίας (Liu & et al., 2022)	50
Διάγραμμα 21 Απεικόνιση του στερεού ηλεκτρολυτικού διαφράγματος (SEI) σε μπαταρία ιόντων λιθίου (Takenaka & et al., 2021).....	53
Διάγραμμα 22 Καθοδικό Ηλεκτρολυτικό Διάφραγμα (CEI) (Kim, Ono, & Qi, 2022)	53
Διάγραμμα 23 Γήρανση των μπαταριών λιθίου-ιόντων (Madani & et al., 2025)	55

Διάγραμμα 24 Απεικόνιση των φαινομένων γήρανσης στο αρνητικό ηλεκτρόδιο της μπαταρίας: η μείωση της χωρητικότητας και η αύξηση του στρώματος SEI (Barré & et al., 2013).....	55
Διάγραμμα 25 Επισκόπηση των παραγόντων που επιταχύνουν τον συνολικό ρυθμό ημερολογιακής γήρανσης (Ali & et al., 2023)	56
Διάγραμμα 26 Σχηματική Απεικόνιση της Γήρανσης στις μπαταρίες Ιόντων Λιθίου(Ιδία Επεξεργασία με χρήση του εργαλείου Bubl.us)	58
Διάγραμμα 27 Μέγιστος χρόνος ψύξης της μπαταρίας με διαφορετικό ρεύμα και διαφορετική θερμοκρασία περιβάλλοντος από τη μελέτη των (Li & et al., 2019).....	62

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1 Βασικές διαφορές μεταξύ γαλβανικών και ηλεκτρολυτικών στοιχείων (Ιδία Επεξεργασία).....	12
Πίνακας 2 Κύριοι τύποι και δομές επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου (Paul & et al., 2024)	49
Πίνακας 3 Εφαρμογές Διαφόρων Τύπων Μπαταριών Λιθίου (Paul & et al., 2024).....	50
Πίνακας 4 Κατηγοριοποίηση Ερευνών Γήρανσης Μπαταριών Ιόντων Λιθίου (Ιδία Επεξεργασία)	61

Περιεχόμενα

Ευρετήριο Διαγραμμάτων.....	ix
Ευρετήριο Πινάκων.....	x
Κεφάλαιο 1°	
Αειφορία, Βιωσιμότητα, Βιώσιμη Ανάπτυξη, Πράσινη Ενέργεια και η σημασία αυτών στη Σημερινή Εποχή.....	
1.1 Αειφορία, Βιωσιμότητα και Βιώσιμη Ανάπτυξη	1
1.1.1 Προέλευση	1
1.1.2 Ιστορική Εξέλιξη.....	2
1.2 Πράσινη Ενέργεια και Προστασία του Περιβάλλοντος	3
1.2.1 Γενικά	3
1.2.2 Ορυκτά Καύσιμα.....	4
1.2.3 Φαινόμενο του Θερμοκηπίου	5
1.2.4 Ανθρακικό Αποτύπωμα	8
Κεφάλαιο 2°	
Θεμελιώδεις Αρχές στην Κατάλυση / Ηλεκτροχημικές Συσκευές για Μετατροπή και Αποθήκευση Ενέργειας.....	
2.1 Γενικά.....	10
2.2 Καταλύτες.....	11
2.3 Ηλεκτροκατάλυση	12
2.3.1 Γενικά	12
2.3.2 Ηλεκτροκαταλύτες	14
2.3.3 Η Διεργασία της Ηλεκτροκατάλυσης	15
2.3.4 Μελέτες και Έρευνες γύρω από την Ηλεκτρόλυση, Ηλεκτρολύτες, Διάσπαση του νερού, Αναμόρφωση.....	18
2.4 Κυψέλες Καυσίμου	20
2.4.1 Γενικά	20
2.4.2 Μελέτες και Εξελίξεις στις Κυψέλες Καυσίμου	24
2.4.3 Μελέτες σε Κυψέλες Καυσίμου με τροφοδοσία άλλων Καυσίμων εκτός Υδρογόνου.....	25
2.5 Υπερπυκνωτές.....	27
Κεφάλαιο 3°	
Οι Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας.....	
3.1 Γενικά.....	33
3.1.1 Μηχανικές Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας.....	33
3.1.2 Ηλεκτρικές και Ηλεκτροχημικές Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας	34

3.1.3 Υβριδικά Συστήματα Αποθήκευσης Ενέργειας	35
3.1.4 Υδρογόνο και Θερμική Αποθήκευση	36
3.1.5 Ηλεκτροχημικοί Αισθητήρες	37
3.2 Η Εξέλιξη των Μπαταριών Ιόντων	40
3.2.1 1η Γενιά	40
3.2.1 2η Γενιά	41
3.2.3 3η Γενιά	41
3.3 Αρχή Λειτουργίας και Ανατομία των Μπαταριών Ιόντων Λιθίου	42
3.3.1 Αρχή Λειτουργίας.....	42
3.3.2 Ανατομία.....	44
Κεφάλαιο 4°	
Πρόσφατες Εξελίξεις και Μελέτες στη Γήρανση των Μπαταριών Ιόντων Λιθίου.....	49
4.1 Ο κύκλος Ζωής των Μπαταριών Ιόντων Λιθίου	49
4.1.1 Γενικά.....	49
4.1.2 Διάρκεια Ζωής.....	50
4.1.3 Αξιολόγηση Κύκλου Ζωής (Life Cycle Assessment) Μπαταριών Ιόντων Λιθίου	52
4.2 Μηχανισμοί Γήρανσης και Θερμική Ισορροπία των Μπαταριών Ιόντων Λιθίου	55
4.2.1 Μηχανισμοί Γήρανσης	55
4.2.2 Θερμική Ισορροπία Μπαταριών Ιόντων Λιθίου.....	62
4.3 Αποτελέσματα Γήρανσης Μπαταριών Ιόντων Λιθίου.....	64
Κεφάλαιο 5°	
Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προτάσεις.....	72
Πίνακας Συντομογραφιών.....	74
Αναφορές.....	75

Κεφάλαιο 1^ο

Αειφορία, Βιωσιμότητα, Βιώσιμη Ανάπτυξη, Πράσινη Ενέργεια και η σημασία αυτών στη Σημερινή Εποχή

1.1 Αειφορία, Βιωσιμότητα και Βιώσιμη Ανάπτυξη

1.1.1 Προέλευση

Η έννοια της Αειφορίας (ή βιωσιμότητας) αναπτύχθηκε ως εργαλείο για την αντιμετώπιση θεμάτων που σχετίζονται με τη σύνδεση της παγκόσμιας οικολογίας με τη συνεχιζόμενη οικονομική ανάπτυξη (Chiesa, Manzini, & Noci, 1999). Η αειφορία επιδιώκει να καθορίσει τρόπους ανάπτυξης που σέβονται τα περιβαλλοντικά όρια (Meadows, 1972). Πολλοί ερευνητές επισημαίνουν ότι ο όρος «αειφορία» παραμένει ασαφής, χωρίς σαφή ορισμό ή μερικές φορές αντιφατικά καθορισμένος (Chiesa, Manzini, & Noci, 1999).

Συχνά, η αειφορία εξετάζεται με βάση τη χρήση της για τον καθορισμό της σχέσης μεταξύ της παγκόσμιας οικολογίας και της οικονομικής ανάπτυξης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (Meadows, 1972). Για τον Meadows, η οικονομική ανάπτυξη θεωρείται ως ένα χαρακτηριστικό που σχετίζεται άμεσα με το περιβάλλον (Meadows, 1972). Η αειφορία έχει την ιδιότητα να περιγράφει τη σχέση μεταξύ αυτής και του περιβάλλοντος στο οποίο υπάρχει και με το οποίο αλληλεπιδρά. Έτσι, αν ένα οικονομικό σύστημα είναι βιώσιμο, σημαίνει ότι δεν καταστρέφει ή εξαντλεί τους πόρους του περιβάλλοντος. Σε γενικότερο πλαίσιο, η αειφορία εκφράζει τη σχέση ανάμεσα σε ένα αντικείμενο και το περιβάλλον του σε σχέση με συγκεκριμένες συμπεριφορικές πτυχές.

Με άλλα λόγια, η βιωσιμότητα αφορά την επίτευξη μιας ισορροπίας ανάμεσα σε ένα αντικείμενο (όπως η οικονομική ανάπτυξη) και το περιβάλλον που το υποστηρίζει, με τέτοιο τρόπο ώστε η αλληλεπίδρασή τους να μην προκαλεί αμοιβαία επιζήμιες συνέπειες. Η βιωσιμότητα αναφέρεται ξεκάθαρα σε αυτή την ισορροπία.

Από αναλυτική σκοπιά, είναι επίσης σημαντικό να υπάρχει σαφήνεια σχετικά με τα χαρακτηριστικά του αντικειμένου που εξετάζεται. Αν θεωρήσουμε τη βιωσιμότητα ως ένα σύστημα δύο κατηγοριών, όπου η ισορροπία μεταξύ ενός αντικειμένου και του περιβάλλοντός του είναι κρίσιμη, τότε πρέπει να κατανοήσουμε καλύτερα τη φύση αυτής της ισορροπίας. Επιπλέον, όταν τίθενται ζητήματα βιωσιμότητας σε οργανισμούς, είναι αναγκαίο να καθοριστεί τι μπορεί να θεωρηθεί βιώσιμο και τι όχι.

Η αειφορία και βιωσιμότητα προφανώς έχουν σαν φυσικό τους επακόλουθο τη βιώσιμη ανάπτυξη. Η πρόσφατη έρευνα και η ανάπτυξη της γνώσης για τη βιώσιμη ανάπτυξη έχουν αυξήσει το ενδιαφέρον για την ορολογία της βιώσιμης ανάπτυξης, η οποία έχει αποκτήσει εξέχουσα θέση την τελευταία δεκαετία. Περιλαμβάνει όρους όπως καθαρότερη παραγωγή, πρόληψη της ρύπανσης, έλεγχος της ρύπανσης και ελαχιστοποίηση της χρήσης πόρων, οικολογικός σχεδιασμός και άλλοι. Αυτοί οι όροι χρησιμοποιούνται συνήθως σε επιστημονικές εργασίες, μονογραφίες, σχολικά βιβλία, ετήσιες εκθέσεις εταιρειών, χρήση κυβερνητικής πολιτικής και μέσα ενημέρωσης.

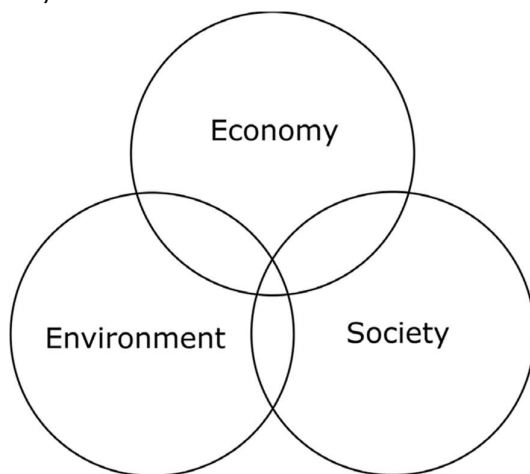
1.1.2 Ιστορική Εξέλιξη

Παρόλο που η βιώσιμη ανάπτυξη θεωρείται ως ένα «παλιό ιδανικό» (Engardio, Capell, Carey, & Hall, 2007), νέες προσεγγίσεις έχουν βρει κοινό έδαφος, όπως η αειφόρος ανάπτυξη (Varey, 2011), η εταιρική βιωσιμότητα (James, Katie, Jitendra, & Bharat, 2015), οι δείκτες βιωσιμότητας (Consolandi, Jaiswal-Dale, Poggiani, & Vercelli, 2008), το πράσινο μάρκετινγκ (Tiwari, Tripathi, Srivastava, & Yadav, 2011), η παραπλανητική περιβαλλοντική προώθηση (greenwashing) (Bradford, 2007), η βιώσιμη μόδα (Geiger & Keller, 2017), η πράσινη μόδα (Yang, Song, & Tong, 2017), οι πράσινες πόλεις (Cohen & Robbins, 2011) και πολλές άλλες.

Επιπλέον, ενδιαφερόμενοι φορείς, ομάδες παρακολούθησης, ρυθμιστικές αρχές και νομοθέτες ασκούν αυξανόμενη πίεση στις επιχειρήσεις να υιοθετήσουν πιο βιώσιμες πρακτικές (Kassinis & Vafeas, 2006; Delmas & Toffel, 2008; Choi & Ng, 2011; Cronin, Smith, Gleim, Ramirez, & Martinez, 2011). Αυτό υποδεικνύει ότι οι ηγέτες πρέπει να κατανοήσουν τη σημασία της βιωσιμότητας με βάση το Τρίπτυχο «Άνθρωποι, Πλανήτης και Κέρδος» (People, Planet, Profit), προκειμένου να εφαρμόσουν αποτελεσματικά τις αρχές της.

Το Τρίπτυχο People, Planet, Profit (TBL), το οποίο εισήχθη από τον Elkington (1997), θεωρείται μια προσέγγιση με σημαντική παγκόσμια επιρροή (Svensson & Wagner, 2015). Αυτό το πλαίσιο έχει διαμορφώσει τις βασικές στρατηγικές για εταιρείες και οργανισμούς που επιδιώκουν τη μετάβαση προς την αειφορία, επικεντρώνοντας σε τρεις κύριες διαστάσεις: την περιβαλλοντική ποιότητα, την κοινωνική δικαιοσύνη και τα οικονομικά οφέλη (Elkington, 1998).

Το πιο διαδεδομένο μοντέλο για την απεικόνιση της βιωσιμότητας είναι το μοντέλο των ένθετων σφαιρών (**Διάγραμμα 1.1**), γνωστό επίσης ως διάγραμμα Venn. Στο μοντέλο αυτό, η αειφορία απεικονίζεται ως η περιοχή στην οποία επικαλύπτονται οι τρεις διαστάσεις. Ωστόσο, ένα από τα μειονεκτήματα αυτής της προσέγγισης είναι ότι δεν υποδεικνύει κάποια ιεραρχική σχέση ανάμεσα στις τρεις διαστάσεις.

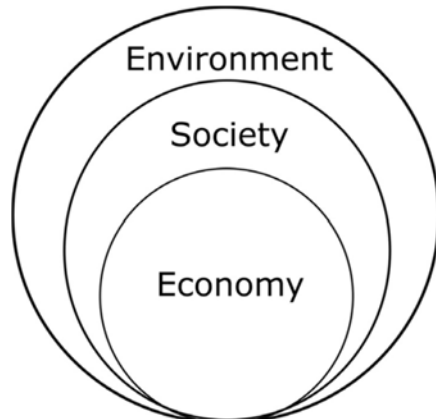


Διάγραμμα 1 Το μοντέλο των ένθετων σφαιρών (Sandhu, McKenzie, & Harris, 2014)

Για αυτόν τον λόγο, ο Getzner (1999) χαρακτήρισε τη συγκεκριμένη μέθοδο ως «αδύναμη προσέγγιση» στη βιωσιμότητα, προτείνοντας αντ' αυτού μια «ισχυρή προσέγγιση» που περιλαμβάνει ένα πιο ολοκληρωμένο περιβαλλοντικό σύστημα, στο οποίο οι οικονομικές και κοινωνικές συνιστώσες είναι υποσυστήματα με καθορισμένα όρια (**Διάγραμμα 1.2**).

Το μοντέλο αυτό, γνωστό και ως Russian Doll Model, θεωρείται από διάφορους ερευνητές πιο ισχυρό και αποτελεσματικό στην αποτύπωση της βιωσιμότητας (Chapman & Eames, 2007).

Παρομοίως, οι Lawson & Beckmann (2010) τονίζουν ότι αυτό το μοντέλο υπογραμμίζει πως «οποιαδήποτε δραστηριότητα σε ένα επιχειρηματικό σύστημα πρέπει να ευθυγραμμίζεται με το ευρύτερο κοινωνικό και περιβαλλοντικό πλαίσιο» (Lawson & Beckmann, 2010).



Διάγραμμα 2 Μοντέλο επικαλυπτόμενων σφαιρών (Sandhu, McKenzie, & Harris, 2014)

1.2 Πράσινη Ενέργεια και Προστασία του Περιβάλλοντος

1.2.1 Γενικά

Η πράσινη ενέργεια, που περιλαμβάνει ανανεώσιμες πηγές όπως η ηλιακή, η αιολική, η υδροηλεκτρική και η γεωθερμία, είναι ζωτικής σημασίας για την προώθηση της αειφορίας, βιωσιμότητας και βιώσιμης ανάπτυξης. Αντιμετωπίζει περιβαλλοντικές ανησυχίες, υποστηρίζει την οικονομική ανάπτυξη και προάγει την κοινωνική ευημερία.

Η μετάβαση στην πράσινη ενέργεια μειώνει σημαντικά τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, μετριάζοντας τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής. Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, οι ανανεώσιμες πηγές εκπέμπουν ελάχιστα έως καθόλου αέρια θερμοκηπίου. Για παράδειγμα, η αιολική και η ηλιακή ενέργεια παράγουν ελάχιστες εκπομπές κατά τη λειτουργία, συμβάλλοντας σε καθαρότερο αέρα και νερό. Τα Ηνωμένα Έθνη τονίζουν ότι η ανανεώσιμη ενέργεια είναι απαραίτητη για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα (United Nations, 2025) (Androniceanu & Sabie, 2022).

Η επένδυση σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας τονώνει την οικονομική ανάπτυξη δημιουργώντας θέσεις εργασίας και ενισχύοντας την τεχνολογική καινοτομία. Ο τομέας των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχει γίνει ένας σημαντικός παράγοντας απασχόλησης. Επιπλέον, καθώς η τεχνολογία προχωρά, το κόστος των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας συνεχίζει να μειώνεται, καθιστώντας την όλο και πιο ανταγωνιστική με τα παραδοσιακά ορυκτά καύσιμα. Ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας σημειώνει ότι η ηλιακή και η αιολική ενέργεια έχουν γίνει μερικές από τις φθηνότερες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας σε πολλές περιοχές.

Η πράσινη ενέργεια ενισχύει την ενεργειακή ασφάλεια και την προσβασιμότητα. Τα αποκεντρωμένα συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορούν να παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια σε απομακρυσμένες περιοχές, βελτιώνοντας το βιοτικό επίπεδο και υποστηρίζοντας τις τοπικές οικονομίες. Για παράδειγμα, πρωτοβουλίες όπως η Παγκόσμια Ενεργειακή Συμμαχία για τους Ανθρώπους και τον Πλανήτη έχουν προσφέρει συνδέσεις ηλεκτρικής ενέργειας σε εκατομμύρια, δημιουργώντας θέσεις εργασίας και προάγοντας τη βιώσιμη ανάπτυξη (Shah & Um, 2025).

Παρά τα οφέλη της, η μετάβαση στην πράσινη ενέργεια παρουσιάζει προκλήσεις (Zeng & et. al., 2024). Η διαλείπουσα φύση ορισμένων ανανεώσιμων πηγών, όπως η ηλιακή και η αιολική, απαιτεί προόδους στην αποθήκευση ενέργειας και στις υποδομές δικτύου. Επιπλέον, η αρχική επένδυση για έργα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορεί να είναι σημαντική. Ωστόσο, η μακροπρόθεσμη εξοικονόμηση και τα περιβαλλοντικά οφέλη συχνά υπερτερούν αυτού του αρχικού κόστους. Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία στοχεύει να αντιμετωπίσει αυτές τις προκλήσεις επενδύοντας σε υποδομές και τεχνολογία καθαρής ενέργειας.

Οι διεθνείς πολιτικές διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην προώθηση της πράσινης ενέργειας. Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία, για παράδειγμα, στοχεύει να καταστήσει την Ευρώπη κλιματικά ουδέτερη έως το 2050 μέσω επενδύσεων σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και ενεργειακή απόδοση. Ομοίως, ο στόχος 7 της Βιώσιμης Ανάπτυξης των Ηνωμένων Εθνών εστιάζει στη διασφάλιση πρόσβασης σε οικονομικά προσιτή, αξιόπιστη, βιώσιμη και σύγχρονη ενέργεια για όλους.

Η πράσινη ενέργεια είναι αναπόσπαστο στοιχείο για την επίτευξη βιωσιμότητας. Τα περιβαλλοντικά, οικονομικά και κοινωνικά οφέλη συμβάλλουν σε ένα πιο ανθεκτικό και δίκαιο μέλλον. Ενώ υπάρχουν προκλήσεις, οι στρατηγικές επενδύσεις και οι υποστηρικτικές πολιτικές μπορούν να διευκολύνουν την παγκόσμια μετάβαση στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, διασφαλίζοντας μακροπρόθεσμη ευημερία και διατήρηση του περιβάλλοντος.

1.2.2 Ορυκτά Καύσιμα

Τα ορυκτά καύσιμα έχουν αλλάξει σημαντικά ως προς τον τρόπο που τα αντιμετωπίζει η κοινή γνώμη, αντανακλώντας την αυξανόμενη συνειδητοποίηση των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον και στην υγεία. Μια διακρατική ανάλυση που δημοσιεύτηκε στο Nature Climate Change δείχνει ότι η δημόσια αποδοχή της αφαίρεσης των επιδοτήσεων ορυκτών καυσίμων μπορεί να ενισχυθεί με τον καθορισμό της βέλτιστης χρήσης των εξοικονομούμενων δημοσιονομικών εσόδων, προτείνοντας μια διαφοροποιημένη προοπτική για τις ενεργειακές πολιτικές.

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της συνεχούς χρήσης ορυκτών καυσίμων είναι βαθιές. Η καύση ορυκτών καυσίμων είναι ο κύριος μοχλός της κλιματικής αλλαγής, συμβάλλοντας σημαντικά στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Οι ειδικοί του ΟΗΕ για τα ανθρώπινα δικαιώματα τόνισαν ότι τα ορυκτά καύσιμα βρίσκονται στο επίκεντρο της πλανητικής περιβαλλοντικής κρίσης, προτρέποντας τα κράτη να επιταχύνουν τη σταδιακή κατάργησή τους για να μετριάσουν τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής.

Οι συνέπειες για την υγεία είναι επίσης σημαντικές. Η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκύπτει από την καύση ορυκτών καυσίμων έχει συνδεθεί με εκατομμύρια πρόωρους θανάτους ετησίως. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας υπολόγισε ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση (εξωτερική) προκάλεσε περίπου 4,2 εκατομμύρια πρόωρους θανάτους παγκοσμίως το 2019, κυρίως λόγω των λεπτών σωματιδίων από τις εκπομπές ορυκτών καυσίμων.

Από οικονομική άποψη, η εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα εγκυμονεί κινδύνους. Η κλιματική κρίση, λόγω των εκπομπών ορυκτών καυσίμων, απειλεί τη χρηματοπιστωτική σταθερότητα. Καθώς τα ακραία καιρικά φαινόμενα γίνονται πιο συχνά και σοβαρά, μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές οικονομικές απώλειες, αμφισβητώντας τη βιωσιμότητα βασικών χρηματοοικονομικών υπηρεσιών και επενδύσεων.

Ως απάντηση σε αυτές τις προκλήσεις, ορισμένες κυβερνήσεις εφαρμόζουν πολιτικές για τη σταδιακή κατάργηση των ορυκτών καυσίμων. Για παράδειγμα, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει

φιλόδοξους στόχους για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και την αύξηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με στόχο την κλιματική ουδετερότητα έως το 2050.

Συμπερασματικά, ενώ τα ορυκτά καύσιμα οδηγούν ιστορικά την οικονομική ανάπτυξη, οι περιβαλλοντικές, υγειονομικές και οικονομικές επιπτώσεις τους προκαλούν μια παγκόσμια στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η κοινή γνώμη υποστηρίζει όλο και περισσότερο αυτή τη μετάβαση, αν και εξακολουθούν να υπάρχουν προκλήσεις όσον αφορά την εξισορρόπηση των ενεργειακών αναγκών με την περιβαλλοντική διαχείριση.

1.2.3 Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου περιγράφει τη διαδικασία κατά την οποία ορισμένα αέρια της ατμόσφαιρας συγκρατούν τη θερμότητα που εκπέμπεται από τη Γη, περιορίζοντας την απώλειά της προς το διάστημα. Αυτή η διαδικασία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του πλανήτη και είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της ζωής. Εάν δεν υπήρχε αυτό το "φυσικό μονωτικό στρώμα", η μέση θερμοκρασία της Γης δεν θα ξεπερνούσε τους -21°C , αντί των περίπου 15°C που καταγράφονται σήμερα. (Anderson & et. al., 2016). Οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν εντείνει αυτό το φαινόμενο προσθέτοντας περισσότερα αέρια θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, οδηγώντας στην υπερθέρμανση του πλανήτη.

Οι επιστήμονες έχουν κατανοήσει την επίδραση της θέρμανσης της ατμόσφαιρας για περισσότερο από έναν αιώνα (Lacis & et. al., 2010). Στις αρχές του 19ου αιώνα, ο Γάλλος επιστήμονας Joseph Fourier¹ υπέθεσε ότι η ατμόσφαιρα της Γης συμπεριφέρεται σαν ένα μονωτικό φράγμα, παγιδεύοντας τη «σκοτεινή θερμότητα» (υπέρυθρη ακτινοβολία) και θερμαίνοντας την επιφάνεια (Anderson & et. al., 2016). Λίγες δεκαετίες αργότερα, το 1859, ο Ιρλανδός φυσικός John Tyndall² επιβεβαίωσε αυτή την ιδέα αποδεικνύοντας μέσω πειραμάτων ότι ορισμένα αέρια – κυρίως CO_2 και υδρατμοί – απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία, δρώντας έτσι ως αέρια του θερμοκηπίου (Anderson & et. al., 2016). Ο Tyndall πρότεινε μάλιστα ότι οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις αυτών των αερίων θα μπορούσαν να εξηγήσουν τις ιστορικές κλιματικές διακυμάνσεις (Anderson & et. al., 2016). Χτίζοντας σε αυτό το θεμέλιο, ο Σουηδός χημικός Svante Arrhenius³ το 1896 έκανε τις πρώτες ποσοτικές προβλέψεις: υπολόγισε ότι ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης CO_2 στην ατμόσφαιρα θα αύξανε τη θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης κατά περίπου $5-6^{\circ}\text{C}$ (αυτό βέβαια ήταν υπερεκτίμηση βάσει της σημερινής κατανόησης) (Anderson & et. al., 2016). Ο Svante Arrhenius αρχικά μελετούσε τις αιτίες που οδηγούν στις εποχές των παγετώνων, ωστόσο μέσα από την εργασία του ανέδειξε τον σημαντικό ρόλο του διοξειδίου του

¹ Ο Jean-Baptiste Joseph Fourier (21 Μαρτίου 1768 – 16 Μαΐου 1830) ήταν Γάλλος μαθηματικός και φυσικός γεννημένος στην Οσέρ της Βουργουνδίας και γνωστός για την έναρξη της έρευνας των σειρών Fourier, που τελικά εξελίχθηκε σε ανάλυση Fourier και αρμονική ανάλυση και τις εφαρμογές τους σε προβλήματα μεταφοράς θερμότητας και δονήσεων. Ο Φουριέ πιστώνεται επίσης γενικά με την ανακάλυψη του φαινομένου του θερμοκηπίου.

² Ο John Tyndall (2 Αυγούστου 1820 – 4 Δεκεμβρίου 1893) ήταν Ιρλανδός φυσικός. Η επιστημονική του φήμη προέκυψε τη δεκαετία του 1850 από τη μελέτη του διαμαγνητισμού. Αργότερα έκανε ανακαλύψεις στους τομείς της υπέρυθρης ακτινοβολίας και των φυσικών ιδιοτήτων του αέρα, αποδεικνύοντας τη σύνδεση μεταξύ του ατμοσφαιρικού CO_2 και αυτού που είναι σήμερα γνωστό ως το φαινόμενο του θερμοκηπίου το 1859.

³ Ο Svante August Arrhenius (19 Φεβρουαρίου 1859 – 2 Οκτωβρίου 1927) ήταν Σουηδός επιστήμονας. Αρχικά φυσικός, αλλά συχνά αναφερόμενος ως χημικός, ο Arrhenius ήταν ένας από τους ιδρυτές της επιστήμης της φυσικής χημείας. Το 1903, έλαβε το Νόμπελ Χημείας, και έγινε ο πρώτος Σουηδός νομπελίστας. Το 1905 έγινε διευθυντής του Ινστιτούτου Νόμπελ, όπου παρέμεινε μέχρι το θάνατό του.

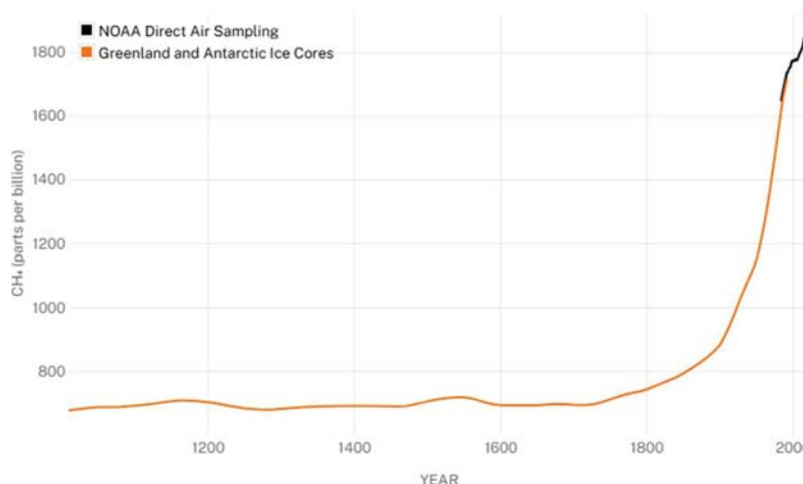
άνθρακα στη ρύθμιση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Αν και η ιδέα του δεν έτυχε άμεσης αποδοχής, επανήλθε στο προσκήνιο το 1938, όταν ο Βρετανός μηχανικός Guy S. Callendar παρουσίασε δεδομένα που έδειχναν ότι η ανθρώπινη δραστηριότητα, και συγκεκριμένα η καύση ορυκτών καυσίμων, οδηγούσε ήδη σε αύξηση των συγκεντρώσεων CO₂ και συνεπακόλουθη άνοδο της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αυτό έγινε αργότερα γνωστό ως «φαινόμενο του ημερολογίου»⁴, και αποτέλεσε πρώιμη σύνδεση της βιομηχανικής δράσης με την κλιματική αλλαγή. (Anderson & et. al., 2016). Στα τέλη του 20ου αιώνα, η επιστημονική συναίνεση και η ευαισθητοποίηση του κοινού για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την ανθρωπογενή κλιματική αλλαγή αυξήθηκαν γρήγορα, οδηγώντας στη σύσταση της IPCC (Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή) το 1988. Αυτή η πλούσια ιστορία υπογραμμίζει ότι το φαινόμενο του θερμοκηπίου έχει αναγνωριστεί από καιρό ως θεμελιώδες για την κλιματική ισορροπία της Γης.

Δεν προκαλούν όλα τα αέρια στην ατμόσφαιρα φαινόμενο θερμοκηπίου. Τα πρωτεύοντα αέρια παγίδευσης θερμότητας είναι υδρατμοί, διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μεθάνιο (CH₄), υποξείδιο του αζώτου (N₂O) και ορισμένα βιομηχανικά αέρια (όπως CFC). Το CO₂ είναι το πιο σημαντικό αέριο θερμοκηπίου στο κλιματικό σύστημα της Γης (Lacis & et. al., 2010). Σε αντίθεση με τους υδρατμούς, το CO₂ δεν συμπυκνώνεται και δεν βρέχει κάτω από τις τρέχουσες κλιματικές συνθήκες, επομένως συσσωρεύεται και παρέχει ένα σταθερό «κουμπάκι ελέγχου» στην παγκόσμια θερμοκρασία (Lacis & et. al., 2010). Τα αέρια χωρίς συμπύκνωση όπως το CO₂ (μαζί με CH₄, N₂O, κ.λπ.) αντιπροσωπεύουν περίπου το ένα τέταρτο του συνολικού φαινομένου του θερμοκηπίου, αλλά διατηρούν τις ατμοσφαιρικές συνθήκες που επιτρέπουν στους υδρατμούς και τα σύννεφα να συνεισφέρουν το υπόλοιπο 75% μέσω διαδικασιών ανάδρασης. Με άλλα λόγια, το CO₂ και οι συνομήλικοί του ρυθμίζουν τον θερμοστάτη που ελέγχει πόσους υδρατμούς μπορεί να συγκρατήσει ο αέρας, διατηρώντας τελικά τη θερμότητα του θερμοκηπίου της Γης. Πράγματι, τα πειράματα μοντέλων δείχνουν ότι χωρίς CO₂ και άλλα αέρια θερμοκηπίου, το ατμοσφαιρικό φαινόμενο του θερμοκηπίου θα κατέρρεε και η Γη θα πάγωνε (Lacis & et. al., 2010).

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) προέρχεται κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο και ο άνθρακας, καθώς και από δραστηριότητες που οδηγούν σε αποψίλωση των δασών. Λόγω της μεγάλης διάρκειας παραμονής του στην ατμόσφαιρα, το αέριο αυτό επηρεάζει το κλιματικό σύστημα για αιώνες. Σύμφωνα με την Έκθεση του IPCC (2021), η «συμβολή του CO₂ στην ανθρωπογενή υπερθέρμανση είναι καθοριστική, καθώς εκτιμάται ότι ευθύνεται για περίπου 0,8°C από τη συνολική άνοδο της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά περίπου 1,1°C από το τέλος του 19ου αιώνα» (Ou & et. al., 2022). Το μεθάνιο (CH₄), που εκπέμπεται από πηγές όπως η γεωργία (π.χ. ζώα, ορυζώνες), διαρροές φυσικού αερίου και χωματερές, είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος παράγοντας θέρμανσης (Etheridge & et. al., 1998). Παρότι απαντάται στην ατμόσφαιρα σε μικρότερες ποσότητες σε σύγκριση με το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο (CH₄) είναι πολύ πιο αποτελεσματικό στην παγίδευση θερμότητας ανά μόριο. Σε χρονικό ορίζοντα 20 ετών, η ικανότητά του να συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη είναι πάνω από 80 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του CO₂ (Wooldridge & Stolzman, 2024). Παρόλο που το μεθάνιο παραμένει στην ατμόσφαιρα για σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα — περίπου δέκα χρόνια πριν αποσυντεθεί μέσω οξείδωσης — η επίδρασή του είναι έντονη

⁴ Ένα ημερολογιακό αποτέλεσμα (ή ημερολογιακή ανωμαλία) είναι η διαφορά στη συμπεριφορά ενός συστήματος που σχετίζεται με το ημερολόγιο, όπως η ημέρα της εβδομάδας, η ώρα του μήνα, η ώρα του έτους ή η δεκαετία μέσα στον αιώνα.

αλλά όχι μακροχρόνια. Παρά τη βραχυπρόθεσμη φύση του, έχει ήδη συνεισφέρει περίπου 0,5°C στην παγκόσμια άνοδο της θερμοκρασίας, δηλαδή σχεδόν το ήμισυ της επίδρασης που αποδίδεται στο διοξείδιο του άνθρακα. (Ou & et. al., 2022). Άλλα αέρια όπως το N₂O (από λιπάσματα και βιομηχανικές διεργασίες) και οι αλογονάνθρακες προσθέτουν μικρότερες αυξήσεις (Ou & et. al., 2022). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι υδρατμοί, το πιο άφθονο αέριο του θερμοκηπίου, δρα κυρίως ως ανάδραση και όχι ως άμεσος εξαναγκασμός – ο θερμότερος αέρας συγκρατεί περισσότερη υγρασία, έτσι καθώς η θέρμανση που προκαλείται από CO₂ προσθέτει θερμότητα, η ατμοσφαιρική υγρασία αυξάνεται και ενισχύει τη θέρμανση. Αυτή η αλληλεπίδραση καθιστά το CO₂ (μαζί με άλλα αέρια μακράς διάρκειας) τον κύριο μοχλό του ενισχυμένου φαινομένου του θερμοκηπίου και της σύγχρονης κλιματικής αλλαγής.



Διάγραμμα 3 Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις μεθανίου από το έτος 1010 έως σήμερα (Etheridge & et. al., 1998)

Η σύγχρονη κλιματική επιστήμη έχει βελτιώσει σημαντικά την κατανόηση, για το φαινόμενο του θερμοκηπίου χρησιμοποιώντας εξελιγμένα κλιματικά μοντέλα. Αυτά τα μοντέλα προσομοιώνουν την ατμόσφαιρα της Γης, τους ωκεανούς, τη γη και τον πάγο, ενσωματώνοντας τη φυσική των αερίων του θερμοκηπίου και πολυάριθμες διαδικασίες ανάδρασης. Ενώ το κλιματικό σύστημα είναι πολύπλοκο, η βασική φυσική της μεταφοράς ακτινοβολίας είναι καλά κατανοητή και δίνει ισχυρές προβολές θέρμανσης υπό αυξημένες συγκεντρώσεις αερίων θερμοκηπίου (Anderson & et. al., 2016). Στην ουσία, όλα τα μοντέλα τελευταίας τεχνολογίας συμφωνούν ότι η προσθήκη περισσότερων αερίων του θερμοκηπίου θα αυξήσει τις παγκόσμιες θερμοκρασίες, παρόλο που το ακριβές μέγεθος της θέρμανσης μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τις διαφορετικές υποθέσεις ανάδρασης του κλίματος (Anderson & et. al., 2016). Για παράδειγμα, υψηλότερες συγκεντρώσεις CO₂ οδηγούν σε περισσότερους υδρατμούς και λιγότερη κάλυψη πάγου (και τα δύο είναι θετικές ανατροφοδοτήσεις που ενισχύουν τη θέρμανση), αλλά η αβεβαιότητα στις αποκρίσεις (Anderson & et. al., 2016) νέφους ή στις ανατροφοδοτήσεις του κύκλου άνθρακα μπορεί να διαμορφώσει ελαφρώς το αποτέλεσμα.

Παρά τις αβεβαιότητες αυτές, οι προβλέψεις για τη μελλοντική αλλαγή του κλίματος θεωρούνται αξιόπιστες στην ευρεία τάση τους: οι συνεχείς εκπομπές θα οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας. Οι προβλέψεις από την τελευταία γενιά μοντέλων, συμπεριλαμβανομένων αυτών που χρησιμοποιούνται στην Έκθεση Αξιολόγησης της IPCC, καλύπτουν μια σειρά από σενάρια. Εάν η ανθρωπότητα περιορίσει απότομα τις εκπομπές (ένα σενάριο χαμηλών εκπομπών), η παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας θα μπορούσε να περιοριστεί σε περίπου 1,5°C πάνω από τα προβιομηχανικά επίπεδα έως το 2100. Αντίθετα, εάν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου συνεχίσουν

σε υψηλή τροχιά με ελάχιστο μετριασμό, ο κόσμος θα μπορούσε να δει πολύ πάνω από 4°C αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι το τέλος του αιώνα. Με άλλα λόγια, τα προβλεπόμενα μέλλοντα για το κλίμα κυμαίνονται από μια φιλόδοξη καλύτερη περίπτωση μόνο μέτριας πρόσθετης θέρμανσης σε μια δραστική χειρότερη περίπτωση ενός πολύ θερμότερου πλανήτη. Ένα ενδιάμεσο σενάριο (που αντικατοπτρίζει τις τρέχουσες εθνικές πολιτικές) πιθανότατα θα απέφερε περίπου 2–3°C αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι το 2100. Αυτές οι προβλέψεις που βασίζονται σε μοντέλα ευθυγραμμίζονται με τις τάσεις του παρελθόντος και τα στοιχεία για το κλίμα, ενισχύοντας την εμπιστοσύνη στην εγκυρότητά τους. Επιπλέον, τα κλιματικά μοντέλα έχουν ανατρέψει με επιτυχία τις γνωστές κλιματικές αλλαγές - για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας ένα απλό μοντέλο θερμοκηπίου, οι επιστήμονες μπορούν να αναπαράγουν την υπερθέρμανση του πλανήτη ~0,8°C που παρατηρήθηκε τον 20ο αιώνα, όταν η ιστορική άνοδος του CO₂ και άλλων αερίων του θερμοκηπίου είναι εισροή. Αυτό δίνει αξιοπιστία στις μελλοντικές προβολές τους.

Τους τελευταίους δύο αιώνες, οι ερευνητές έχουν αποκαλύψει τους μηχανισμούς του και προειδοποίησαν ότι η αύξηση των συγκεντρώσεων GHG από την ανθρώπινη δραστηριότητα ενισχύει αυτό το φυσικό φαινόμενο παγίδευσης θερμότητας. Το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο, ειδικότερα, διαδραματίζουν μεγάλο ρόλο στην πρόκληση της πρόσφατης και μελλοντικής κλιματικής αλλαγής. Τα πιο πρόσφατα επιστημονικά ευρήματα - που έχουν τις ρίζες τους τόσο σε εμπειρικές παρατηρήσεις όσο και σε προηγμένα κλιματικά μοντέλα - προβλέπουν ότι εάν δεν περιοριστούν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, η Γη θα συνεχίσει να θερμαίνεται σημαντικά, με ευρείες επιπτώσεις στα παγκόσμια κλιματικά πρότυπα (Anderson & et. al., 2016). Αυτή η κατανόηση, που βασίζεται στην έρευνα από την εποχή του Fourier και του Tyndall έως τις σημερινές προσομοιώσεις υπερυπολογιστών, αποτελεί τη βάση της διεθνούς πολιτικής για το κλίμα και των προσπάθειών για τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής.

1.2.4 Ανθρακικό Αποτύπωμα

Ο όρος αποτύπωμα άνθρακα αναφέρεται στη συνολική ποσότητα αερίων θερμοκηπίου (GHGs), ιδιαίτερα διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), που εκπέμπεται άμεσα ή έμμεσα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, εκφραζόμενη σε ισοδύναμους τόνους CO₂. Περιλαμβάνει εκπομπές από διάφορους τομείς όπως οι μεταφορές, η βιομηχανία, η γεωργία και η χρήση ενέργειας για οικίες. Οι Wiedmann και Minx (2008) όρισαν το αποτύπωμα άνθρακα ως «ένα μέτρο της συνολικής ποσότητας εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που προκαλείται άμεσα και έμμεσα από μια δραστηριότητα ή συσσωρεύεται κατά τα στάδια ζωής ενός προϊόντος» (Wiedmann & Minx, 2008).

Η σημασία της μέτρησης των αποτυπωμάτων άνθρακα έγκειται στη χρησιμότητά της για την αξιολόγηση και τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής που προκαλείται από τον άνθρωπο. Σύμφωνα με τον Peters (2010), η κατανόηση των αποτυπωμάτων άνθρακα είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη αποτελεσματικών στρατηγικών για τη μείωση των εκπομπών και την επίτευξη στόχων βιωσιμότητας (Peters, 2010). Η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) έχει επανειλημμένα τονίσει ότι η μείωση των εκπομπών GHG, ιδιαίτερα του CO₂, είναι κρίσιμη για τον περιορισμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη στους 1,5°C ή 2°C πάνω από τα προβιομηχανικά επίπεδα (IPCC, 2021).

Επιπλέον, η μέτρηση των αποτυπωμάτων άνθρακα παρέχει μια ποσοτική βάση για την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων διαφόρων δραστηριοτήτων και προϊόντων, επιτρέποντας στους πολιτικούς και τις βιομηχανίες να εντοπίσουν πηγές υψηλών εκπομπών και να

εφαρμόσουν στοχευμένες μειώσεις (Pandey & et. al., Journal of Environmental Management). Επιτρέπει επίσης στους καταναλωτές να κάνουν πιο ενημερωμένες επιλογές, προωθώντας έτσι πρακτικές φιλικές προς το περιβάλλον.

Πρόσφατες μελέτες τονίζουν την ανάγκη για τυποποιημένες μεθοδολογίες για τις αξιολογήσεις του αποτυπώματος άνθρακα για τη βελτίωση της συγκρισιμότητας και της διαφάνειας (Pihkola & et al., 2010). Έτσι, η μέτρηση των αποτυπωμάτων άνθρακα είναι ένα κρίσιμο βήμα προς την επίτευξη της κλιματικής ουδετερότητας και την προώθηση της βιώσιμης ανάπτυξης.

Κεφάλαιο 2°

Θεμελιώδεις Αρχές στην Κατάλυση – Ηλεκτροκατάλυση / Ηλεκτροχημικές Συσκευές για Μετατροπή και Αποθήκευση Ενέργειας

2.1 Γενικά

Επειδή τα παραδοσιακά καύσιμα εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται, κυρίως στις μεταφορές και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου προκαλούν επικίνδυνες κλιματικές αλλαγές. Για την επίλυση επιστημονικών προβλημάτων, έχουν αναπτυχθεί πηγές ενέργειας υψηλής χωρητικότητας, όπως οι μπαταρίες μετάλλου-αέρα και οι κυψέλες καυσίμου, για να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις καθαρής ενέργειας σε εφαρμογές μεταφορών, καθώς και στη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Chen & et. al, 2005). Αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής στην ηλεκτροχημεία, όπως η αντίδραση εξέλιξης οξυγόνου (Oxygen evolution reaction - OER)⁵, αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (oxygen reduction reaction - ORR)⁶, αντίδραση εξέλιξης υδρογόνου (Hydrogen evolution reaction - HER)⁷ και άλλες, λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια των συσκευών αποθήκευσης ενέργειας. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής αντιμετωπίζουν αρκετά εμπόδια. Οι HER, ORR και OER παίζουν σημαντικό ρόλο σε καθαρές και βιώσιμες τεχνολογίες ενέργειας όπως οι συσκευές διάσπασης νερού, οι μεταβατικές μπαταρίες μετάλλου-αέρα και οι κυψέλες καυσίμου. Για τη βελτίωση της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου στην τεχνολογία κυψελών καυσίμου για τη μετατροπή της ενέργειας, της εξέλιξης οξυγόνου σε μεταβατικές μπαταρίες μετάλλου-αέρα για την αποθήκευση ενέργειας, καθώς και της HER στη φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού για την παραγωγή καυσίμου υδρογόνου, είναι απαραίτητοι οι καταλύτες. Σε αυτές τις διαδικασίες, ευγενή μέταλλα όπως το Ir (ιρίδιο), Pd (παλλάδιο), Pt (πλατίνα), καθώς και οξείδια μετάλλων, χρησιμοποιούνται συχνά ως καταλύτες.

Από την άλλη πλευρά, οι καταλύτες που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα έχουν αρκετά μειονεκτήματα, όπως ευαισθησία σε δηλητηρίαση από αέρια, χαμηλή σταθερότητα, υψηλό κόστος, περιορισμένη επιλεκτικότητα, περιορισμένη διαθεσιμότητα και άλλα, τα οποία έχουν παρεμποδίσει την εμπορευματοποίηση αυτών των ενεργειακών λύσεων. Για να μειωθεί το κόστος των πολύτιμων μετάλλων και των οξειδίων τους, οι επιστήμονες έχουν εργαστεί σκληρά για την ανάπτυξη ηλεκτροδίων με καταλύτες χωρίς μέταλλα, οι οποίοι είναι αποτελεσματικοί για την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (Sajid & et. al, 2017), την αντίδραση εξέλιξης οξυγόνου (Grimaud & et. al, 2013), την αντίδραση εξέλιξης υδρογόνου (Wu & et. al, 2015) και άλλες διαδικασίες. Επιπλέον, διάφοροι καταλύτες χωρίς μέταλλα έχουν αποδειχθεί εξαιρετικοί ηλεκτροκαταλύτες για OER/ORR σε ανακυκλώσιμες μεταβατικές μπαταρίες μετάλλου-αέρα (Zhao & et. al, 2013), καθώς και για OER/HER στην ηλεκτρόλυση νερού (Kumar & Bhattacharyya, 2017) και σε αναγεννώμενες κυψέλες καυσίμου (Qu & et. al, 2010).

⁵ Η αντίδραση εξέλιξης οξυγόνου (OER) είναι μια περιοριστική αντίδραση στη διαδικασία παραγωγής μοριακού οξυγόνου μέσω χημικής αντίδρασης, όπως η οξείδωση του νερού κατά τη διάρκεια της οξυγονούχου φωτοσύνθεσης, η ηλεκτρόλυση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο, και η ηλεκτροκαταλυτική εξέλιξη οξυγόνου από οξείδια και οξοξέα.

⁶ Η αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (ORR) είναι μια θεμελιώδης αντίδραση που σχετίζεται με διάφορους τομείς, όπως η μετατροπή ενέργειας, η διάλυση υλικών ή η βιολογία. Πρόσφατα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει δοθεί στον καθοριστικό της ρόλο σε κυψέλες καυσίμου ή σε μπαταρίες λιθίου-αέρα.

⁷ Η αντίδραση εξέλιξης υδρογόνου (HER) είναι η ημιαντίδραση της ηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού, προσφέροντας έναν αποδοτικό και καθαρό τρόπο για τη μαζική παραγωγή καυσίμου υδρογόνου.

Πρόσφατα έχουν αναγνωριστεί ηλεκτροκαταλύτες με τριλειτουργική και πολυλειτουργική δράση (OER, ORR και HER) (Zeng & et. al, 2018).

2.2 Καταλύτες

Οι καταλύτες είναι χημικές ουσίες που τροποποιούν την πορεία μιας αντίδρασης ώστε να αλλάξουν τον ρυθμό της. Κάθε καταλύτης χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση των ρυθμών αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, χρησιμοποιούνται για την αναδόμηση ή καταστροφή δεσμών μεταξύ των ατόμων σε μόρια συγκεκριμένων ενώσεων ή στοιχείων. Οι καταλύτες, στην ουσία, ενθαρρύνουν τα άτομα να αντιδράσουν, καθιστώντας τη συνολική διαδικασία της χημικής αντίδρασης πιο άμεση και πρακτική. Ακολουθούν ορισμένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των καταλυτών:

- Ένας καταλύτης δεν είναι εκείνος που ξεκινά μια χημική αντίδραση.
- Δεν καταναλώνεται κατά την αντίδραση, δηλαδή δεν εξαντλείται. Πρέπει όμως να συμμετέχει στην αντίδραση.
- Οι καταλύτες τείνουν να αντιδρούν με τα αντιδρώντα για να δημιουργήσουν ενδιάμεσα προϊόντα, συμβάλλοντας στη δημιουργία του τελικού προϊόντος. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, ο καταλύτης μπορεί να αναπαραχθεί.

Οι καταλύτες απαντώνται στη φύση σε τρεις μορφές: στερεή, υγρή και αέρια. Οι στερεοί καταλύτες περιλαμβάνουν μέταλλα ή οξείδια μετάλλων, όπως τα αλογονίδια και τα σουλφίδια. Οι καταλύτες περιλαμβάνουν επίσης μεταλλοειδή στοιχεία, όπως το B (βόριο), το Al (αλουμίνιο) και το Si (πυρίτιο). Οι καταλύτες μπορούν επίσης να είναι καθαρές υγρές ή αέριες ουσίες. Αυτά τα συστατικά μπορούν μερικές φορές να αναμειγνύονται με κατάλληλους διαλύτες ή φορείς. Μια καταλυτική αντίδραση προκύπτει όταν ένας καταλύτης είναι παρών στο σύστημα. Με άλλα λόγια, η καταλυτική δραστηριότητα είναι μια χημική αντίδραση που συνδυάζει ένα αντιδρών και έναν καταλύτη. Ως αποτέλεσμα, δημιουργούνται ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία μπορούν εύκολα να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους ή με άλλο αντιδρών για να παραχθεί ένα προϊόν. Ο καταλύτης, ωστόσο, αναγεννάται όταν τα ενδιάμεσα προϊόντα και τα αντιδρώντα αντιδρούν.

Οι τρόποι αντίδρασης μεταξύ των αντιδρώντων και των καταλυτών είναι συνήθως διαφορετικοί και ακόμη πιο περίπλοκοι στην περίπτωση στερεών καταλυτών. Παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων περιλαμβάνουν διαδικασίες οξείδωσης και αναγωγής, οξέο-βάσεις αντιδράσεις, παραγωγή ελευθέρων ριζών και ανάπτυξη σύνθετων συντονισμένων ενώσεων. Οι επιφανειακές ιδιότητες και η ηλεκτρική κρυσταλλική δομή επηρεάζουν έντονα την πορεία αντίδρασης των στερεών καταλυτών. Ορισμένοι στερεοί καταλύτες, όπως οι πολυλειτουργικοί καταλύτες, έχουν τη δυνατότητα να πραγματοποιούν πολλαπλές αντιδράσεις με τα αντιδρώντα.

Ανάλογα με την ανάγκη ή τη ζήτηση της χημικής αντίδρασης, μπορεί να χρησιμοποιηθούν πολλοί τύποι καταλυτών :

Οι θετικοί καταλύτες αυξάνουν τον ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση. Αυξάνουν το ποσοστό απόδοσης του προϊόντος μειώνοντας τα ενεργειακά φράγματα ενεργοποίησης, επιτρέποντας έτσι τη μετατροπή περισσότερων δραστικών μορίων σε προϊόντα. Παραδείγματα Θετικών Καταλυτών :

1. Οξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) : Χρησιμοποιείται στην αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε νερό και οξυγόνο.

2. Σίδηρος (Fe) : Χρησιμοποιείται στη σύνθεση της αμμωνίας (NH_3) από υδρογόνο και άζωτο στη διαδικασία Haber-Bosch.
3. Πλατίνα (Pt) : Χρησιμοποιείται στην αντίδραση υδρογόνωσης αλκενίων σε αλκάνια.

Οι αρνητικοί καταλύτες είναι εκείνοι που επιβραδύνουν τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Επιβραδύνουν την ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνοντας το ενεργειακό φράγμα ενεργοποίησης, γεγονός που μειώνει τον αριθμό των μορίων των αντιδρώντων που μπορούν να μετατραπούν σε προϊόντα και συνεπώς καθυστερεί την αντίδραση.

Παραδείγματα Αρνητικών Καταλυτών:

1. Ακεταμίδη : Μειώνει την ταχύτητα αποσύνθεσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.
2. Γλυκερόλη : Επιβραδύνει την αποσύνθεση της υδραζίνης.
3. Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) : Επιβραδύνει την αποσύνθεση διαφόρων οργανικών ενώσεων σε θερμικές αντιδράσεις.

Οι επιταχυντές ή ενεργοποιητές είναι χημικές ουσίες που ενισχύει τη καταλυτική δραστηριότητα.

Παραδείγματα:

1. Μολυβδαίνιο (Mo) : Αυξάνει τη δράση του σιδήρου στην καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας.
2. Οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) : Βοηθά τη δράση της πλατίνας σε αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης.
3. Χλωριούχο χαλκό (CuCl_2) : Χρησιμοποιείται ως επιταχυντής στην αντίδραση μεταξύ HCl και O_2 για την παραγωγή Cl_2 (διαδικασία Deacon).

Τα αντικαταλυτικά ή οι αναστολείς είναι ουσίες που μειώνουν τη δράση του καταλύτη.

Παραδείγματα :

1. Μονοξείδιο του άνθρακα (CO) : Δηλητηριάζει την πλατίνα ή το παλλάδιο σε καταλύτες αυτοκινητών.
2. Αρσενικό (As) : Μειώνει τη δράση καταλυτών μετάλλων σε βιομηχανικές διαδικασίες.
3. Θείο (S) : Δηλητηριάζει μεταλλικούς καταλύτες όπως το νικέλιο (Ni).

2.3 Ηλεκτροκατάλυση

2.3.1 Γενικά

Ο κλάδος της χημείας που ονομάζεται «ηλεκτροχημεία» μελετά φαινόμενα που προκαλούνται από την αλληλεπίδραση χημικών και ηλεκτρικών δυνάμεων. Υπάρχουν δύο τύποι διεργασιών. Οι ηλεκτρολυτικές διεργασίες που είναι χημικές αλλαγές που προκαλούνται από την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος. Έπειτα, υπάρχουν γαλβανικές ή βολταϊκές διεργασίες που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από χημικές αντιδράσεις. Στον Πίνακα 1 αναφέρονται οι βασικές διαφορές μεταξύ γαλβανικών και ηλεκτρολυτικών στοιχείων.

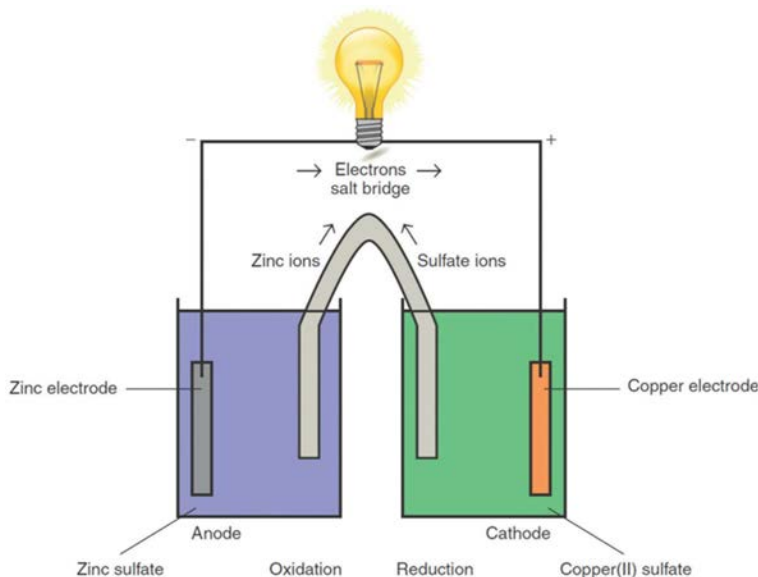
Πίνακας 1 Βασικές διαφορές μεταξύ γαλβανικών και ηλεκτρολυτικών στοιχείων (Ιδία Επεξεργασία)

Γαλβανικό Στοιχείο (Voltaic Cell)	Ηλεκτρολυτικό Στοιχείο (Electrolytic Cell)
Αυτά τα ηλεκτροχημικά στοιχεία μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική.	Σε αυτά τα στοιχεία, η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική.
Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι απολύτως αυτόματες.	Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής δεν είναι αυτόματες, απαιτείται παροχή ενέργειας για να πραγματοποιηθούν.
Η άνοδος και η κάθοδος είναι και οι δύο αρνητικά φορτισμένες.	Η κάθοδος είναι αρνητικά φορτισμένη και η άνοδος είναι θετικά φορτισμένη.
Η πηγή των ηλεκτρονίων είναι το είδος που οξειδώνεται.	Τα ηλεκτρόνια προέρχονται από εξωτερική πηγή (όπως μια μπαταρία).

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο περιλαμβάνει συνήθως δύο αγωγίμους ηλεκτρονικούς αγωγούς (ηλεκτρόδια) και έναν ιοντικό αγωγό (ηλεκτρολύτη) (Εικ. 2). Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία διαθέτουν συνήθως μία κάθοδο και μία άνοδο. Στα ηλεκτρόδια, τα ηλεκτρόνια ή οι οπές μεταφέρουν φορτίο, ενώ στον ηλεκτρολύτη το φορτίο μεταφέρεται μέσω κινούμενων ιόντων. Στα διαγράμματα, η άνοδος ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου απεικονίζεται πάντα στα αριστερά και η κάθοδος στα δεξιά. Σε κάθε ηλεκτρόδιο πραγματοποιείται μία ηλεκτροχημική αντίδραση, γνωστή ως ημι-αντίδραση.

Η συνολική αντίδραση του στοιχείου προκύπτει από το συνδυασμό των δύο ημι-αντιδράσεων. Υπάρχουν δύο τύποι ημι-αντιδράσεων. Πρώτη η οξείδωση (απώλεια ηλεκτρονίου), η οποία είναι ενεργειακή διαδικασία και συμβαίνει όταν η ενέργεια του ηλεκτροδίου πέφτει κάτω από τη μέγιστη κατειλημμένη μοριακή τροχιά της ένωσης. Έπειτα η αναγωγή (απόκτηση ηλεκτρονίου), η οποία είναι επίσης ενεργειακή διαδικασία και συμβαίνει όταν η ενέργεια του ηλεκτροδίου αυξάνεται πάνω από τη χαμηλότερη άδεια μοριακή τροχιά της ένωσης.

Κάθε ημι-στοιχείο περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο βυθισμένο σε ηλεκτρολύτη. Ο ίδιος ηλεκτρολύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στα δύο ημι-στοιχεία. Μία αλατούχα γέφυρα να ενώνει τα δύο ημι-στοιχεία, επιτρέποντας την ιοντική επαφή χωρίς ανάμειξη, χρησιμοποιώντας συνήθως χαρτί φίλτρου εμποτισμένο με νιτρικό κάλιο ή χλωριούχο νάτριο. Έτσι σχηματίζεται η αλατούχα γέφυρα. Στο ένα ημι-στοιχείο χάνεται ηλεκτρόνιο μέσω οξείδωσης, ενώ στο άλλο αποκτάται μέσω αναγωγής. Και τα δύο ημι-στοιχεία υφίστανται αντιδράσεις ισορροπίας, όταν επιτευχθεί ισορροπία, η καθαρή τάση μηδενίζεται και το στοιχείο παύει να παράγει ηλεκτρική ενέργεια.



Διάγραμμα 4 Ηλεκτροχημικό Στοιχείο (Panero, 2009)

Το δυναμικό ηλεκτροδίου δείχνει την τάση ενός ηλεκτροδίου σε επαφή με ηλεκτρολύτη να χάσει ή να αποκτήσει ηλεκτρόνια. Αυτές οι τιμές βοηθούν στην πρόβλεψη της συνολικής τάσης του στοιχείου. Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου χρησιμοποιείται συνήθως ως σημείο αναφοράς.

Τα πρωτογενή στοιχεία περιέχουν γαλβανικά στοιχεία μιας χρήσης. Οι ηλεκτροχημικές τους αντιδράσεις είναι μη αναστρέψιμες, και όταν εξαντληθούν τα αντιδρώντα, η ροή ρεύματος σταματά. Τα δευτερογενή στοιχεία ή επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, έχουν αντιστρέψιμες

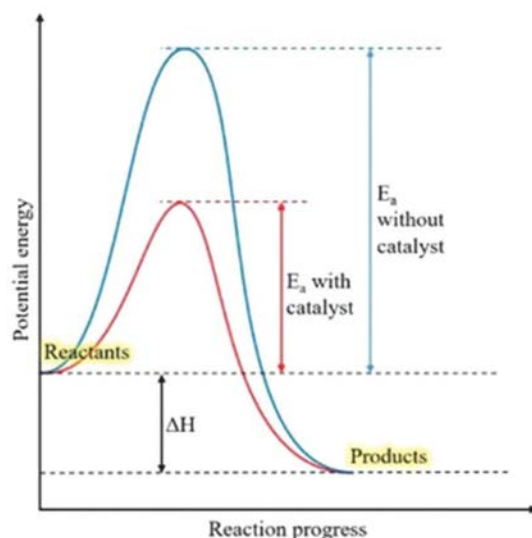
αντιδράσεις και λειτουργούν ως ηλεκτρολυτικά και γαλβανικά στοιχεία με τις διαφορές αυτών των δυο να παρατίθενται στον **πίνακα 1**.

Οι περισσότερες πρωτογενείς μπαταρίες, που αποτελούνται από πολλά στοιχεία σε σειρά ή παράλληλα ή συνδυαστικά, θεωρούνται σπάταλες και επιβλαβείς για το περιβάλλον. Η κατασκευή τους απαιτεί 50 φορές περισσότερη ενέργεια από αυτή που παρέχουν και περιέχουν τοξικά μέταλλα, καθιστώντας τες επικίνδυνα απόβλητα.

2.3.2 Ηλεκτροκαταλύτες

Ένας ηλεκτροκαταλύτης είναι ένας καταλύτης που συμμετέχει σε ηλεκτροχημικές διεργασίες. Οι ηλεκτροκαταλύτες είναι ένας τύπος καταλυτών που λειτουργούν πάνω σε επιφάνειες ηλεκτροδίων ή, σε ορισμένες περιπτώσεις, αποτελούν οι ίδιοι την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ετερογενείς ηλεκτροκαταλύτες περιλαμβάνουν ηλεκτρόδια με επιμεταλλωμένη πλάτινα. Ένας ομογενής ηλεκτροκαταλύτης διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ενός ηλεκτροδίου και των αντιδρώντων και παράγει μια χημική αντίδραση που χαρακτηρίζεται από μια ημιαντίδραση (Roduner, 2018). Ένας καταλύτης είναι ένα υλικό που επιταχύνει μια χημική αντίδραση χωρίς να καταναλώνεται κατά τη διαδικασία. Θερμοδυναμικά, ένας καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης. Όταν ξεκινά μια ηλεκτροχημική διεργασία, ένας ηλεκτροκαταλύτης επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Η ενέργεια ενεργοποίησης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι ανάλογη του δυναμικού ή της τάσης στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Συνεπώς, οι ηλεκτροκαταλύτες τροποποιούν συνήθως την τάση στην οποία συμβαίνουν οι αντιδράσεις αναγωγής και οξείδωσης (Διάγραμμα 4). Αντιθέτως, ένας ηλεκτροκαταλύτης προάγει μια χημική αντίδραση στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου (McCreery, 2008). Καθώς οι ηλεκτρονικές μεταφορές λαμβάνουν χώρα από ένα χημικό είδος σε ένα άλλο κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, οι κατάλληλες επαφές στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων επιτρέπουν την πραγματοποίηση αυτών των μετατροπών, μειώνοντας την απαιτούμενη τάση (McCreery, 2008).



Διάγραμμα 5 Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας μιας χημικής αντίδρασης παρουσία και απουσία καταλύτη. Οι καταλύτες μπορούν να επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις μειώνοντας τις ενέργειες ενεργοποίησής τους, καθώς παραμένουν ανεπηρέαστοι από την αντίδραση. Ένας ηλεκτροκαταλύτης μειώνει την ηλεκτροχημική ενέργεια ενεργοποίησης μειώνοντας την ηλεκτρική τάση στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση. (Sinar Mashuri & et. al, 2020)

Η σταθερότητα, η εκλεκτικότητα και η δραστικότητα είναι τρεις παράγοντες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση των ηλεκτροκαταλυτών. Για μια δεδομένη εφαρμοζόμενη τάση, η δραστικότητα του ηλεκτροκαταλύτη μπορεί να ποσοτικοποιηθεί υπολογίζοντας την παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος και, κατά συνέπεια, τον ρυθμό αντίδρασης. Η εξίσωση Tafel χαρακτηρίζει αυτή τη σχέση. Κρίσιμο στοιχείο για την αξιολόγηση της σταθερότητας των ηλεκτροκαταλυτών είναι η ικανότητά τους να αντέχουν τα δυναμικά μετατροπής. Η εκλεκτικότητα ενός ηλεκτροκαταλύτη σχετίζεται με την αλληλεπίδρασή του με συγκεκριμένα υποστρώματα και τον σχηματισμό ενός συγκεκριμένου προϊόντος (Sinar Mashuri & et. al, 2020). Ο συντελεστής εκλεκτικότητας, ο οποίος συγκρίνει την απόκριση του υλικού προς το επιθυμητό υπόστρωμα με την απόκριση προς άλλους παρεμβαλλόμενους παράγοντες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της εκλεκτικότητας (Roduner, 2018).

Υψηλά φράγματα ενεργοποίησης μπορεί να είναι αρνητικά σε πολλά ηλεκτροχημικά συστήματα, όπως γαλβανικά στοιχεία, κυψέλες καυσίμου και άλλους τύπους ηλεκτροχημικών κυττάρων. Η ενέργεια που απαιτείται για την υπέρβαση αυτών των φραγμάτων ενεργοποίησης μετατρέπεται σε θερμότητα. Στις περισσότερες εξώθερμες καύσεις, αυτή η θερμότητα καταλύει την πρόοδο της αντίδρασης. Αντίθετα, σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση οξειδοαναγωγής, η θερμότητα αυτή αποτελεί άχρηστο παραπροϊόν που αποβάλλεται από το σύστημα. Υψηλές τάσεις και χαμηλή φαρανταϊκή απόδοση χρησιμοποιούνται συνήθως για να χαρακτηρίσουν την επιπλέον ενέργεια που απαιτείται για την υπέρβαση των κινητικών εμποδίων.

Κάθε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια και οι αντίστοιχες κυψέλες τους απαιτούν τον δικό τους ξεχωριστό ηλεκτροκαταλύτη σε όλα αυτά τα συστήματα. Στις συνολικές χημικές μετατροπές, πολλαπλές μεταφορές ηλεκτρονίων, ημιαντιδράσεις με πολλά στάδια και η παραγωγή ή κατανάλωση αερίων του θερμοκηπίου συνήθως παρουσιάζουν σημαντικά κινητικά εμπόδια. Επιπλέον, στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου συχνά μπορούν να συμβούν πολλές πιθανές αντιδράσεις. Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού, για παράδειγμα, η άνοδος μπορεί να οξειδώσει το νερό είτε μέσω μιας διαδικασίας δύο ηλεκτρονίων για την παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου είτε μέσω μιας διαδικασίας τεσσάρων ηλεκτρονίων για την παραγωγή οξυγόνου. Ένας ηλεκτροκαταλύτης μπορεί να διευκολύνει οποιοδήποτε από αυτά τα μονοπάτια αντίδρασης.

2.3.3 Η Διεργασία της Ηλεκτροκατάλυσης

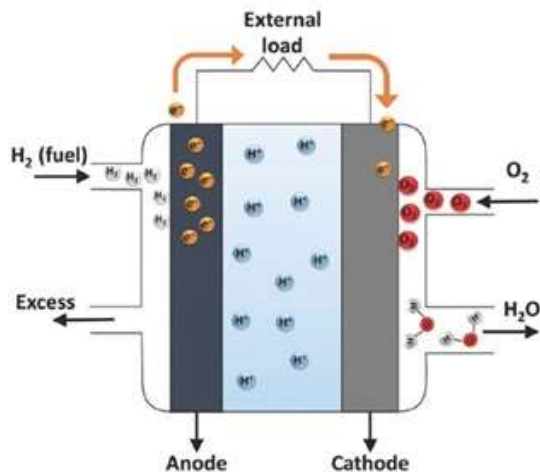
Η ηλεκτροκατάλυση αποτελεί θεμελιώδη διεργασία σε συστήματα όπως οι κυψέλες καυσίμου και οι ηλεκτρολυτικές διατάξεις. Κατά τη διάρκειά της, πραγματοποιείται διάσπαση και δημιουργία χημικών δεσμών μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων (e^-) και ιόντων στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Η αξιοποίηση ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενισχύει την απόδοση τέτοιων ηλεκτροχημικών τεχνολογιών, διευκολύνοντας είτε την αποθήκευση ενέργειας μέσω ηλεκτροκίνητων μετατροπών είτε την παραγωγή χημικών ενώσεων.

Το όριο του Carnot αναφέρεται σε ένα θερμοδυναμικό όριο που ισχύει για θερμικές διεργασίες και αποφεύγεται όταν η χημική και η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπονται απευθείας. Οι διεργασίες που προάγουν χημικές ή ηλεκτρικές μετατροπές είναι απαραίτητες για την υποστήριξη οικολογικά αποδεκτών και ανανεώσιμων ενεργειακών τεχνολογιών, οι οποίες συμβάλλουν στη μακροπρόθεσμη ενεργειακή υποδομή.

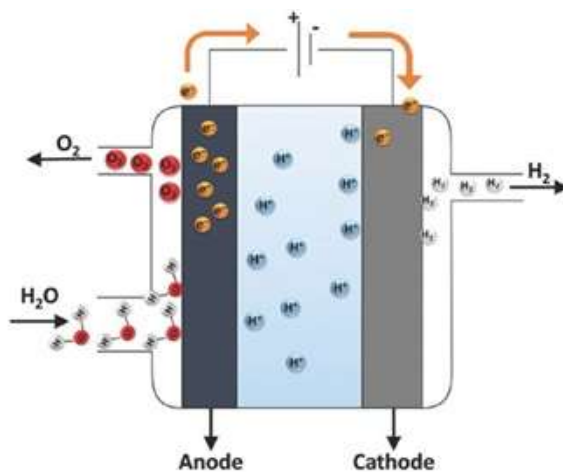
Οι δραστηριότητες λαμβάνουν χώρα σε συσκευές ηλεκτρόλυσης και κυψέλες καυσίμου, τόσο στην κάθοδο όσο και στην άνοδο. Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν μια εξώθερμη αντίδραση για

να μετατρέψουν τη χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρισμό. Συνήθως περιλαμβάνουν μία άνοδο που οξειδώνει το καύσιμο και μία κάθοδο που ανάγει το οξυγόνο, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Οι διεργασίες στην άνοδο μπορούν να οξειδώσουν διάφορα καύσιμα, όπως μεθάνιο, αμμωνία, αλκοόλες, υδρογόνο και σάκχαρα. Άλλοι οξειδωτικοί παράγοντες, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στην πλευρά της καθόδου. Ωστόσο, η αναγωγή του οξυγόνου από τον αέρα προσφέρει την πιο πρακτική εναλλακτική λύση για εφαρμογές κυψελών καυσίμου μεγάλης κλίμακας.

Μέσα σε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Σχήμα 3Α), το υδρογόνο οξειδώνεται στην άνοδο για την παραγωγή ηλεκτρονίων και πρωτονίων, ενώ το οξυγόνο ανάγεται σε H_2O στην κάθοδο (Maheshwari & et. al, 2018).



Διάγραμμα 6 Διάγραμμα ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου που μετατρέπει το H_2 και O_2 σε νερό (Maheshwari & et. al, 2018)



Διάγραμμα 7 Διάγραμμα ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου που παράγει υδρογόνο προερχόμενο από ηλεκτρόλυση νερού (Maheshwari & et. al, 2018)

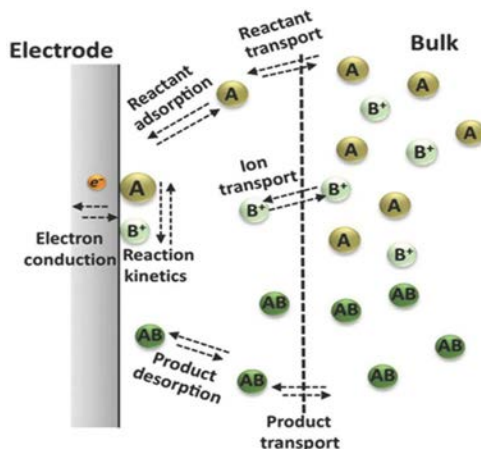
Οι τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια για να οδηγήσουν ενδόεργες αντιδράσεις. Η ηλεκτρόλυση νερού σε κυψέλη καυσίμου υδρογόνου αντιστρέφει τη χημεία, οξειδώνοντας το νερό σε οξυγόνο στην άνοδο και αναγάγοντας τα πρωτόνια στην κάθοδο για την παραγωγή αερίου υδρογόνου. Επιπλέον ηλεκτροκαταλύτες ενδιαφέροντος σε εφαρμογές ηλεκτρόλυσης περιλαμβάνουν τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε υδρογονάνθρακες ή

μονοξείδιο του άνθρακα (Li & et. al, 2009), την ανταλλαγή οξυγόνου από βιομάζα (Sinar Mashuri & et. al, 2020), τη μετατροπή νιτρικών σε άζωτο και αμμωνία, και τα νιτρικά σε νιτρώδη. Η οξειδωση του νερού μπορεί να είναι η ανοδική αντίδραση σε όλες αυτές τις διαδικασίες αναγωγής, επιτρέποντας στην συνολική διαδικασία να εισάγει ηλεκτρική ενέργεια και νερό για να υποβοηθήσει τη χημική αναγωγή. Η πλήρης ηλεκτροχημική αντίδραση επιτυγχάνει υδρογόνωση στην περίπτωση που η οξειδωση του υδρογόνου αποτελεί την ανοδική αντίδραση.

Οι ηλεκτροχημικές συσκευές μπορούν να λειτουργούν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος έως και 1300 K, επιτελώντας τις παραπάνω ηλεκτροκαταλυτικές λειτουργίες. Στερεοί αγωγοί ιόντων χρησιμοποιούνται σε συσκευές υψηλής θερμοκρασίας. Αντίθετα, υδρικές πολυμερικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται σε συσκευές χαμηλής θερμοκρασίας για να επιτρέψουν τη μεταφορά ιόντων μεταξύ ανόδου και καθόδου. Πολυμερικές μεμβράνες αγώγιμες σε υδροξείδιο ή πρωτόνια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κυψέλες καυσίμου υδρογόνου για λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στερεοί αγωγοί οξυγόνου ή πρωτονίων, με τις υψηλές θερμοκρασίες να διευκολύνουν την αγωγιμότητα ιόντων στο στερεό. Επιπλέον, οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου μπορούν να λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 400 και 1300 K χρησιμοποιώντας υγρό H_3PO_4 ως ηλεκτρολύτη.

Η απόδοση μιας ηλεκτροχημικής συσκευής επηρεάζεται από την κινητική των αντιδράσεων, τη μεταφορά προϊόντων, τη μεταφορά αντιδρώντων και ιόντων, και την αγωγή ηλεκτρονίων (Εικ. 3). Η χημική σύσταση των υλικών, οι διαμοριακές διεπιφάνειες και η συμπεριφορά φάσης επηρεάζουν αυτές τις διαδικασίες. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις επιταχύνονται εκθετικά καθώς η κυψέλη απομακρύνεται από το δυναμικό ισορροπίας της. Οι ηλεκτροχημικές συσκευές συχνά περιορίζονται από τον ρυθμό αντίδρασης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καθώς σχεδιάζονται να λειτουργούν με μικρή απόκλιση από το δυναμικό ισορροπίας. Τα υλικά των ηλεκτροκαταλυτών πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να διευκολύνουν τη βέλτιστη λειτουργία κοντά στο δυναμικό ισορροπίας.

Η ηλεκτροκατάλυση λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, όπου τα αντιδρώντα, τα ιόντα και τα προϊόντα μετακινούνται μεταξύ των δύο συστατικών. Η ηλεκτροκατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο η ταχύτητα αντιδράσεων στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου αυξάνεται λόγω της παρουσίας καταλυτών..



Διάγραμμα 8 Η κινητικότητα των ειδών και των ιόντων, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και η αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι σημαντικοί παράγοντες σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση. (Maheshwari & et. al, 2018)

2.3.4 Μελέτες και Έρευνες γύρω από την Ηλεκτρόλυση, Ηλεκτρολύτες, Διάσπαση του νερού, Αναμόρφωση

[1]

Η ενσωμάτωση υβριδίων Ni–NiO–MoNi δημιουργεί ενεργές διεπιφάνειες που ενισχύουν ταυτόχρονα την παραγωγή υδρογόνου και την οξείδωση της ουρίας, οδηγώντας σε ανώτερη καταλυτική απόδοση και σταθερότητα σε σχέση με συμβατικά συστήματα. Το συνεργιστικό αυτό αποτέλεσμα δείχνει τη δυναμική των νανοδομών στην αειφόρο μετατροπή ενέργειας (Q Xu, G Qian, S Yin, C Yu, W Chen, T Yu, L Luo, Y Xia, P Tsiakaras, Design and synthesis of highly performing bifunctional Ni-NiO-MoNi hybrid catalysts for enhanced urea oxidation and hydrogen evolution reactions, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 8 (18), 7174-7181, 2020).

[2]

Οι νανοφύλλες φωσφιδίου κοβαλτίου που έχουν τροποποιηθεί με χαλκό εμφανίζουν βελτιστοποιημένες ηλεκτρονικές καταστάσεις και ενισχυμένη αγωγιμότητα, γεγονός που επιταχύνει τη μεταφορά φορτίου και βελτιώνει την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα σε ουδέτερο περιβάλλον. Αυτή η στρατηγική δείχνει πώς μικρές ατομικές τροποποιήσεις μπορούν να αποδώσουν αποτελεσματική διάσπαση νερού (L Yan, B Zhang, J Zhu, Y Li, P Tsiakaras, PK Shen, Electronic modulation of cobalt phosphide nanosheet arrays via copper doping for highly efficient neutral-pH overall water splitting, Applied Catalysis B: Environmental 265, 118555, 2020).

[3]

Η εισαγωγή βορίου σε κράματα RhFe οδηγεί σε ομοιόμορφη διασπορά σωματιδίων και τροποποιημένες ηλεκτρονικές δομές, με αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση της κινητικής της παραγωγής υδρογόνου. Η μέθοδος one-pot προσφέρει μια επεκτάσιμη οδό για τον σχεδιασμό αποδοτικών και σταθερών ηλεκτροκαταλυτών (L Zhang, J Lu, S Yin, L Luo, S Jing, A Brouzgou, J Chen, PK Shen, P Tsiakaras, One-pot synthesized boron-doped RhFe alloy with enhanced catalytic performance for hydrogen evolution reaction, Applied Catalysis B: Environmental 230, 58-64, 2018).

[4]

Η αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό πάνω σε Pd/γ-Al₂O₃ εμφανίζει υψηλή παραγωγικότητα υδρογόνου, αν και η σταθερότητα του καταλύτη περιορίζεται από την εναπόθεση άνθρακα. Οι μηχανιστικές μελέτες δείχνουν ότι οι διαδρομές αντίδρασης εξαρτώνται έντονα από τη θερμοκρασία και τη σύσταση τροφοδοσίας (MA Goula, SK Kontou, PE Tsiakaras, Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al₂O₃ catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 49 (2), 135-144, 2004).

[5]

Τα υλικά άνθρακα ντοπαρισμένα με άζωτο διαθέτουν άφθονα ενεργά κέντρα και τροποποιημένες ηλεκτρονικές δομές, μειώνοντας σημαντικά τις υπερτάσεις στην παραγωγή υδρογόνου. Υπολογιστικές και ηλεκτροχημικές μελέτες επιβεβαιώνουν ότι τα είδη πυριδινικού αζώτου διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην προώθηση της κινητικής (G Long, K Wan, M Liu, Z Liang, J Piao, P Tsiakaras, Active sites and mechanism on nitrogen-doped carbon catalyst for hydrogen evolution reaction, Journal of Catalysis 348, 151-159, 2017).

[6]

Οι νανοφύλλες φωσφιδίου Ni–Co που αναπτύσσονται άμεσα σε αφρό νικελίου παρουσιάζουν εντυπωσιακή καταλυτική δραστηριότητα λόγω συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων και βελτιωμένης μεταφοράς φορτίου. Η διαμόρφωση χωρίς συνδετικό συμβάλλει στη μηχανική

σταθερότητα κατά τη διάρκεια μακροχρόνιας ηλεκτρόλυσης (C Yu, F Xu, L Luo, HS Abbo, SJJ Titinchi, PK Shen, P Tsiakaras, S Yin, Bimetallic Ni–Co phosphide nanosheets self-supported on nickel foam as high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 317, 191-198, 2019).

[7]

Μια χαραγμένη δομή αφρού χαλκού επικαλυμμένη με ετεροεπαφές $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα στην παραγωγή υδρογόνου χάρη στην ανακατανομή φορτίων στη διεπιφάνεια. Η αρχιτεκτονική εξασφαλίζει ανθεκτικότητα και αποτελεσματική αξιοποίηση των ενεργών κέντρων (B Long, H Yang, M Li, MS Balogun, W Mai, G Ouyang, Y Tong, Panagiotis Tsiakaras, Shuqin Song, Interface charges redistribution enhanced monolithic etched copper foam-based Cu_2O layer/ TiO_2 nanodots heterojunction with high hydrogen evolution electrocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 243, 365-372, 2019).

[8]

Τα κράματα RhNi που έχουν ντοπαρισθεί με θείο και εμφανίζουν μορφολογία τύπου “σκουληκιού” προσφέρουν αυξημένη ενεργή επιφάνεια και βελτιστοποιημένες ενέργειες προσρόφησης υδρογόνου. Αυτά τα χαρακτηριστικά οδηγούν σε εξαιρετική απόδοση και σταθερότητα στην ηλεκτροκατάλυση υδρογόνου (J Lu, Z Tang, L Luo, S Yin, PK Shen, P Tsiakaras, Worm-like S-doped RhNi alloys as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 255, 117737, 2019).

[9]

Ενθυλακωμένο νικέλιο σε νανοσωλήνες άνθρακα ντοπαρισμένους με φώσφορο σχηματίζουν δομές τύπου “άνθους”, που εκθέτουν περισσότερα ενεργά κέντρα και διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Η αρχιτεκτονική αυτή βελτιώνει την αποδοτικότητα παραγωγής υδρογόνου και διατηρεί υψηλή ανθεκτικότητα (S Jing, D Wang, S Yin, J Lu, PK Shen, P Tsiakaras, P-doped CNTs encapsulated nickel hybrids with flower-like structure as efficient catalysts for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 298, 142-149, 2019).

[10]

Μικροανθοειδείς δομές Ni_2P ντοπαρισμένες με μαγγάνιο, υποστηριζόμενα σε αφρό νικελίου, εμφανίζουν εξαιρετική απόδοση στην ολική διάσπαση νερού. Ο δότης μαγγανίου ρυθμίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες και βελτιστοποιεί τα ενεργά κέντρα, οδηγώντας σε βελτιωμένη δραστηριότητα και σταθερότητα (P Xu, L Qiu, L Wei, Y Liu, D Yuan, Y Wang, P Tsiakaras, Efficient overall water splitting over Mn doped Ni_2P microflowers grown on nickel foam, *Catalysis Today* 355, 815-821, 2020).

[11]

Οι νανοφύλλες CoNi οξυϋδροξειδίου που εναποτίθενται με ηλεκτρόλυση σε φύλλα τιτανίου παρουσιάζουν υψηλή διλειτουργική καταλυτική δραστηριότητα, λόγω συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων μετάλλων και ευνοϊκών ιδιοτήτων επιφάνειας. Η μέθοδος αυτή αποτελεί απλή και αποτελεσματική οδό για μαζική παρασκευή καταλυτών (C Yu, J Lu, L Luo, F Xu, PK Shen, P Tsiakaras, S Yin, Bifunctional catalysts for overall water splitting: CoNi oxyhydroxide nanosheets electrodeposited on titanium sheets, *Electrochimica Acta* 301, 449-457, 2019).

[12]

Το τριαδικό Mo_2NiB_2 παρουσιάζει εξαιρετική απόδοση τόσο για την αντίδραση παραγωγής όσο και για την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου, ξεπερνώντας πολλούς σύγχρονους καταλύτες. Η ηλεκτρονική του διαμόρφωση και το σταθερό πλέγμα βοριδίου ενισχύουν τη

μεταφορά φορτίου και εξασφαλίζουν μακροχρόνια λειτουργία σε απαιτητικές συνθήκες (A Saad, Y Gao, KA Owusu, W Liu, Y Wu, A Ramiere, H Guo, P Tsiakaras, Ternary Mo₂NiB₂ as a Superior Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting, Small 18 (6), 2104303, 2022).

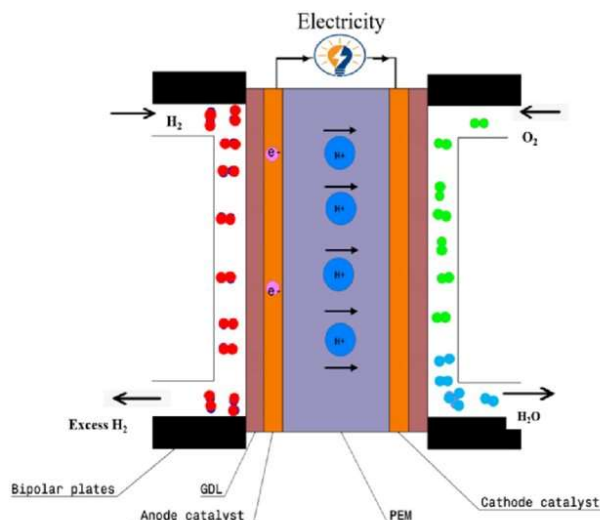
2.4 Κυψέλες Καυσίμου

2.4.1 Γενικά

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικοί μετατροπείς που μετατρέπουν την χημική ενέργεια ενός καυσίμου και οξειδωτικού απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και προϊόντα αντίδρασης χωρίς στάδιο καύσης. Η βασική φυσική είναι ίδια για όλους τους τύπους: τα φορτισμένα σωματίδια κινούνται μέσω ενός ιοντοαγώγιμου ηλεκτρολύτη, ενώ τα ηλεκτρόνια διαρρέουν εξωτερικά κυκλώματα για να παραχθεί έργο. Αυτή η άμεση μετατροπή εξηγεί την υψηλή θεωρητική απόδοση και τις χαμηλές εκπομπές ρύπων σε σχέση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης, οι οποίες περιορίζονται από το όριο Carnot και παράγουν έργο μόνο μετά τη δημιουργία θερμότητας (Sharaf & Orhan, 2014).

Σε ανοικτό κύκλωμα, η αναστρέψιμη τάση της κυψέλης καθορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης. Για τις κυψέλες υδρογόνου–οξυγόνου, η συνολική αντίδραση $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ δίνει ιδανικό δυναμικό ισορροπίας $\sim 1,23$ V στους 25 °C και 1 atm, υπολογισμένο μέσω της εξίσωσης Nernst με τις δραστηρότητες των αντιδραστηρίων και προϊόντων. Η αύξηση της θερμοκρασίας και οι μη τυπικές μερικές πιέσεις μεταβάλλουν το δυναμικό μέσω λογαριθμικών όρων συγκέντρωσης. Στην πράξη, οι κυψέλες δεν φθάνουν το ιδανικό δυναμικό λόγω κινητικών φραγμών στα ηλεκτρόδια, αντιστάσεων στη μεμβράνη/ηλεκτρολύτη και στους αγωγούς, καθώς και περιορισμών μεταφοράς μάζας, που μειώνουν το αναστρέψιμο δυναμικό και διαμορφώνουν την χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης (Srinivasan, 1991).

Στις χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs), ο ηλεκτρολύτης είναι ένας ενυδατωμένος πολυμερής που άγει πρωτόνια, έτσι το H^+ είναι το κινητό ιόν ενώ το O_2 ανάγεται στην κάθοδο. Η διάταξη μεμβράνης–ηλεκτροδίων (MEA) είναι ένα πολυστρωματικό σύστημα: στρώματα διάχυσης αερίων (GDLs) και μικροπορώδη στρώματα στηρίζουν πορώδη καταλυτικά στρώματα και στις δύο πλευρές, με μια λεπτή πρωτοαγώγιμη μεμβράνη ανάμεσα τους. Στην άνοδο, η αντίδραση $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ λαμβάνει χώρα σε καταλύτες Pt, τα πρωτόνια μετακινούνται μέσω της μεμβράνης και τα ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Στην κάθοδο, η αναγωγή του οξυγόνου συνδυάζει O_2 , πρωτόνια και ηλεκτρόνια για να σχηματίσει νερό (και θερμότητα), συνήθως μέσα σε νανοδομημένα δίκτυα καταλύτη–ιονομερούς. Η διαχείριση του νερού είναι κρίσιμη: υπερβολική ξήρανση ραγίζει τη μεμβράνη, ενώ υπερβολικό νερό πλημμυρίζει τους πόρους και περιορίζει την πρόσβαση του οξυγόνου, υποβαθμίζοντας έτσι την απόδοση (Daud, Fartaj, & Kleijn, 2017).



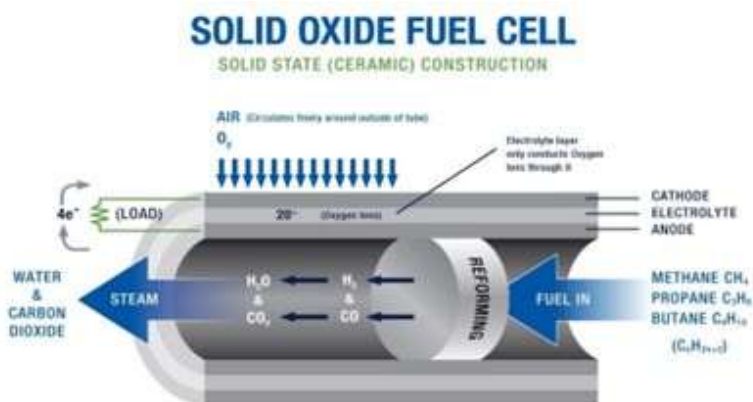
Διάγραμμα 9 Βασικά στοιχεία και αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου PEM (Proton-exchange membrane fuel cell) (Jayakumar, 2019)

Η μικροδομή της MEA καθορίζει τη συζευγμένη μεταφορά και αντίδραση. Η πορώδης δομή, η καμπυλότητα και η υδροφοβικότητα των GDL/MPL ρυθμίζουν την παροχή αντιδρώντων και την απομάκρυνση του υγρού νερού, η περιεκτικότητα του ιονομερούς στο καταλυτικό στρώμα της καθόδου εξισορροπεί τα ηλεκτρονικά/ιοντικά μονοπάτια και τη διαπερατότητα του οξυγόνου έναντι της αγωγιμότητας πρωτονίων. Οι λεπτές, μηχανικά ανθεκτικές μεμβράνες μειώνουν τις ωμικές απώλειες ενώ αντιστέκονται σε χημική και μηχανική υποβάθμιση. Επειδή η κινητική της αναγωγής οξυγόνου είναι αργή σε όξινα μέσα, οι απώλειες ενεργοποίησης της καθόδου κυριαρχούν στην απόδοση PEMFC σε μέσες πυκνότητες ρεύματος, αυτό μετριάζεται με εξαιρετικά διασκορπισμένους καταλύτες Pt και ειδικά σχεδιασμένες δομές ιονομερούς-άνθρακα που αυξάνουν την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια και μειώνουν την αντίσταση μεταφοράς οξυγόνου (Xing et al., 2023; Qasem et al., 2024).

Η διαχείριση νερού και θερμότητας είναι κρίσιμη για τη λειτουργία των PEMFC. Η ύγρανση ελέγχει την αγωγιμότητα της μεμβράνης, η αυξημένη θερμοκρασία βελτιώνει την κινητική των ηλεκτροδίων αλλά αλλάζει τη συμπεριφορά φάσης του νερού και μπορεί να εντείνει την αφυδάτωση σε χαμηλή υγρασία εισόδου. Ο σχεδιασμός των καναλιών ροής καθορίζει την πτώση πίεσης, την κατανομή αντιδρώντων και την απομάκρυνση νερού. Στρατηγικές ελέγχου συντονίζουν αέρα, υδρογόνο, ψυκτικό και εξαερισμό ώστε να διατηρείται το στοιβαγμένο σύστημα σε ασφαλή θερμικά και υδατικά όρια υπό δυναμικά φορτία (Sharaf & Orhan, 2014).

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) βρίσκονται στο άλλο άκρο του φάσματος λειτουργίας. Οι κεραμικοί ηλεκτρολύτες τους (π.χ. ζirkονία σταθεροποιημένη με ύτριο ή σερία με πρόσμιξη) άγουν O^{2-} σε 600–1000 °C, έτσι τα ιόντα οξυγόνου μεταναστεύουν από την κάθοδο προς την άνοδο όπου οξειδώνουν το καύσιμο. Οι υψηλές θερμοκρασίες μειώνουν τις απώλειες ενεργοποίησης και επιτρέπουν εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων στην άνοδο Ni, αυξάνοντας την ευελιξία καυσίμου, αλλά αυξάνουν τις απαιτήσεις υλικών και θερμικής διαχείρισης. Οι βασικές αντιδράσεις με καύσιμο H_2 είναι: κάθοδος: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ ηλεκτρολύτης: $O^{2-} \rightarrow$ άνοδο· άνοδος: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$. Το πάχος του ηλεκτρολύτη, η μικροδομή του ηλεκτροδίου και οι βαθμίδες μερικής πίεσης οξυγόνου ελέγχουν τις ωμικές και διαχυτικές

απώλειες, ενώ ασυμφωνίες θερμικής διαστολής και δηλητηρίαση καθόδων από χρώμιο των διασυνδέσεων μειώνουν την ανθεκτικότητα (Mehran, Song, & Shen, 2023).



Διάγραμμα 10 Στερεοξειδική Κυψέλη Καυσίμου (<https://spsources.com/a-comprehensive-comparison-of-planar-and-tubular-solid-oxide-fuel-cells/>)

Τα ηλεκτρόδια SOFC σχεδιάζονται ώστε να μεγιστοποιούν το μήκος των τριπλών ζωνών επαφής (TPB) όπου συναντώνται ηλεκτρόνια, ιόντα οξειδίου και αέριο. Στην κάθοδο, τα μικτά αγώγιμα περοβοσκίτικα υλικά (π.χ. LSCF) επεκτείνουν τις ζώνες αντίδρασης πέραν των καθαρά ηλεκτρονικών αγωγών, στην άνοδο, τα κερμέτα όπως Ni-YSZ προσφέρουν αγώγιμη διαδρομή και καταλυτική δραστηριότητα για οξείδωση H_2 και αναμόρφωση υδρογονανθράκων. Επειδή τα ιόντα οξυγόνου και όχι τα πρωτόνια είναι οι φορείς φορτίου, το νερό σχηματίζεται στην άνοδο στις SOFC με καύσιμο υδρογόνο (αντίθετα με τις PEMFC), γεγονός που επηρεάζει τη διαχείριση θερμότητας/νερού και τον κίνδυνο εναπόθεσης άνθρακα. Οι παραλλαγές χαμηλότερης θερμοκρασίας (400–700 °C) συμβιβάζουν την κινητική με ταχύτερη εκκίνηση και χαμηλότερο κόστος συστήματος, λεπτοί ηλεκτρολύτες και προηγμένες καθόδους αναπτύσσονται για μείωση των ωμικών/ενεργοποιητικών απωλειών σε αυτά τα εύρη (Yousaf & et al., 2024).

Σε όλους τους τύπους κυψελών, η καμπύλη τάσης-ρεύματος εμφανίζει τρεις περιοχές. Σε χαμηλή πυκνότητα ρεύματος, κυριαρχεί η πόλωση ενεργοποίησης: εκθετικές (τύπου Tafel) απώλειες από την κινητική της μεταφοράς φορτίου, ιδιαίτερα την πολυηλεκτρονιακή αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο των PEMFC. Στη μεσαία περιοχή, η τάση μειώνεται γραμμικά με το ρεύμα λόγω της ιοντικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη (και της ηλεκτρονικής αντίστασης των συλλεκτών ρεύματος). Σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος, οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας μειώνουν την τάση καθώς τα αντιδρώντα δυσκολεύονται να φθάσουν στις ενεργές θέσεις και τα προϊόντα συσσωρεύονται, η μεταφορά οξυγόνου μέσω των ιονομερών και σε πλημμυρισμένους πόρους γίνεται καθοριστικός παράγοντας, ενώ στις SOFCs, η διάχυση σε πορώδη ηλεκτρόδια και κανάλια αερίων αποκτά σημασία. Ο μετριασμός βασίζεται στη θερμοκρασία, την πίεση, την κατανομή/διασπορά καταλύτη, τον σχεδιασμό ηλεκτροδίων/καναλιών και την ύγρανση (Sharaf & Orhan, 2014).

Η αρχή λειτουργίας συνδυάζει θερμοδυναμική και μεταφορά για να καθορίσει την απόδοση. Η ακαθάριστη ηλεκτρική απόδοση είναι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς προς τη χημική ισχύ εισόδου· σε σταθερή κατανάλωση καυσίμου, υψηλότερη μέση τάση κυψέλης σημαίνει μεγαλύτερη απόδοση. Επειδή οι απώλειες ενεργοποίησης και μεταφοράς αυξάνονται με την πυκνότητα ρεύματος, στοιβάδες που λειτουργούν σε χαμηλότερο ρεύμα (περισσότερα στοιχεία σε

σειρά για την ίδια ισχύ) έχουν υψηλότερη απόδοση αλλά μεγαλύτερο κόστος. Η συμπαραγωγή στις SOFC εκμεταλλεύεται τα θερμά καυσάγια για συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού· οι PEMFC, με χαμηλής ποιότητας θερμότητα και γρήγορη δυναμική, είναι κατάλληλες για κινητικότητα και διανεμημένες εφαρμογές. Τα βοηθητικά συστήματα – συμπιεστές, αντλίες, αναμορφωτές – καταναλώνουν παρασιτική ισχύ και πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στις αξιολογήσεις καθαρής απόδοσης (Fan & et al., 2021).

Οι παράγοντες υλικών και αντοχής προκύπτουν άμεσα από την αρχή λειτουργίας. Στις PEMFC, το όξινο, οξειδωτικό, υγρό και δυναμικά μεταβαλλόμενο περιβάλλον επιτίθεται σε ιονομερή, η διάλυση και επαναπόθεση Pt, η διάβρωση άνθρακα, και η χημική/μηχανική υποβάθμιση της μεμβράνης μειώνουν την τάση με τον χρόνο. Μέτρα αντιμετώπισης περιλαμβάνουν καταλύτες κραμάτων, ανθεκτικές υποστηρίξεις, ενισχυμένες μεμβράνες και έλεγχο νερού/θερμοκρασίας για αποφυγή κύκλων ξηρότητας–πλημμύρας. Στις SOFC, οι υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν σε σύντηξη, διάχυση και κύκλους αναγωγής/οξείδωσης του Ni, πτητικά χρώμια από τις μεταλλικές διασυνδέσεις δηλητηριάζουν τις καθόδους, ενώ θερμικές βαθμίδες προκαλούν μηχανικές τάσεις. Η τροποποίηση σύνθεσης (π.χ. στρώματα φραγμού, εναλλακτικές κάθοδοι) και οι βελτιστοποιημένες μικροδομές είναι καθοριστικής σημασίας (Xu & et al., 2022).

Η σύγκριση των αρχών λειτουργίας δείχνει πώς η ταυτότητα του κινητού ιόντος καθορίζει πού σχηματίζονται τα προϊόντα, κάτι που με τη σειρά του ορίζει τα μονοπάτια θερμότητας/νερού και τις απαιτήσεις του συστήματος. Στις PEMFC, τα πρωτόνια κινούνται προς την κάθοδο, έτσι το νερό σχηματίζεται (και απελευθερώνεται θερμότητα) εκεί, η υπερχειλίση της καθόδου είναι μόνιμη πρόκληση και το οξυγόνο πρέπει να διαχέεται μέσα από υγρό νερό και λεπτά ιονομερή φιλμ. Στις SOFC, τα ιόντα οξυγόνου κινούνται προς την άνοδο, το νερό σχηματίζεται εκεί και η θερμότητα και ο ατμός μπορούν να ενσωματωθούν στην εσωτερική αναμόρφωση, ωστόσο, η διαχείριση άνθρακα και η ανοχή στο θείο είναι κρίσιμες για καύσιμα υδρογονανθράκων. Η επιλογή υλικών και αρχιτεκτονικής που μεγιστοποιούν την ιοντική αγωγιμότητα και ελαχιστοποιούν τα εμπόδια ενεργοποίησης – ενώ διασφαλίζουν τη μεταφορά αντιδρώντων και προϊόντων – προκύπτει άμεσα από αυτές τις αντιθέσεις (Sharaf & Orhan, 2014).

Η βιβλιογραφία επεκτείνει αυτές τις αρχές σε νέες παραλλαγές. Οι κεραμικές SOFC με αγωγή πρωτονίων (P-SOFCs) άγουν H^+ σε αλκαλικά κεραμικά σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, μετατοπίζοντας τον σχηματισμό νερού και πιθανώς διευκολύνοντας την αναγωγή οξυγόνου στην κάθοδο· οι ηλεκτρολύτες διπλής αγωγής επιτρέπουν τη μεταφορά τόσο O^{2-} όσο και H^+ , μεταβάλλοντας τις αντιδράσεις και τα όρια απόδοσης.

Συνοψίζοντας, οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν διαχωρίζοντας τις ιοντικές και ηλεκτρονικές διαδρομές ώστε οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε χωρικά διακριτά ηλεκτρόδια να οδηγούν τη ροή ηλεκτρονίων σε εξωτερικό φορτίο. Είτε ο φορέας φορτίου είναι H^+ (PEMFC), O^{2-} (SOFC), CO_3^{2-} (MCFC), είτε OH^- (AEMFC/AFC), αυτό καθορίζει πού σχηματίζονται τα προϊόντα, ποια υλικά είναι κατάλληλα και ποιοι περιορισμοί μεταφοράς καθορίζουν την απόδοση. Η λειτουργική τάση ακολουθεί τη θερμοδυναμική μείον τις απώλειες πόλωσης από κινητική, αντιστάσεις και μεταφορά μάζας, που όλες αντιμετωπίζονται μέσω υλικών, μικροδομών και ελέγχου συστήματος. Οι μελλοντικές βελτιώσεις θα εξαρτηθούν από την επιτάχυνση της βραδείας κινητικής της καθόδου (PEMFC), τη μείωση των ωμικών απωλειών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες SOFC, και τον περιορισμό μηχανισμών υποβάθμισης που υπαγορεύονται από το περιβάλλον λειτουργίας κάθε τεχνολογίας (Sharaf & Orhan, 2014; Srinivasan, 1991).

2.4.2 Μελέτες και Εξελίξεις στις Κυψέλες Καυσίμου

[1]

Μία νέα μέθοδος σύνθεσης σε ένα στάδιο εφαρμόστηκε για τη δημιουργία κυβικών νανοσωματιδίων Pt-Pd με ασύμμετρες κοίλες επιφάνειες. Αυτές οι δομές προσφέρουν περισσότερες καταλυτικές θέσεις, βελτιώνοντας σημαντικά την απόδοση στη μείωση του οξυγόνου σε σχέση με τους συμβατικούς καταλύτες Pt. Η δομική ανάλυση επιβεβαίωσε ότι οι ομοιόμορφοι νανοκύβοι που σχηματίστηκαν σε διμεθυλοφορμαμίδιο παρουσίασαν εξαιρετική αντοχή και δραστηριότητα, αποδεικνύοντας τα πλεονεκτήματα του μορφολογικού ελέγχου. (R Wu, P Tsiakaras, PK Shen, Applied Catalysis B: Environmental 251, 49-56, 2019)

[6]

Μελέτες ενέργειας και εξέργειας⁸ πραγματοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου τροφοδοτούμενων με αιθανόλη. Η ενσωμάτωση αναμορφωτών και προθερμαντών αποδείχθηκε καθοριστική για τη μείωση της μη αναστρεψιμότητας και την αύξηση της απόδοσης. Η έρευνα έδειξε επίσης ότι η ορθολογική κατανομή των απωλειών στο σύστημα βελτίωσε τη θερμοδυναμική απόδοση, θέτοντας τις βάσεις για συστηματική βελτιστοποίηση. (SL Douvartzides, FA Coutelieris, PE Tsiakaras, Journal of Power Sources 114 (2), 203-212, 2003)

[7]

Έρευνες σε βαρίτη κερίτη με προσθήκη γαδολινίου (gadolinium-doped) έδειξαν ότι η εισαγωγή προσθέτων μετάλλων μετάβασης βελτιώνει την πυκνότητα και την αγωγιμότητα των ορίων κόκκων. Αυτές οι βελτιώσεις καθιστούν τα υλικά πιο κατάλληλα για ηλεκτρολύτες αγωγής πρωτονίων. Επιπλέον, τα πρόσθετα προάγουν τη σταθερότητα της μικροδομής κατά τη λειτουργία, ενισχύοντας τη βιωσιμότητα των ηλεκτρολυτών σε κυψέλες στερεού οξειδίου. (E Gorbova, V Maragou, D Medvedev, A Demin, P Tsiakaras, Solid State Ionics 179 (21-26), 887-890, 2008)

[8]

Η χρήση δισδιάστατων υποστρωμάτων διακοσμημένων με μεμονωμένα άτομα πολύτιμων μετάλλων προσέφερε υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα με ελάχιστη κατανάλωση μετάλλου. Το ρυθμιζόμενο ατομικό τους περιβάλλον αύξησε την αντιδραστηριότητα, ενώ η σταθερή αγκύρωση απέτρεψε τη συσσώματωση. Αυτές οι εξελίξεις καθιστούν τα 2D υλικά με προσθήκη μεμονωμένων ατόμων ελπιδοφόρα για εφαρμογές στην ενέργεια και το περιβάλλον. (D Liu, A Barbar, T Najam, MS Javed, J Shen, P Tsiakaras, X Cai, Applied Catalysis B: Environmental 297, 120389, 2021)

[9]

Η δηλητηρίαση από μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί σημαντική πρόκληση για τους καταλύτες Pt στις κυψέλες καυσίμου PEM (Proton-exchange Membrane) με υδρογόνο. Διερευνήθηκαν στρατηγικές κραμάτωσης και τροποποίησης επιφάνειας για τον περιορισμό της προσρόφησης CO και την αποκατάσταση της απόδοσης. Η μελέτη ανέλυσε τους μηχανισμούς ανοχής στο CO και τις πρόσφατες εξελίξεις σε ανθεκτικούς καταλύτες Pt. (C Molochas, P Tsiakaras, Catalysts 11 (9), 1127, 2021)

[10]

⁸ Η μέγιστη ποσότητα χρήσιμης εργασίας που μπορεί να παραχθεί από ένα σύστημα ή μια μορφή ενέργειας, όταν αυτό έρχεται σε ισορροπία με το περιβάλλον.

Η έρευνα σε ηλεκτρολύτες $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_3-\delta$ έδειξε ότι η αντικατάσταση του Y με Yb ενίσχυσε την αγωγιμότητα πρωτονίων και τη σταθερότητα. Αυτή η τροποποίηση μείωσε την αντίσταση των ορίων κόκκων, δείχνοντας πως η προσεκτική στρατηγική προσθήκης (doping strategy) μπορεί να βελτιώσει την απόδοση ηλεκτρολυτών σε πραγματικές εφαρμογές. (J Lyagaeva, G Vdovin, L Hakimova, D Medvedev, A Demin, P Tsiakaras, *Electrochimica Acta* 251, 554-561, 2017) [11]

Ένα βιομιμητικό σύστημα ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη προτάθηκε για να αναπαράγει την ενζυμική δέσμευση αζώτου σε ήπιες συνθήκες, επιτρέποντας την παραγωγή αμμωνίας σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία. Τα πειράματα έδειξαν ότι η διαμόρφωση διευκόλυνε τη μεταφορά ηλεκτρονίων και πρωτονίων, μειώνοντας τα ενεργειακά εμπόδια και προωθώντας τη βιώσιμη ηλεκτροκαταλυτική σύνθεση αμμωνίας. (Y Liu, B Huang, X Chen, Z Tian, X Zhang, P Tsiakaras, PK Shen, *Applied Catalysis B: Environmental* 271, 118919, 2020) [12]

Οι μελέτες σε καταλύτες λευκόχρυσου έδειξαν ότι η δραστηριότητα μπορεί να ενισχυθεί αναστρέψιμα μέσω μη-φαραδικής ηλεκτροχημικής τροποποίησης. Η εφαρμογή δυναμικού μεταβάλλει τις ιδιότητες της επιφάνειας και αυξάνει τους ρυθμούς αντίδρασης χωρίς απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων. Αυτό το «φαινόμενο NEMCA»⁹ άνοιξε νέους δρόμους για τον ηλεκτροχημικό έλεγχο της ετερογενούς κατάλυσης. (CG Vayenas, S Bebelis, IV Yentekakis, P Tsiakaras, H Karasali, *Platinum Metals Review* 34 (3), 122, 1990).

2.4.3 Μελέτες σε Κυψέλες Καυσίμου με τροφοδοσία άλλων Καυσίμων εκτός Υδρογόνου

[1]

Νέα σύνθετα υλικά μεσοπορώδους άνθρακα/καρβιδίου του βολφραμίου παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του «soft-template», παρέχοντας μεγάλη ειδική επιφάνεια και σταθερές νανοδομές. Όταν επικαλύφθηκαν με πλατίνα, οι καταλύτες αυτοί έδειξαν σημαντικά υψηλότερη απόδοση στην ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης σε σύγκριση με τα συμβατικά PtRu/C, λόγω συνεργιστικών επιδράσεων και βελτιωμένης μεταφοράς μάζας σε πορώδη ηλεκτρόδια (Y Wang, C He, A Brouzgou, Y Liang, R Fu, D Wu, P Tsiakaras, S Song, A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation, *Journal of power sources* 200, 8-13, 2012).

[2]

Σε αλκαλικά μέσα, οι άνοδοι PdSn και Pd₃Sn₂ υποστηριζόμενες σε άνθρακα παρουσίασαν υψηλή δραστηριότητα και αντοχή για την ηλεκτροοξείδωση γλυκόζης. Η προσεγμένη επιφανειακή σύσταση ενίσχυσε τις καταλυτικές διεργασίες, καθιστώντας αυτά τα διμεταλλικά υλικά ανταγωνιστικές ανόδους για κυψέλες καυσίμου γλυκόζης σε σχέση με τα μονομεταλλικά συστήματα (A Brouzgou, S Song, P Tsiakaras, Carbon-supported PdSn and Pd₃Sn₂ anodes for glucose electrooxidation in alkaline media, *Applied Catalysis B: Environmental* 158, 209-216, 2014).

[3]

⁹ Το φαινόμενο NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) περιγράφει την ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενέργειας μέσω της εφαρμογής μικρών ηλεκτρικών ρευμάτων ή δυναμικών σε έναν καταλύτη. Αυτό οδηγεί σε μια αντιστρεπτή μεταβολή της απόδοσης και της επιλεκτικότητας της καταλυτικής αντίδρασης, χωρίς να συνδέεται με μεταφορές μάζας ή ηλεκτρονίων όπως στις κλασικές φαρανταϊκές αντιδράσεις.

Επιπλέον μελέτες σε σύνθετα μεσοπορώδους καρβιδίου βολφραμίου/άνθρακα έδειξαν ότι η ενσωμάτωση πλατίνας βελτίωσε τόσο τη δραστικότητα όσο και τη σταθερότητα κατά την ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης. Το ιεραρχικά πορώδες πλαίσιο υποστήριξε ομοιόμορφη κατανομή Pt και διευκόλυνε τη μεταφορά ηλεκτρονίων, παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής του καταλύτη (K Wang, Y Wang, Z Liang, Y Liang, D Wu, S Song, P Tsiakaras, Ordered mesoporous tungsten carbide/carbon composites promoted Pt catalyst with high activity and stability for methanol electrooxidation, *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 518-525, 2014).

[4]

Μελέτες σε άμεσες κυψέλες καυσίμου αιθανόλης έχουν δείξει ότι η παρουσία παρασιτικών ρευμάτων οδηγεί σε αισθητή μείωση της απόδοσης και της ενεργειακής αποτελεσματικότητας. Μέσα από υπολογιστικές προσομοιώσεις και πειραματικές δοκιμές διαπιστώθηκε ότι τα ρεύματα αυτά ευνοούν τη διείσδυση του καυσίμου και αποσταθεροποιούν τη λειτουργία του συστήματος, γεγονός που καταδεικνύει την αναγκαιότητα ανάπτυξης πιο αποδοτικών ηλεκτροδίων για την ελαχιστοποίηση των απωλειών (GM Andreadis, AKM Podias, PE Tsiakaras, The effect of the parasitic current on the direct ethanol PEM fuel cell operation, *Journal of Power Sources* 181 (2), 214-227, 2008).

[5]

Η συμπληρωματική μοντελοποίηση των ανοδίων άμεσης κυψέλης καυσίμου αιθανόλης παρείχε προβλεπτικές γνώσεις για τη συμπεριφορά της ηλεκτροχημικής διεργασίας, υπογραμμίζοντας κρίσιμες παραμέτρους που διέπουν την οξείδωση της αιθανόλης. Το μοντέλο εξήγησε τους περιορισμούς απόδοσης και καθοδήγησε στρατηγικές σχεδιασμού για βελτίωση της αποδοτικότητας και αξιοπιστίας (G Andreadis, S Song, P Tsiakaras, Direct ethanol fuel cell anode simulation model, *Journal of Power Sources* 157 (2), 657-665, 2006).

[6]

Ο αζωτούχος ιεραρχικά μεσοπορώδης άνθρακας, που προέρχεται από μεταλλο-οργανικά πλαίσια, έδειξε εντυπωσιακή δραστικότητα για την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου. Η υψηλή πορωσιμότητα, αγωγιμότητα και η ομοιόμορφη κατανομή θέσεων αζώτου συνέβαλαν στην εξαιρετική καταλυτική απόδοση, συγκρίσιμη με καταλύτες πολύτιμων μετάλλων (A Tan, Y Wang, Z Fu, P Tsiakaras, Z Liang, Highly effective oxygen reduction reaction electrocatalysis: Nitrogen-doped hierarchically mesoporous carbon derived from interpenetrated nonporous metal-organic frameworks, *Applied Catalysis B: Environmental* 218, 260-266, 2017).

[7]

Η έρευνα στο περοβσκίτη $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ αποκάλυψε ισχυρή καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα για την ενεργοποίηση του μεθανίου. Το υλικό αυτό προώθησε την μερική οξείδωση και την ηλεκτροχημική μετατροπή, αποδεικνύοντας τις δυνατότητες των οξειδίων περοβσκίτη στις τεχνολογίες κυψελών καυσίμου (P Tsiakaras, C Athanasiou, G Marnellos, M Stoukides, JE ten Elshof, HJM Bouwmeester, Methane activation on a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite: Catalytic and electrocatalytic results, *Applied catalysis A: General* 169 (2), 249-261, 1998).

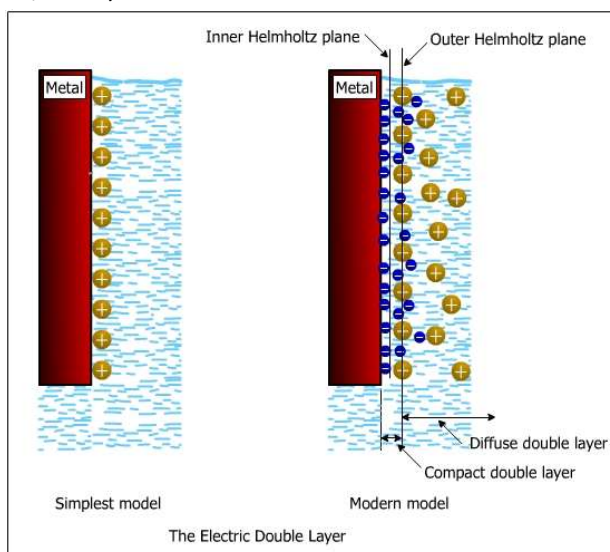
[8]

Παλαιότερες μελέτες επιβεβαίωσαν ότι η οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου μπορεί να επιτευχθεί σε ηλεκτρόδια καταλύτη αργύρου υποστηριζόμενα σε σταθεροποιημένη ζirkονία. Τα συστήματα αυτά διευκόλυναν την ενεργοποίηση των υδρογονανθράκων και τον επιλεκτικό

σχηματισμό δεσμών C–C, προσφέροντας μηχανιστικές γνώσεις για τις καταλυτικές διεργασίες στα ηλεκτρόδια (P Tsiakaras, CG Vayenas, Oxidative coupling of CH₄ on Ag catalyst-electrodes deposited on ZrO₂ (8 mol% Y₂O₃), Journal of Catalysis 144 (1), 333-347, 1993).

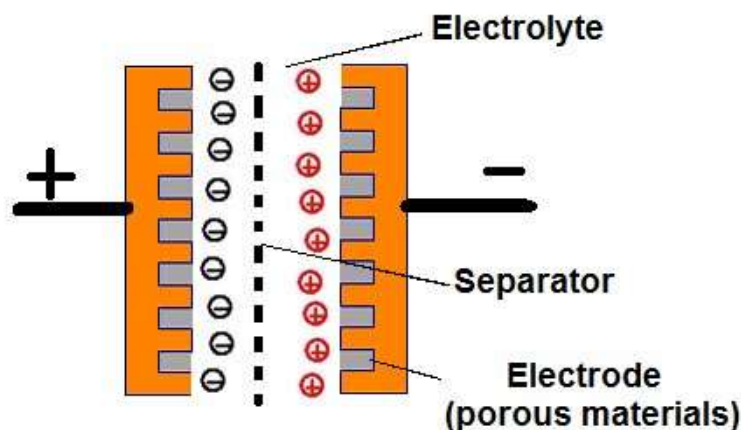
2.5 Υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές — ηλεκτροχημικοί πυκνωτές που βρίσκονται ανάμεσα στους διηλεκτρικούς πυκνωτές και τις μπαταρίες — αποθηκεύουν ενέργεια είτε μέσω ηλεκτροστατικής προσρόφησης ιόντων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη είτε μέσω ταχέων, επιφανειακά περιορισμένων φαρανταϊκών αντιδράσεων. Το πλεονέκτημά τους είναι ο συνδυασμός υψηλής πυκνότητας ισχύος, εξαιρετικής διάρκειας κύκλου ζωής και ασφάλειας λειτουργίας, με τη διαρκή πρόκληση της αύξησης της ενεργειακής πυκνότητας χωρίς να θυσιάζεται η ικανότητα ρυθμού ή η σταθερότητα (Zhai & et. al, 2022).



Διάγραμμα 11 Σχηματική Απεικόνιση του Διπλού Ηλεκτρικού Πλέγματος με τα δύο στρώματα Helmholtz (Συμπαγές ή Διάχυτο) (<https://faculty.kfupm.edu.sa/me/hussaini/corrosion%20engineering/02.05.04.htm>)

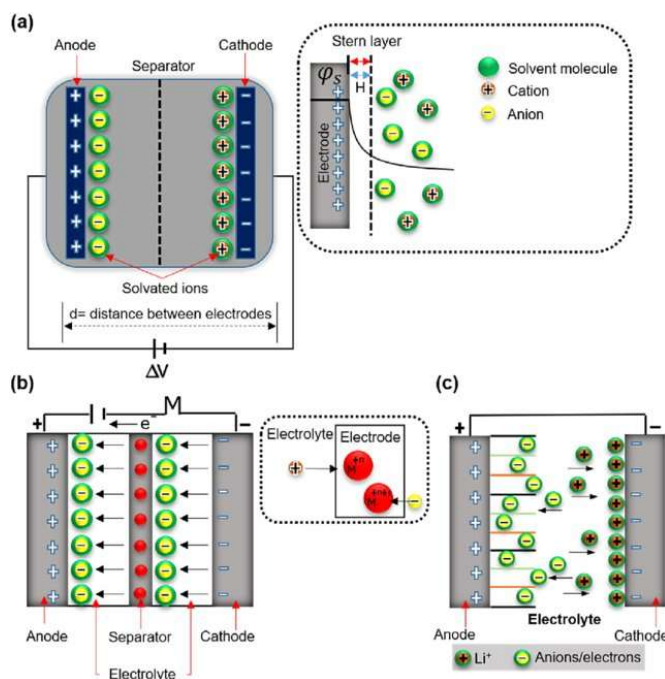
Σε έναν υπερπυκνωτή διπλού ηλεκτρικού στρώματος (EDLC), η εφαρμογή δυναμικού προκαλεί τη συγκέντρωση αντιιόντων κοντά σε κάθε πορώδες ανθρακικό ηλεκτρόδιο, ενώ τα ομόσημα ιόντα απωθούνται, σχηματίζοντας το συμπαγές στρώμα Helmholtz και το διάχυτο στρώμα, τα οποία μαζί αποτελούν το διπλό ηλεκτρικό στρώμα. Η διεπιφανειακή χωρητικότητα αντικατοπτρίζει τόσο την εσωτερική δομή του διπλού στρώματος (συχνά περιγράφεται από τα μοντέλα Helmholtz–Gouy–Chapman–Stern) όσο και το πόσο εύκολα τα ενυδατωμένα ιόντα αποκτούν πρόσβαση σε πόρους υπο-νανομετρικής κλίμακας· συνεπώς, η επιφάνεια, η κατανομή μεγέθους πόρων και η αποενυδάτωση των ιόντων είναι (Sharma & Chand, 2023; Zhai & et. al, 2022).



Διάγραμμα 12 Σχηματική απεικόνιση υπερπυκνωτή διπλού ηλεκτρικού στρώματος (EDLC) (Chumphongphan, 2019)

Οι ψευδοπυκνωτές αποθηκεύουν φορτίο μέσω ταχέων αντιδράσεων αναγωγής-οξειδωσης στην επιφάνεια ή κοντά στην επιφάνεια, οι οποίες είναι αναστρέψιμες και ιδιαίτερα χωρητικές, παράγουν χαρακτηριστικά βολταμμετρίας που μπορεί να κυμαίνονται από ευρείες κορυφές έως σχεδόν ορθογώνια πλαίσια, ανάλογα με την κινητική και την κατανομή δυναμικού. Κλασικά παραδείγματα περιλαμβάνουν RuO_2 , xH_2O , MnO_2 και οξείδια/υδροξείδια Ni/Co , καθώς και αγώγιμα πολυμερή όπως η πολυανιλίνη και το πολυπυρρόλιο. Σε αντίθεση με τις μπαταρίες, όπου κυριαρχούν οι αντιδράσεις μετατροπής ή ενδοδιάχυσης (οι οποίες περιορίζονται από τη διάχυση και συχνά περιλαμβάνουν μεταβάσεις φάσης), η ψευδοχωρητικότητα είναι κυρίως επιφανειακά περιορισμένη, επιτρέποντας υψηλούς ρυθμούς αλλά συχνά εις βάρος της σταθερότητας κύκλων εάν εμφανίζεται κάποιος παράγοντας υψηλής ογκομετρικής καταπόνησης (Park & Roh, 2023).

Επειδή η ενεργειακή πυκνότητα ενός πυκνωτή κλιμακώνεται με το τετράγωνο της τάσης $E = \frac{1}{2} CV^2$ η επιλογή ηλεκτρολύτη και το αντίστοιχο σταθερό παράθυρο δυναμικού κυριαρχούν στο σχεδιασμό συσκευών. Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες προσφέρουν χαμηλό κόστος, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και ασφάλεια, αλλά περιορίζονται περίπου στο ~ 1 V σε ουδέτερα μέσα εκτός αν χρησιμοποιηθούν στρατηγικές pH ή «water-in-salt». Τα οργανικά (π.χ. ακτονιτρίλιο ή προπυλενοκαρβονικό με άλατα τετρααλκυλαμμωνίου) επιτρέπουν $\sim 2.7\text{--}3.0$ V με χαμηλότερη αγωγιμότητα, τα λεγόμενα «ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου» μπορούν να ξεπεράσουν τα 3 V και να ανοίξουν παράθυρα χαμηλών θερμοκρασιών, χρήσιμα για ισχύ σε υπο-περιβαλλοντικές συνθήκες (Lin & et. al, 2018). Το αποτέλεσμα είναι οι υδατικές λύσεις να υπερέχουν σε ισχύ και απλότητα, ενώ τα οργανικά/ιοντικά κύτταρα αυξάνουν την ενεργειακή πυκνότητα μέσω υψηλότερης τάσης V αλλά να απαιτούν προσεκτικό καθαρισμό, διαβροχή ηλεκτροδίων και έλεγχο ESR (Tsai & et. al, 2013; Lin & et. al, 2018).



Διάγραμμα 13 Σχηματικό Διάγραμμα αντιπαράβολής των μηχανισμών α) EDLC, β) ψευδοχωρητικότητας και γ) υβριδικής λειτουργίας σε ένα ενιαίο διάγραμμα (Bokhari & et. al, 2020)

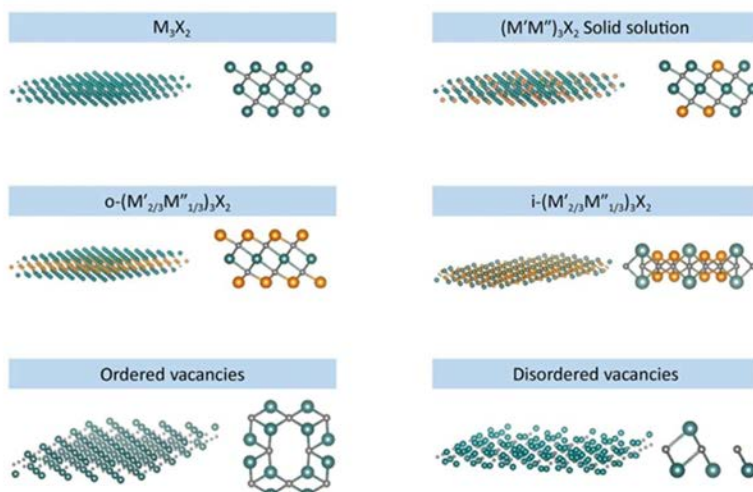
Ο άνθρακας παραμένει το βασικό υλικό για τα ηλεκτρόδια EDLC λόγω της χημικής του σταθερότητας, της ρυθμιζόμενης πορώδους δομής και του χαμηλού κόστους. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες παρέχουν μεγάλες επιφάνειες με μικρο-/μεσοπορώδη δομή που μπορεί να ρυθμιστεί μέσω πρωτοκόλλων ενεργοποίησης, οι άνθρακες που προέρχονται από καρβίδια επιτρέπουν ρύθμιση του μεγέθους των πόρων, ώστε να ταιριάζουν με ενυδατωμένα/μερικώς αποενυδατωμένα ιόντα, βελτιώνοντας τη χωρητικότητα ανά όγκο και μάζα, οι δομημένοι και ιεραρχικοί άνθρακες ενισχύουν τη μεταφορά ιόντων συνδέοντας μικροπόρους με μεσοπορώδεις «λεωφόρους» (Zhai & et. al, 2022). Το γραφένιο¹⁰ προσφέρει υψηλή αγωγιμότητα και θεωρητικά μεγάλη επιφάνεια αλλά τείνει να στοιβάζεται, στρατηγικές όπως η προσθήκη ετεροατόμων, η δημιουργία ελαττωμάτων, η παραμόρφωση (crumpling) και η ενσωμάτωση αποστατών (π.χ. μεταλλοργανικά πλαίσια, νανοκυτταρίνη ή CNTs) μετριάζουν το πρόβλημα και ανοίγουν δρόμους για τα ιόντα (Ke et al., 2016; Zhai et al., 2022). Αυτές οι σχέσεις δομής-ιδιοτήτων εκδηλώνονται στη δυναμική της χωρητικότητας και της ικανότητας ρυθμού, αναδεικνύοντας ότι κατανομές μεγέθους πόρων κοντά στη διάμετρο του (μερικώς αποενυδατωμένου) ιόντος μεγιστοποιούν τη χωρητικότητα, ενώ οι μεσοπόροι/μακροπόροι ελέγχουν τη γρήγορη μεταφορά (Simon & Gogotsi, 2008; Zhai & et. al, 2022).

Όσον αφορά τη ψευδοχωρητικότητα (pseudo-capacity), το MnO_2 είναι ελκυστικό λόγω βιωσιμότητας και κόστους γιατί αποθηκεύει φορτίο μέσω αντιδράσεων redox στην επιφάνεια ή/και μέσω ενδοδιάχυσης, ανάλογα με το πολυμορφικό είδος και το κατιόν του ηλεκτρολύτη, αλλά υποφέρει από χαμηλή αγωγιμότητα και πιθανές δομικές αλλαγές. Το οξείδιο του ρουθηνίου, που αποτελεί σημείο αναφοράς για υψηλή χωρητικότητα και ρυθμό, περιορίζεται από το κόστος και την τοξικότητα, οι σπινέλοι και τα στρωματοποιημένα υδροξείδια Ni/Co προσφέρουν υψηλότερη

¹⁰ Ο όρος γραφένιο ή γραφίνη, πρωτοεμφανίστηκε το 1997, προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη ως ένα από τα συστατικά των ενώσεων παρεμβολής γραφίτη.

χωρητικότητα αλλά μπορεί να υφίστανται διάλυση ή μηχανική αποδόμηση σε μεγάλο βάθος κύκλου. Τα αγώγιμα πολυμερή προσφέρουν ψευδοχωρητικότητα χωρίς μέταλλα με εξαιρετικό ρυθμό, αλλά η διόγκωση του όγκου οδηγεί σε υποβάθμιση. Η διασταύρωση (cross-linking), η νανοδομή και οι «μαλακοί» ηλεκτρολύτες (π.χ. ηλεκτρολύτες σε μορφή γέλης) μπορούν να καθυστερήσουν την αποδόμηση (Iro et al., 2016; Park et al., 2023; Dissanayake et al., 2024). Οι υβριδικές αρχιτεκτονικές που συνδυάζουν έναν ανθρακικό σκελετό με ομοιόμορφα ψευδοχωρητικά νανοστρώματα δημιουργημένα με μεθόδους όπως η ηλεκτροαπόθεση ή η ατομική επιμετάλλωση αποτελούν κοινή στρατηγική για τον συνδυασμό υψηλής ηλεκτρονικής/ιοντικής αγωγιμότητας με υψηλή επιφανειακή πυκνότητα redox (Park & Roh, 2023).

Τα MXenes¹¹, ειδικά το $Ti_3C_2X_n$, έχουν εξελιχθεί σε κορυφαίες επιλογές για ηλεκτρόδια υψηλού ρυθμού ψευδοχωρητικότητας. Η μεταλλική τους αγωγιμότητα, η υδροφιλικότητα και τα κανάλια σε επίπεδο Å μεταξύ των στρωμάτων ευνοούν την ταχεία ενδοδιάχυση ιόντων με σχεδόν ιδανική χωρητική κινητική, αποδίδοντας υψηλή επιφανειακή χωρητικότητα σε υδατικούς ηλεκτρολύτες. Ωστόσο, η εκ νέου στοιβάζση των φύλλων μειώνει τις διαθέσιμες διόδους και καθυστερεί τα ιόντα, ενώ οι επιφανειακές ομάδες ($-O$, $-OH$, $-F$) ελέγχουν τόσο τη χωρητικότητα όσο και τη σταθερότητα. Στρατηγικές όπως η τοποθέτηση «πυλώνων» με μεταλλικά ιόντα/οργανικά μόρια, η παραμόρφωση τύπου «ακορντεόν» και οι αντιοξειδωτικές τεχνικές στην επεξεργασία/αποθήκευση έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές για τη διατήρηση της απόδοσης. Πρόσφατες ανασκοπήσεις περιγράφουν τη σύνθεση (από HF έως αλογονούχα άλατα), τον έλεγχο ελαττωμάτων/τερματισμών και τα αποτελέσματα σε συμμετρικά/ασύμμετρα στοιχεία και μικροϋπερπυκνωτές (Xu & et al., 2022; Akhter & Maktedar, 2023)(Xu et al., 2022; Akhter et al., 2023; Shariq et al., 2024). Η έρευνα συνεχίζεται για τη διεύρυνση της τάσης σε οργανικά/ιοντικά υγρά και την καταστολή της οξείδωσης για επεξεργασία με σταθερότητα στον αέρα (Saju et al., 2025).



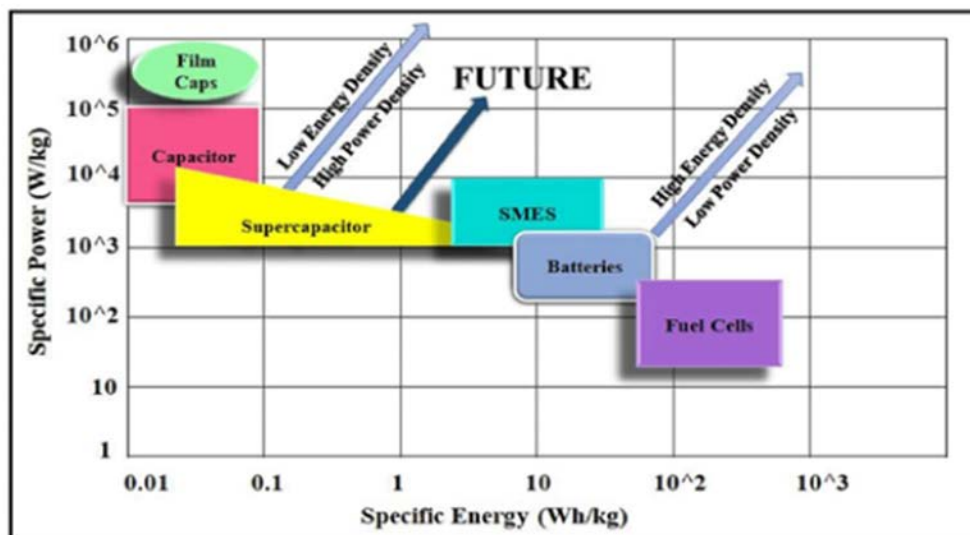
Διάγραμμα 14 Διαφορετικές Δομές MXenes (Akhter & Maktedar, 2023; Meshkian & et al., 2018)

Η αρχιτεκτονική της συσκευής αποτελεί έναν ακόμη βασικό μοχλό. Οι συμμετρικοί EDLC με πορώδεις άνθρακες κυριαρχούν σε εμπορικές μονάδες, επειδή και τα δύο ηλεκτρόδια μοιράζονται τον ίδιο μηχανισμό και λειτουργούν με ασφάλεια σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Οι ασύμμετροι ή «υβριδικοί» υπερπυκνωτές συνδυάζουν ένα ψευδοχωρητικό (τύπου μπαταρίας) ηλεκτρόδιο με

¹¹ Στην επιστήμη των υλικών, τα MXenes (προφέρεται «μάξενς») είναι μια κατηγορία δισδιάστατων ανόργανων ενώσεων, μαζί με τα MBorenes, που αποτελούνται από ατομικά λεπτά στρώματα καρβιδίων, νιτρίδων ή καρβονιτρίδων μετάλλων μετάβασης.

ένα ηλεκτρόδιο EDLC, διευρύνοντας την τάση του στοιχείου ενώ διατηρούν υψηλή ισχύ. Παραδείγματα αποτελούν τα $\text{MnO}_2//\text{AC}$ σε υδατικά μέσα ή οι λιθιοϊοντικοί υπερπυκνωτές με προλιθωμένες ανόδους γραφίτη έναντι ανθρακικών καθόδων υψηλής επιφάνειας. Αυτά βασίζονται στην ενδοδιάχυση Li^+ στην άνοδο και στην αποθήκευση διπλού στρώματος στην κάθοδο, θυσιάζοντας μέρος της διάρκειας κύκλου για πολύ υψηλότερη ενέργεια με αξιοπρεπή ισχύ και γίνονται όλο και πιο σημαντικά σε εφαρμογές start-stop, αναγεννητική πέδηση και υπηρεσίες δικτύου (Iro & et al., 2017). Οι μικροϋπερπυκνωτές αξιοποιούν επίπεδες διατάξεις ηλεκτροδίων τύπου «χτένας» μέσω εκτύπωσης/laser για ενσωμάτωση σε τσιπ· οι παραλλαγές με γραφένιο προσφέρουν εξαιρετική ισχύ και επιφάνεια με ελπιδοφόρους κύκλους όταν μηχανικά αποτρέπεται η επαναστοίβαξη (Kirubasankar & et al., 2021).

Πέρα από τα ενεργά υλικά, στη δομή κάποια «κρυφά» εξαρτήματα επηρεάζουν έντονα την πραγματική απόδοση. Οι συλλέκτες ρεύματος (π.χ. Al, Ni foam, ανοξείδωτος χάλυβας) καθορίζουν την επαφή και τη συμπεριφορά διάβρωσης, ιδιαίτερα σε υψηλά δυναμικά και επιθετικούς ηλεκτρολύτες, η υφή και οι επιστρώσεις (άνθρακας, TiN, γραφένιο) βελτιώνουν την πρόσφυση και μειώνουν την αντίσταση. Το πορώδες και η υδροφιλικότητα του διαχωριστή καθορίζουν την ιοντική αντίσταση και τις διαρροές, οι συνδετικές ουσίες πρέπει να διατηρούν μηχανική ακεραιότητα χωρίς να φράσσουν τους πόρους (Dissanayake & Kularatna-Abeywardana, 2024). Η ισοδύναμη σειρά αντίστασης (Equivalent Series Resistance - ESR) γίνεται το κυρίαρχο μειονέκτημα σε υψηλά ρεύματα: η μείωση της μέσω χαμηλής αντίστασης συλλεκτών, λεπτών διαχωριστών και ιδιαίτερα αγωγίμων ηλεκτρολυτών μετακινεί την καμπύλη του διαγράμματος Ragone¹² προς τα πάνω/δεξιά, βελτιώνοντας τόσο την αιχμή ισχύος όσο και την αξιοποιήσιμη ενέργεια σε υψηλούς ρυθμούς (Lin & et. al, 2018).



Διάγραμμα 15 Διάγραμμα Ragone για Διάφορους Τύπους Τεχνολογιών Αποθήκευσης Ενέργειας (Sharma & Chand, 2023)

Οι ιδανικοί EDLC εμφανίζουν ορθογώνια κυκλικά βολταμμογραφήματα και γραμμικά, συμμετρικά διαγράμματα φόρτισης–εκφόρτισης σταθερού ρεύματος (GCD), τα ηλεκτρόδια εμφανίζουν ευρύτερες κορυφές στη Κυκλική Βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry – CV) με οροπέδια

¹² Ένα διάγραμμα Ragone είναι ένα διάγραμμα που χρησιμοποιείται για τη σύγκριση της ενεργειακής πυκνότητας διαφόρων συσκευών αποθήκευσης ενέργειας.

ή κεκλιμένες περιοχές στο GCD που αντικατοπτρίζουν redox. Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπίδησης (EIS) αποκαλύπτει το ESR και τη συχνότητα καμπής όπου κυριαρχεί η χωρητική συμπεριφορά, βελτιώσεις στη μεταφορά ιόντων εμφανίζονται ως μικρότερες ημικυκλικές καμπύλες και πιο απότομες γραμμές χαμηλής συχνότητας.

Όσον αφορά τις εφαρμογές, οι μονάδες EDLC σε λεωφορεία, γερανούς και στον έλεγχο βήματος ανεμογεννητριών αξιοποιούν την εξαιρετική ισχύ και διάρκεια ζωής κύκλου, ενώ υβριδικά συστήματα μεγάλης κλίμακας εξομαλύνουν τη διακοπτόμενη ανανεώσιμη ενέργεια και παρέχουν απόκριση συχνότητας.

Η μελλοντική πορεία για τους υπερπυκνωτές είναι επομένως σαφής αλλά απαιτητική. Για τους EDLC, ο ορθολογικός σχεδιασμός πόρων που ταιριάζουν με το μέγεθος/την ενυδάτωση των ιόντων — μαζί με χαμηλής αντίστασης διαύλους ιόντων και σταθερούς, υψηλής τάσης ηλεκτρολύτες — προσφέρει προοδευτικές βελτιώσεις ενέργειας χωρίς να θυσιάζεται η διάρκεια ζωής. Για τους ψευδοπυκνωτές, η νανοδομή που διατηρεί μικρά μήκη διάχυσης ενώ απορροφά τον όγκο, σε συνδυασμό με αγωγίμους σκελετούς και ανθεκτικούς στη διάβρωση ηλεκτρολύτες, μπορεί να αποδώσει ανθεκτική υψηλή χωρητικότητα σε υψηλούς ρυθμούς. Τα MXenes προσφέρουν σήμερα τη πιο ελκυστική γέφυρα μεταξύ των δύο κατηγοριών, αλλά τα προβλήματα μακροχρόνιας οξειδωσης και επαναστοίβαξης πρέπει να λυθούν, πιθανώς μέσω «πυλώνων», ελέγχου επιφανειακής χημείας και εγκλεισμού συμβατού με ηλεκτρολύτες υψηλής τάσης. Παράλληλα, βελτιώσεις σε συλλέκτες ρεύματος, διαχωριστές και συνδετικά μπορούν να μειώσουν το ESR και τις παρασιτικές απώλειες που αλλιώς καλύπτουν τα πλεονεκτήματα των υλικών σε επίπεδο συσκευής. Μια συγκλίνουσα στρατηγική (υλικά, διεπιφάνειες, ηλεκτρολύτες, αρχιτεκτονική) θα απαιτηθεί ώστε οι υπερπυκνωτές να προσεγγίσουν την ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών διατηρώντας την καθοριστική ισχύ και μακροζωία τους (Xu & et al., 2022; Akhter & Maktedar, 2023; Lin & et. al, 2018).

Κεφάλαιο 3°

Οι Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας

3.1 Γενικά

3.1.1 Μηχανικές Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας

Οι μηχανικές μέθοδοι αποθήκευσης ενέργειας έχουν αποτελέσει διαχρονικά βασικό εργαλείο για τη διαχείριση ενέργειας μεγάλης κλίμακας, αξιοποιώντας θεμελιώδεις φυσικές αρχές ώστε να προσφέρουν αξιόπιστες, αποδοτικές και προσαρμόσιμες λύσεις. Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται η αντλησιοταμιευτική αποθήκευση (PHES), η αποθήκευση με συμπιεσμένο αέρα (CAES) και τα συστήματα σφονδύλου (FESS), καθεμία από τις οποίες διαθέτει ιδιαίτερα πλεονεκτήματα και περιορισμούς που την καθιστούν κατάλληλη για διαφορετικές ενεργειακές εφαρμογές (Mahadevan et al., 2025; Wangmo et al., 2024).

Η αντλησιοταμιευτική αποθήκευση παραμένει η πλέον διαδεδομένη μορφή αποθήκευσης ενέργειας παγκοσμίως, αντιπροσωπεύοντας άνω του 90% της εγκατεστημένης ισχύος. Λειτουργεί μεταφέροντας νερό μεταξύ ταμιευτήρων διαφορετικού υψομέτρου για αποθήκευση και απόδοση ενέργειας μέσω δυναμικού βαρύτητας. Η PHES προσφέρει υψηλές αποδόσεις κύκλου (70-85%), μεγάλη διάρκεια ζωής (έως 60 χρόνια) και σημαντικές αποθηκευτικές χωρητικότητες που κυμαίνονται από εκατοντάδες μεγαβάτ έως γιγαβάτ. Αυτά τα χαρακτηριστικά την καθιστούν ιδανική για παροχή αποθήκευσης χονδρικής ενέργειας, εξομάλυνσης φορτίου και υπηρεσιών επικουρικής στήριξης στα εθνικά δίκτυα. Ωστόσο, η ανάπτυξή της περιορίζεται από γεωγραφικούς, περιβαλλοντικούς και ρυθμιστικούς παράγοντες, απαιτώντας συγκεκριμένα τοπογραφικά χαρακτηριστικά, εκτεταμένες εκτάσεις και σημαντικές επενδύσεις κεφαλαίου.

Τα συστήματα αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (CAES) αποθηκεύουν ενέργεια συμπιέζοντας αέρα σε υπόγειους σχηματισμούς ή σε δεξαμενές υψηλής πίεσης κατά περιόδους πλεονάζουσας ηλεκτροπαραγωγής. Κατά τη ζήτηση αιχμής, ο αποθηκευμένος αέρας θερμαίνεται και εκτονώνεται μέσω στροβίλων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Προηγμένα σχέδια CAES, όπως τα αδιαβατικά και ισοθερμικά συστήματα, στοχεύουν στη συλλογή και επαναχρησιμοποίηση της θερμότητας από τη διαδικασία συμπίεσης, βελτιώνοντας έτσι τη συνολική απόδοση (από παραδοσιακά 40-50% προς 70%). Η CAES προσφέρει πλεονεκτήματα κλιμάκωσης και διάρκειας αποθήκευσης, αλλά αντιμετωπίζει προκλήσεις χωροθέτησης λόγω γεωλογικών απαιτήσεων και σχετικά χαμηλότερων αποδόσεων σε σύγκριση με την PHES.

Τα συστήματα αποθήκευσης με σφόνδυλο (FESS) αποθηκεύουν ενέργεια ως κινητική, σε περιστρεφόμενες μάζες. Σύγχρονοι σφόνδυλοι χρησιμοποιούν προηγμένα υλικά όπως σύνθετα ανθρακονήματα και λειτουργούν σε περιβάλλον κενού με μαγνητικά έδρανα για ελαχιστοποίηση των απωλειών τριβής. Η FESS προσφέρει εξαιρετική πυκνότητα ισχύος, ταχύτατους χρόνους απόκρισης (χιλιοστά του δευτερολέπτου) και υψηλή απόδοση για ανάγκες αποθήκευσης βραχείας διάρκειας (δευτερόλεπτα έως λεπτά). Εφαρμογές περιλαμβάνουν τη ρύθμιση συχνότητας δικτύου, τα αδιάλειπτα συστήματα ισχύος (UPS) και την αναγεννητική πέδηση στις μεταφορές. Ωστόσο, οι εγγενείς απώλειες από εκφόρτιση λόγω μηχανικών απωλειών και ο περιορισμένος όγκος αποθήκευσης περιορίζουν τη χρήση τους σε συγκεκριμένες εφαρμογές.

Οι συνεχείς εξελίξεις στην επιστήμη των υλικών, την ολοκλήρωση συστημάτων και τις υβριδικές διατάξεις βελτιώνουν την απόδοση και την εφαρμοσιμότητα των μηχανικών τεχνολογιών αποθήκευσης. Τα συστήματα αυτά διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη σταθεροποίηση των ενεργειακών δικτύων μεγάλης κλίμακας, στη στήριξη της ενσωμάτωσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και στην παροχή βασικών υπηρεσιών στο δίκτυο παράλληλα με τις αναδυόμενες τεχνολογίες αποθήκευσης.

3.1.2 Ηλεκτρικές και Ηλεκτροχημικές Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας

Οι ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές μέθοδοι αποθήκευσης ενέργειας αποτελούν βασικό τμήμα του συνόλου των διαθέσιμων τεχνολογιών, ιδιαίτερα σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ισχύ, ταχύτατη απόκριση και αντοχή σε πολλούς κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι υπερπυκνωτές (supercapacitors), τα συστήματα με υπεραγώγιμους μαγνητικούς συσσωρευτές (SMES) καθώς και διάφοροι τύποι προηγμένων μπαταριών, καθένα εκ των οποίων διαθέτει ξεχωριστά λειτουργικά χαρακτηριστικά προσαρμοσμένα σε συγκεκριμένες απαιτήσεις του ηλεκτρικού δικτύου (Aghmadi και Mohammed, 2024).

Οι υπερπυκνωτές υπερέχουν στην παροχή υψηλής πυκνότητας ισχύος και εξαιρετικής κυκλικής σταθερότητας, αντέχοντας συχνά πάνω από ένα εκατομμύριο κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης με ελάχιστη απώλεια χωρητικότητας. Ο μηχανισμός αποθήκευσης βασίζεται στον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, επιτρέποντας σχεδόν άμεση απόδοση και απορρόφηση ενέργειας. Παρόλο που η ενεργειακή τους πυκνότητα παραμένει σημαντικά χαμηλότερη από αυτή των μπαταριών (~5-10 Wh/kg), η ικανότητά τους να ανταποκρίνονται σε χιλιοστά του δευτερολέπτου τους καθιστά ανεκτίμητους σε εφαρμογές όπως η σταθεροποίηση συχνότητας δικτύου, η υποστήριξη τάσης, τα συστήματα αναγεννητικής πέδησης και τα συστήματα αδιάλειπτης παροχής ισχύος για κρίσιμα ηλεκτρονικά συστήματα.

Οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία υπερπυκνωτών επικεντρώνονται στη βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας μέσω νέων υλικών ηλεκτροδίων όπως το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα οξείδια μεταβατικών μετάλλων, καθώς και μέσω υβριδικών σχεδιασμών που συνδυάζουν μηχανισμούς ψευδοχωρητικότητας και διπλοστοιβάδας. Οι καινοτομίες αυτές στοχεύουν στη γεφύρωση του χάσματος μεταξύ πυκνωτών και μπαταριών, διευρύνοντας τη χρήση των υπερπυκνωτών σε πιο απαιτητικούς τομείς αποθήκευσης.

Τα συστήματα αποθήκευσης υπεραγώγιμων μαγνητικών συσσωρευτών (SMES) προσφέρουν μία ακόμα επιλογή για αποθήκευση υψηλής ισχύος και ταχείας απόκρισης. Τα SMES αποθηκεύουν ενέργεια στο μαγνητικό πεδίο που παράγεται από συνεχή ρεύματα υπεραγώγιμων πηνίων. Αυτά τα συστήματα αποδίδουν ταχύτατη εκφόρτιση και επαναφόρτιση με σχεδόν 100% απόδοση σε βραχυχρόνιες εφαρμογές. Ωστόσο, η ανάγκη για κρυογονική ψύξη και το υψηλό κόστος υλικών περιορίζουν προς το παρόν τη χρήση τους σε εξειδικευμένες εφαρμογές που απαιτούν ακρίβεια και άμεση απόκριση, όπως η διαχείριση ποιότητας ισχύος σε ευαίσθητες βιομηχανικές διαδικασίες και συστήματα άμυνας.

Η ηλεκτροχημική αποθήκευση παραμένει κυρίαρχη από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου λόγω του ευνοϊκού συνδυασμού ενεργειακής πυκνότητας, απόδοσης και πτωτικής τάσης κόστους. Ωστόσο, αναδυόμενες χημείες όπως οι μπαταρίες ιόντων νατρίου, λιθίου-θείου και στερεάς κατάστασης κερδίζουν έδαφος ως εναλλακτικές, καθεμία προσφέροντας μοναδικά πλεονεκτήματα όσον αφορά τη διαθεσιμότητα πόρων, την ασφάλεια και την απόδοση. Οι ροϊκές μπαταρίες, ιδίως

οι συστήματα βανάδιου, παρέχουν κλιμακούμενες λύσεις για αποθήκευση μεγάλης διάρκειας, αποσυνδέοντας τη χωρητικότητα ενέργειας από την ισχύ μέσω εξωτερικών δεξαμενών ηλεκτρολυτών.

Συλλογικά, αυτές οι ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές τεχνολογίες παρέχουν ένα ευρύ φάσμα εργαλείων για την αντιμετώπιση των σύνθετων προκλήσεων των σύγχρονων ενεργειακών συστημάτων. Η ενσωμάτωσή τους στα δίκτυα υποστηρίζει την αξιόπιστη λειτουργία όλο και πιο δυναμικών και αποκεντρωμένων ενεργειακών υποδομών.

3.1.3 Υβριδικά Συστήματα Αποθήκευσης Ενέργειας

Τα υβριδικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (HES) αποτελούν μία εξελιγμένη προσέγγιση για την αντιμετώπιση των πολύπλοκων και δυναμικών απαιτήσεων των σύγχρονων ενεργειακών υποδομών. Αυτά τα συστήματα συνδυάζουν πολλαπλές τεχνολογίες αποθήκευσης — καθεμία βελτιστοποιημένη για συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως η ενεργειακή πυκνότητα, η πυκνότητα ισχύος, η απόδοση και ο χρόνος απόκρισης — σε μία ενιαία αρχιτεκτονική. Ο υβριδισμός των τεχνολογιών αποθήκευσης επιτρέπει τη ταυτόχρονη βελτιστοποίηση της σταθερότητας βραχυπρόθεσμης ισχύος και της μακροχρόνιας διαθεσιμότητας ενέργειας, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα υπηρεσιών του δικτύου που καμία μεμονωμένη τεχνολογία δεν μπορεί να παρέχει μόνη της (Aghmadi και Mohammed, 2024).

Σε πρακτικές εφαρμογές, τα HES συνδυάζουν συνήθως στοιχεία υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, όπως οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, με τεχνολογίες υψηλής πυκνότητας ισχύος όπως οι υπερπυκνωτές ή οι σφόνδυλοι. Οι μπαταρίες παρέχουν τη βασική αποθηκευτική ικανότητα απαραίτητη για παρατεταμένη παροχή ενέργειας, ενώ οι υπερπυκνωτές ή οι σφόνδυλοι παρέχουν ταχεία απόκριση για τη διαχείριση παροδικών διακυμάνσεων ισχύος, πτώσεων τάσης ή αποκλίσεων συχνότητας. Αυτή η συνέργεια ενισχύει την αξιοπιστία του συστήματος, επεκτείνει τη διάρκεια ζωής των μπαταριών με τη μείωση των κύκλων υψηλής ισχύος και βελτιστοποιεί τη συνολική διαχείριση ενέργειας.

Για παράδειγμα, στα ηλεκτρικά οχήματα (EVs), οι υβριδικές διατάξεις αποθήκευσης βελτιώνουν την απόδοση, επιτρέποντας στους υπερπυκνωτές να διαχειρίζονται την ενέργεια πέδησης και τις αιχμές επιτάχυνσης, μειώνοντας έτσι το θερμικό και κυκλικό φορτίο των μπαταριών ιόντων λιθίου. Αυτό όχι μόνο επεκτείνει τη διάρκεια ζωής των μπαταριών αλλά βελτιώνει την ενεργειακή απόδοση και την αυτονομία. Ομοίως, στα μικροδίκτυα και στην ενσωμάτωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τα HES επιτρέπουν ομαλές μεταβάσεις μεταξύ διακοπτόμενης παραγωγής και μεταβαλλόμενων φορτίων, διατηρώντας τη σταθερότητα του δικτύου και ενισχύοντας την ανθεκτικότητα έναντι διακοπών.

Τα εξελιγμένα συστήματα ελέγχου είναι απαραίτητα για την αποτελεσματική λειτουργία των HES. Αυτά τα συστήματα συντονίζουν τις ροές ενέργειας μεταξύ των επιμέρους στοιχείων, προσαρμόζοντας δυναμικά τα σημεία λειτουργίας με βάση δεδομένα σε πραγματικό χρόνο, προβλεπόμενη ζήτηση και πρότυπα παραγωγής. Προηγμένοι αλγόριθμοι, συχνά με τη χρήση τεχνητής νοημοσύνης, βελτιστοποιούν την κατανομή ενέργειας, παρατείνουν τη διάρκεια ζωής των εξαρτημάτων και ελαχιστοποιούν τα λειτουργικά κόστη.

Τα υβριδικά συστήματα διαδραματίζουν επίσης αυξανόμενο ρόλο στην υποστήριξη αποκεντρωμένων ενεργειακών συστημάτων, ιδίως σε περιοχές με φιλόδοξους στόχους απανθρακοποίησης. Συνδυάζοντας τεχνολογίες όπως οι μπαταρίες ιόντων λιθίου με κυψέλες

καυσίμου υδρογόνου, τα HESS μπορούν να προσφέρουν τόσο βραχυπρόθεσμη εξισορρόπηση δικτύου όσο και μακροχρόνια αποθήκευση εποχικής ενέργειας. Αυτές οι λύσεις πολλαπλών φορέων είναι θεμελιώδεις στη συνεχιζόμενη ενεργειακή μετάβαση, διασφαλίζοντας ευελιξία, ανθεκτικότητα και βιωσιμότητα σε όλα τα χρονικά ορίζοντα.

3.1.4 Υδρογόνο και Θερμική Αποθήκευση

Οι τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας μέσω υδρογόνου αποτελούν το νέο σύνορο για την αντιμετώπιση των προκλήσεων της μακροχρόνιας και εποχιακής αποθήκευσης ενέργειας, οι οποίες είναι κρίσιμες για ένα μελλοντικό ενεργειακό σύστημα βασισμένο σε διαλείπουσες ανανεώσιμες πηγές. Η ευελιξία του υδρογόνου, τόσο ως φορέα ενέργειας όσο και ως πρώτης ύλης, προσφέρει πλεονεκτήματα που δεν μπορούν να επιτευχθούν από τις συμβατικές τεχνολογίες αποθήκευσης. Μέσω της αξιοποίησης πλεονάζουσας ανανεώσιμης ενέργειας για ηλεκτρόλυση, το νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο. Το παραγόμενο υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και να επαναμετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω κυψελών καυσίμου ή στροβίλων καύσης. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τομείς όπου η άμεση ηλεκτροκίνηση είναι δύσκολη, όπως η βαριά βιομηχανία, οι μεταφορές μεγάλων αποστάσεων και η παραγωγή αμμωνίας, προσφέροντας έτσι διασύνδεση μεταξύ του τομέα ηλεκτρισμού, θερμότητας και καυσίμων (Mahadevan et al., 2025).

Η ικανότητα του υδρογόνου να αποσυνδέει χρονικά και γεωγραφικά την παραγωγή από την κατανάλωση ενέργειας είναι ασύγκριτη. Επιτρέπει αποθήκευση από μερικές ώρες έως μήνες και σε κλίμακες από μερικά μεγαβάτ έως γιγαβάτ, υποστηρίζοντας στρατηγικές εποχιακής εξισορρόπησης, οι οποίες είναι απαραίτητες σε δίκτυα υψηλής διείσδυσης ΑΠΕ. Αντίθετα με τις μπαταρίες, οι οποίες περιορίζονται από υλικά και επιδόσεις σε μεγάλα μεγέθη, οι υποδομές υδρογόνου μπορούν θεωρητικά να κλιμακωθούν απεριόριστα μέσω δεξαμενών ή γεωλογικών σχηματισμών όπως αλατούχα κοιλάσματα. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις μέσω αγωγών ή ναυτιλιακών μέσων, προσφέροντας πρόσθετη ευελιξία συγκριτικά με την τοπική αποθήκευση μέσω μπαταριών ή θερμικής αποθήκευσης.

Παρότι το υδρογόνο παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες ως φορέας ενέργειας, η αποθήκευσή του συνοδεύεται από σοβαρά ζητήματα αποδοτικότητας. Η συνολική ενεργειακή απόδοση της διαδικασίας μετατροπής ηλεκτρισμού σε υδρογόνο και ξανά σε ηλεκτρισμό κυμαίνεται συνήθως στο 30–45%, ποσοστό αρκετά χαμηλότερο σε σχέση με τις μπαταρίες. Οι απώλειες οφείλονται κυρίως στα διαδοχικά στάδια μετατροπής: ηλεκτρισμός σε υδρογόνο (ηλεκτρόλυση), αποθήκευση, και επαναμετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω κυψελών καυσίμου ή καύσης. Ωστόσο, η συνδυασμένη χρήση του με τεχνολογίες όπως τα συστήματα συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού (CHP) μπορεί να βελτιώσει την τελική απόδοση, αξιοποιώντας τη θερμότητα που παράγεται και ενισχύοντας έτσι τη βιωσιμότητα των λύσεων αποθήκευσης υδρογόνου.

Η ανάπτυξη υποδομών παραμένει σημαντικό εμπόδιο. Οι τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης, αν και παρουσιάζουν ραγδαίες βελτιώσεις, απαιτούν περαιτέρω μείωση κόστους και αύξηση απόδοσης ώστε να γίνουν ανταγωνιστικές σε μεγάλη κλίμακα. Αντίστοιχα, η αποθήκευση και η διανομή υδρογόνου — συμπεριλαμβανομένων αγωγών, συμπιεστών και σταθμών ανεφοδιασμού — απαιτούν σημαντικές επενδύσεις κεφαλαίου. Επιπρόσθετα, η ασφάλεια λόγω της ευφλεκτότητας του υδρογόνου και οι αυστηρές απαιτήσεις υλικών καθιστούν την ανάπτυξή του πιο περίπλοκη.

Ωστόσο, η πολιτική δυναμική και οι επενδύσεις, ιδίως μέσω πρωτοβουλιών «πράσινου υδρογόνου» σε Ευρώπη, Αυστραλία και Ασία, επιταχύνουν τις πορείες ανάπτυξης.

Πέρα από την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας, το υδρογόνο διαδραματίζει στρατηγικό ρόλο στην απανθρακοποίηση τομέων όπου οι εναλλακτικές είναι περιορισμένες. Η σύνθεση αμμωνίας, μεθανόλης και συνθετικών καυσίμων μέσω πράσινου υδρογόνου προσφέρει διαδρομές αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων στη χημική βιομηχανία. Επίσης, η ανάμειξη υδρογόνου με φυσικό αέριο στα υπάρχοντα δίκτυα προσφέρει ένα μεταβατικό βήμα προς την πλήρη απανθρακοποίηση των δικτύων θέρμανσης.

Επιπρόσθετα, τα συστήματα θερμικής αποθήκευσης ενέργειας (TES) παρέχουν ευέλικτες και αποδοτικές επιλογές για την εξισορρόπηση της ενεργειακής ζήτησης και παραγωγής, ειδικά όταν συνδυάζονται με συγκεντρωτικά ηλιακά πάρκα (CSP) ή δίκτυα τηλεθέρμανσης. Οι τεχνολογίες αυτές κατηγοριοποιούνται σε αποθήκευση αισθητής, λανθάνουσας και θερμοχημικής θερμότητας, αξιοποιώντας διαφορετικούς μηχανισμούς για τη διατήρηση και την απελευθέρωση ενέργειας. Η αποθήκευση αισθητής θερμότητας, που αποτελεί την πιο ώριμη λύση, χρησιμοποιεί μέσα όπως το νερό ή τα τηγμένα άλατα, με την ενέργεια να συγκρατείται μέσω της ανόδου της θερμοκρασίας τους. Η λανθάνουσα αποθήκευση βασίζεται σε υλικά αλλαγής φάσης (PCM), τα οποία προσφέρουν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα μέσα σε περιορισμένα θερμοκρασιακά όρια, ενώ η θερμοχημική αποθήκευση εκμεταλλεύεται αναστρέψιμες χημικές αντιδράσεις, επιτρέποντας υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και μακροχρόνια διατήρηση χωρίς απώλειες κατά τη μη χρήση.

Η αποθήκευση τηγμένων αλάτων έχει ευρεία εφαρμογή σε μονάδες CSP, επιτρέποντας την αποθήκευση της συλλεγείσας ενέργειας κατά τη διάρκεια της ημέρας και την απόδοσή της τις ώρες αιχμής ή μετά τη δύση του ηλίου. Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις (έως και 90% για την αποθήκευση θερμότητας) και παρέχουν διάρκειες αποθήκευσης από ώρες έως ημέρες. Η ενσωμάτωση TES σε δίκτυα τηλεθέρμανσης βελτιώνει την ενεργειακή απόδοση, εξισορροπεί τις διακυμάνσεις παραγωγής και ζήτησης και μειώνει την εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα κατά τις περιόδους αιχμής.

Η σύγχρονη έρευνα στα TES επικεντρώνεται σε προηγμένα υλικά με υψηλότερες ενεργειακές πυκνότητες, βελτιωμένες θερμικές αγωγιμότητες και αυξημένη σταθερότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους. Καινοτομίες όπως οι επικαλυμμένες μικροκάψουλες PCM και οι νέες θερμοχημικές αντιδράσεις επεκτείνουν τα όρια εφαρμογής των TES, ενισχύοντας τον ρόλο τους στη βιομηχανία, τη διαχείριση ενέργειας κτιρίων και την εμπορική εξισορρόπηση ενέργειας σε επίπεδο δικτύου.

Συλλογικά, το υδρογόνο και η θερμική αποθήκευση καλύπτουν τα κρίσιμα κενά που αφήνουν οι συμβατικές τεχνολογίες μπαταριών, προσφέροντας μακροχρόνιες, υψηλής χωρητικότητας λύσεις που είναι απαραίτητες για τη βαθιά απανθρακοποίηση και τη μετάβαση σε ενεργειακά συστήματα 100% ανανεώσιμων πηγών.

3.1.5 Ηλεκτροχημικοί Αισθητήρες

[1]

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αποτελούν μια κατηγορία αναλυτικών συσκευών που μετατρέπουν χημικές πληροφορίες σε ηλεκτρικό σήμα μέσω της αλληλεπίδρασης στοχευμένων αναλυτών με ηλεκτρόδια, ηλεκτρολυτικές στοιβάδες και καταλυτικές επιφάνειες. Εκτιμώνται ιδιαίτερα για την ευαισθησία, την εκλεκτικότητα και τη δυνατότητα άμεσης παρακολούθησης σε

εφαρμογές που εκτείνονται από την ανίχνευση αερίων έως τη βιοϊατρική ανάλυση. Μία σημαντική συμβολή στον τομέα αυτό ήταν η εναπόθεση και μελέτη λεπτών υμενίων CaZrO_3 προσμειγμένων με Y σε πορώδη υποστρώματα $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, τα οποία έδειξαν πως η κατάλληλη προσαρμογή των ηλεκτρολυτικών στρωμάτων βελτιώνει τη σταθερότητα και την ιοντική αγωγιμότητα, ενισχύοντας έτσι την απόδοση ανίχνευσης και επιτρέποντας την ενσωμάτωση σε συσκευές στερεού οξειδίου υψηλών θερμοκρασιών (L.A. Dunyushkina, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov, A. Brouzgou, P. Tsiakaras, Deposition and Characterization of Y-doped CaZrO_3 Electrolyte Film on a Porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Substrate, *Electrochimica Acta*, 202, 39-46, 2016).

[2]

Η εφαρμογή πρωτονιακών στερεών ηλεκτρολυτών οξειδίου υπήρξε επίσης καθοριστική για την ανίχνευση υδρογόνου σε μικτά αέρια. Σε ατμόσφαιρες που περιείχαν H_2 , N_2 και H_2O , αμπερομετρικές διατάξεις βασισμένες σε πρωτονιακούς αγωγούς επέτυχαν αξιόπιστη ανίχνευση υδρογόνου σε ρεαλιστικές συνθήκες. Οι αισθητήρες αυτοί ανέδειξαν πώς η ιοντική μεταφορά σε συνθήκες υγρασίας μπορεί να ελεγχθεί για αναλυτικούς σκοπούς, δημιουργώντας πλατφόρμα για βιομηχανική παρακολούθηση υδρογόνου (A. Kalyakin, G. Fadeyev, A. Demin, E. Gorbova, A. Brouzgou, A. Volkov, P. Tsiakaras, Application of Solid oxide proton-conducting electrolytes for amperometric analysis of hydrogen in $\text{H}_2+\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$ gas mixtures, *Electrochimica Acta* 141, 120-125, 2014).

[3]

Σε άλλη μελέτη, αναπτύχθηκαν καινοτόμοι διατάξεις ηλεκτροδίων για αισθητήρες στερεών ηλεκτρολυτών ώστε να μετρούν τις συγκεντρώσεις CO και H_2 στον αέρα. Τα ηλεκτρόδια αυτά βελτίωσαν την καταλυτική δραστηριότητα και τη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, δείχνοντας ότι η επιλογή του υλικού ηλεκτροδίου είναι εξίσου κρίσιμη με τον ηλεκτρολύτη στον καθορισμό ευαισθησίας και εκλεκτικότητας. Τα ευρήματα αποτέλεσαν τη βάση για συσκευές παρακολούθησης πολλαπλών αερίων που λειτουργούν σε σκληρά περιβάλλοντα καύσης (G. Fadeyev, A. Kalyakin, A. Demin, A. Volkov, A. Brouzgou, P. Tsiakaras, Electrodes for solid electrolyte sensors for the measurement of CO and H_2 content in air, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(30), 13484-13490, 2013).

[4]

Πέρα από την κλασική ανίχνευση αερίων, η σύνθεση νανοϋλικών γραφενίου έχει φέρει επανάσταση στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες. Μια εκτενής ανασκόπηση έδειξε ότι οικονομικά αποδοτικές μέθοδοι παραγωγής παραγώγων γραφενίου επέτρεψαν την κατασκευή μη ενζυμικών αισθητήρων γλυκόζης με υψηλή ευαισθησία, σταθερότητα και αναπαραγωγιμότητα. Η μελέτη έδειξε ότι η αγωγιμότητα και η μεγάλη ειδική επιφάνεια του γραφενίου ενισχύουν τις διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων, καθιστώντας το βασικό υλικό για την επόμενη γενιά βιοαισθητήρων (G. Balkourani, T. Damartzis, A. Brouzgou, P. Tsiakaras, Cost effective synthesis of graphene nanomaterials for non-enzymatic electrochemical sensors for glucose: a comprehensive review, *Sensors* 22 (1), 355, 2022).

[5]

Εξίσου σημαντική ήταν η ανασκόπηση των θεμελιωδών αρχών που διέπουν τους στερεοκαταστάτους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες. Περιέγραψε συστηματικά τη λειτουργία ποτενσιομετρικών και αμπερομετρικών διατάξεων σε υψηλές θερμοκρασίες, εξηγώντας πώς η ιοντική μεταφορά, οι αντιδράσεις ηλεκτροδίων και η σταθερότητα των υλικών καθορίζουν την απόδοση. Η συμβολή αυτή παρείχε ένα πλαίσιο για τον ορθολογικό σχεδιασμό αισθητήρων

προσαρμοσμένων στη βιομηχανική παρακολούθηση αερίων όπως O_2 , NO_x και υδρογονανθράκων (E Gorbova, F Tzorbatzoglou, C Molochas, D Chloros, A Demin, P Tsiakaras, Fundamentals and Principles of Solid-State Electrochemical Sensors for High Temperature Gas Detection, Catalysts 12 (1), 1, 2022).

[6]

Συνεχίζοντας σε αυτό το πλαίσιο, αναπτύχθηκε ένας συνδυαστικός αμπερομετρικός-ποτενσιομετρικός αισθητήρας οξυγόνου, που επιτρέπει διπλή λειτουργία ανίχνευσης και βελτιωμένη ακρίβεια σε διαφορετικές συνθήκες. Η υβριδική αυτή σχεδίαση έδειξε πώς η ενσωμάτωση δύο ηλεκτροχημικών μηχανισμών σε μία συσκευή μπορεί να μετριάσει τις διασταυρούμενες ευαισθησίες και να διευρύνει το εύρος λειτουργίας (A Kalyakin, A Demin, E Gorbova, A Volkov, P Tsiakaras, Combined amperometric-potentiometric oxygen sensor, Sensors and Actuators B: Chemical 313, 127999, 2020).

[7]

Μια πιο γενική επισκόπηση δόθηκε σε κεφάλαιο βιβλίου για τους αισθητήρες που βασίζονται σε στερεούς ηλεκτρολύτες, το οποίο τόνισε την ευελιξία τους σε αμπερομετρική, ποτενσιομετρική και μικτή λειτουργία. Το κεφάλαιο ανέδειξε τις αρχιτεκτονικές των συσκευών, τις διεπιφάνειες ηλεκτροδίων/ηλεκτρολυτών και τις προκλήσεις της μακροχρόνιας σταθερότητας, δείχνοντας ότι τέτοιοι αισθητήρες είναι αναγκαίοι για την περιβαλλοντική παρακολούθηση, τις εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία και τα ενεργειακά συστήματα (A Demin, E Gorbova, A Brouzgou, A Volkov, P Tsiakaras, Sensors based on solid oxide electrolytes, Solid Oxide-Based Electrochemical Devices, 167-215, 2020).

[8]

Η ειδική ανίχνευση επιτεύχθηκε με την αμπερομετρική μέτρηση του υποξειδίου του αζώτου. Ένας αισθητήρας στερεού ηλεκτρολύτη έδειξε εκλεκτικότητα και ευαισθησία προς το N_2O , ένα κρίσιμο αέριο του θερμοκηπίου, υπογραμμίζοντας τον ρόλο της βελτιστοποίησης υλικών για την ανίχνευση νέων ρύπων (A Kalyakin, A Volkov, A Demin, E Gorbova, P Tsiakaras, Determination of nitrous oxide concentration using a solid-electrolyte amperometric sensor, Sensors and Actuators B: Chemical 297, 126750, 2019).

[9]

Οι ποτενσιομετρικοί αισθητήρες που βασίζονται σε πρωτονιακά κεραμικά παρουσιάστηκαν σε ανασκόπηση που εστίασε στον σχεδιασμό και την εφαρμογή τους. Η ικανότητά τους να λειτουργούν σε συνθήκες υγρασίας τους καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλους για την ανίχνευση υδρογόνου και την παρακολούθηση διεργασιών καυσίμων. Το έργο αυτό τόνισε τη σημασία της μικροδομικής βελτιστοποίησης και της επιλογής κατάλληλων ηλεκτροδίων (A Volkov, E Gorbova, A Vylkov, D Medvedev, A Demin, P Tsiakaras, Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review, Sensors and Actuators B: Chemical 244, 1004-1015, 2017).

[10]

Υβριδικοί αισθητήρες υδρογόνου βασισμένοι σε πρωτονιακούς αγωγούς $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ συνδύασαν αμπερομετρική και ποτενσιομετρική απόκριση. Οι διατάξεις αυτές προσέφεραν βελτιωμένη εκλεκτικότητα και δυναμικό εύρος, δείχνοντας την προοπτική των πολυλειτουργικών κεραμικών ηλεκτρολυτών στα μελλοντικά συστήματα ανίχνευσης υδρογόνου για τεχνολογίες κυψελών καυσίμου (A Kalyakin, A Volkov, J Lyagaeva, D Medvedev, A Demin, P Tsiakaras, Combined

amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} proton-conducting ceramic, *Sensors and Actuators B: Chemical* 231, 175-182, 2016).

[11]

Συμπληρωματική εργασία έδειξε τη χρήση του La_{0.9}Sr_{0.1}Y_{0.3}-δ ως πρωτονιακού αγώγιμου ηλεκτρολύτη σε αισθητήρες υδρογόνου. Με τον χαρακτηρισμό της ιοντικής αγωγιμότητας και της συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων, η μελέτη επιβεβαίωσε την καταλληλότητά του για εκλεκτική αμπερομετρική ανίχνευση υδρογόνου (A Kalyakin, J Lyagaeva, D Medvedev, A Volkov, A Demin, P Tsiakaras, Characterization of proton-conducting electrolyte based on La_{0.9}Sr_{0.1}Y_{0.3}-δ and its application in a hydrogen amperometric sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical* 225, 446-452, 2016).

[12]

Στο πλαίσιο της οικονομικής αποδοτικότητας, αναπτύχθηκε ένας απλός αισθητήρας για την ταυτόχρονη ανίχνευση H₂, CO και CH₄ με διάταξη στερεού ηλεκτρολύτη. Το έργο αυτό έδειξε πώς οικονομικές μέθοδοι κατασκευής μπορούν να αποδώσουν πολυλειτουργικούς αισθητήρες ικανούς να παρακολουθούν διάφορα αέρια καύσης με ικανοποιητική ακρίβεια (G Fadeyev, A Kalyakin, E Gorbova, A Brouzgou, A Demin, A Volkov, P Tsiakaras, A simple and low-cost amperometric sensor for measuring H₂, CO, and CH₄, *Sensors and Actuators B: Chemical* 221, 879-883, 2015).

[13]

Επεκτείνοντας τη χρήση των ηλεκτροχημικών αισθητήρων στη βιοϊατρική, ένα σύνθετο υλικό παλλαδίου σε άζωτο-δοπαρισμένο μεσοπορώδες άνθρακα επέτρεψε την ταυτόχρονη ανίχνευση ασκορβικού οξέος, ντοπαμίνης και γλυκόζης. Η ιεραρχική μεσοπορώδης δομή προσέφερε υψηλή επιφάνεια και αποτελεσματική μεταφορά φορτίου, δείχνοντας πώς τα νανοδομημένα υλικά βελτιώνουν τις εφαρμογές βιοαισθητήρων (A Brouzgou, E Gorbova, Y Wang, S Jing, A Seretis, Z Liang, P Tsiakaras, Nitrogen-doped 3D hierarchical ordered mesoporous carbon supported palladium electrocatalyst for the simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, and glucose, *Ionics* 25 (12), 6061-6070, 2019).

[14]

Τέλος, η παρασκευή γραφιτικού μεσοπορώδους άνθρακα αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική για την ταυτόχρονη ανίχνευση υδροκινόνης και κατεχόλης. Παρέχοντας καλά οργανωμένους πόρους και αυξημένη αγωγιμότητα, ο αισθητήρας έδειξε υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα, αποδεικνύοντας τον κρίσιμο ρόλο των νανοδομημένων ανθρακικών υλικών στην πρόοδο της ηλεκτροχημικής ανίχνευσης περιβαλλοντικών ρύπων (X Yuan, D Yuan, F Zeng, W Zou, F Tzorbatozoglou, P Tsiakaras, Y Wang, Preparation of graphitic mesoporous carbon for the simultaneous detection of hydroquinone and catechol, *Applied Catalysis B: Environmental* 129, 367-374, 2013).

3.2 Η Εξέλιξη των Μπαταριών Ιόντων

3.2.1 1η Γενιά

Η πρώτη εμπορική γενιά μπαταριών λιθίου-ιόντων βασίστηκε σε καθόδους LiCoO₂ και ανόδους γραφίτη, με μη υδατικούς ηλεκτρολύτες LiPF₆ σε μίγμα ανθρακικών (ethylene carbonate και dimethyl carbonate). Η έναρξη της εμπορικής τους πορείας από τη Sony το 1991 αποτέλεσε σημείο καμπής, καθώς αντικατέστησαν σταδιακά τις μπαταρίες νικελίου-καδμίου και

μολύβδου-οξέος, προσφέροντας ανώτερη ενεργειακή πυκνότητα (Wh/kg), σταθερή απόδοση χωρίς το φαινόμενο μνήμης, και χαμηλή αυτό-εκφόρτιση (Liu & et al., 2021).

Ωστόσο, η πρώτη γενιά παρουσίασε σοβαρούς περιορισμούς σε ζητήματα ασφάλειας και κύκλου ζωής. Η θερμοκρασιακή αστάθεια, η πιθανή ανάπτυξη δενδριτών λιθίου υπό υπερφόρτιση, καθώς και η ευφλεκτότητα του οργανικού ηλεκτρολύτη συνεισέφεραν σε σοβαρούς κινδύνους θερμικής εκτροπής (Manthiram, 2020). Επιπλέον, η εξάρτηση από κοβάλτιο οδήγησε σε σημαντικές περιβαλλοντικές και ηθικές ανησυχίες, λόγω των συνθηκών εξόρυξης σε περιοχές υψηλού πολιτικού κινδύνου (Zubi & et al., 2018).

Η ανάγκη για βελτίωση των θερμικών χαρακτηριστικών και της μακροχρόνιας σταθερότητας οδήγησε σε σειρά ερευνών για τα υλικά, τη γήρανση και τη δομή των κυττάρων, ώστε να μειωθεί το ρίσκο θερμικής εκτροπής (Nitta & et al., 2015). Οι πρώτες αυτές μπαταρίες αποτέλεσαν τη βάση πάνω στην οποία εδραιώθηκαν οι μεταγενέστερες εξελίξεις.

3.2.1 2η Γενιά

Η δεύτερη γενιά εισήγαγε νέες καθόδους όπως το φωσφορικό σίδηρο λιθίου (LiFePO_4 - LFP), το οξειδίο μαγγανίου λιθίου (LiMn_2O_4 - LMO) και τα συστήματα μικτών οξειδίων μετάλλων NCM (νικέλιο-κοβάλτιο-μαγγάνιο) και NCA (νικέλιο-κοβάλτιο-αλουμίνιο). Οι LFP καθόδοι διακρίθηκαν για τη θερμική και χημική τους σταθερότητα, με μεγάλη διάρκεια ζωής που συχνά υπερβαίνει τους 5.000 κύκλους και πολύ χαμηλή πιθανότητα θερμικής αστάθειας (Zheng & et al., 2018). Αν και η ενεργειακή τους πυκνότητα είναι χαμηλότερη (~90-120 Wh/kg), αποτέλεσαν ιδανική επιλογή για σταθερή αποθήκευση ενέργειας και ηλεκτρικά λεωφορεία (Zhang & et al., 2021).

Οι NCM και NCA καθόδοι επικράτησαν σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα (180-270 Wh/kg), όπως τα ηλεκτρικά οχήματα, προσφέροντας καλύτερη απόδοση και ενεργειακή αποδοτικότητα (Xu et al., 2020). Ωστόσο, παρέμειναν οι ανησυχίες για την εξάρτηση από το κοβάλτιο και τις αυξημένες απαιτήσεις σε θερμική διαχείριση. Οι τελευταίες εξελίξεις επικεντρώθηκαν στη μείωση του ποσοστού κοβαλτίου και την ενίσχυση του ποσοστού νικελίου για μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση (Manthiram, 2020).

Παράλληλα, οι ανόδοι βασισμένες στο $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) χρησιμοποιήθηκαν ως εξαιρετικά σταθερές λύσεις σε εφαρμογές με απαιτήσεις μακρόχρονης κυκλικής ζωής και ταχείας φόρτισης (Wang et al., 2019). Οι LTO ανόδοι παρέχουν πολύ καλή ασφάλεια, καθώς η τάση λειτουργίας τους αποτρέπει τη δημιουργία δενδριτών, αν και έχουν σχετικά χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα (~160 mAh/g).

Η δεύτερη γενιά συνέβαλε καθοριστικά στην ωρίμανση των τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας και δημιούργησε τη βάση για την εξάπλωση των συστημάτων αποθήκευσης σε μικροδίκτυα, ανανεώσιμες πηγές και μεταφορές (Liu et al., 2019).

3.2.3 3η Γενιά

Η τρίτη γενιά μπαταριών λιθίου-ιόντων προσανατολίζεται στη ριζική αύξηση ενεργειακής πυκνότητας (>300 Wh/kg), τη βελτίωση της ασφάλειας και την επέκταση της κυκλικής ζωής. Οι κύριες καινοτομίες περιλαμβάνουν ανόδους βασισμένες στο πυρίτιο (Si), την επανεμφάνιση του μετάλλου λιθίου και τη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών. Το πυρίτιο προσφέρει θεωρητικά έως και 10πλάσια αποθηκευτική ικανότητα σε σχέση με τον γραφίτη (3.600 mAh/g), όμως παρουσιάζει ογκομετρική διαστολή έως 400% κατά τη λιθίωση, προκαλώντας καταστροφή της SEI και αποκόλληση από το ρεύμα συλλογής (Obrovac and Chevrier, 2014).

Η χρήση νανοδομημένων ανόδων πυριτίου, όπως Si-nanoparticles, Si@C σύνθετα και silicon nanowires, έχει επιτρέψει την επίτευξη σταθερών κύκλων >1.000 με ενεργειακές πυκνότητες >1.200 mAh/g (Xu et al., 2021). Επιπλέον, η χρήση πυριτίου σε συνδυασμό με νανο-άνθρακα ενισχύει την αγώγιμη δομή και μειώνει τη διαστολή.

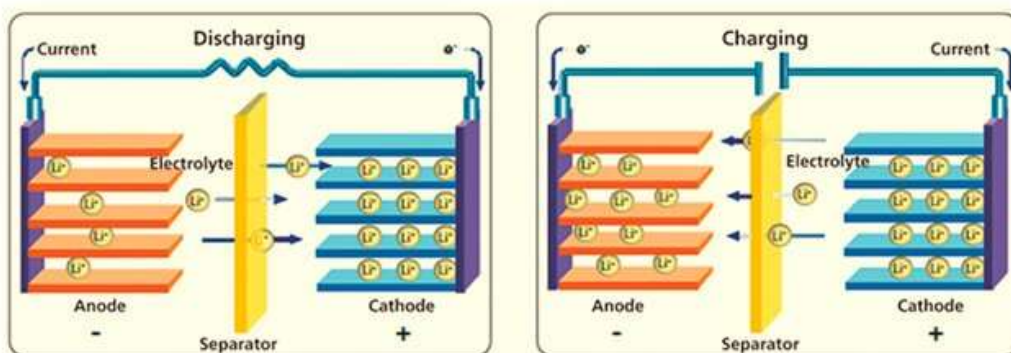
Οι στερεοί ηλεκτρολύτες, είτε βασισμένοι σε οξείδια (LLZO, LATP) είτε σε θειούχα ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$), προσφέρουν σημαντική βελτίωση σε θέματα ασφάλειας και σταθερότητας σε σύγκριση με τους υγρούς ηλεκτρολύτες. Επιτρέπουν τη χρήση ανόδων λιθίου μετάλλου, αυξάνοντας την ενεργειακή πυκνότητα πάνω από 400 Wh/kg (Chen et al., 2020). Ωστόσο, η αντίσταση στη διεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-ανόδου και η ανάπτυξη δενδριτών παραμένουν σημαντικά ερευνητικά πεδία (Zhang et al., 2020).

Τα στερεά κύτταρα Li-metal αναμένονται να αποτελέσουν το επόμενο βήμα για EV εφαρμογές μετά το 2028, προσφέροντας μεγαλύτερη αυτονομία, ταχύτερη φόρτιση και υψηλότερη κυκλική σταθερότητα (Janek and Zeier, 2016). Οι τεχνολογίες αυτές βρίσκονται στο επίκεντρο μεγάλων ερευνητικών και βιομηχανικών επενδύσεων, με στόχο την εμπορική διάθεση προηγμένων κυττάρων που θα ξεπερνούν τα σημερινά όρια.

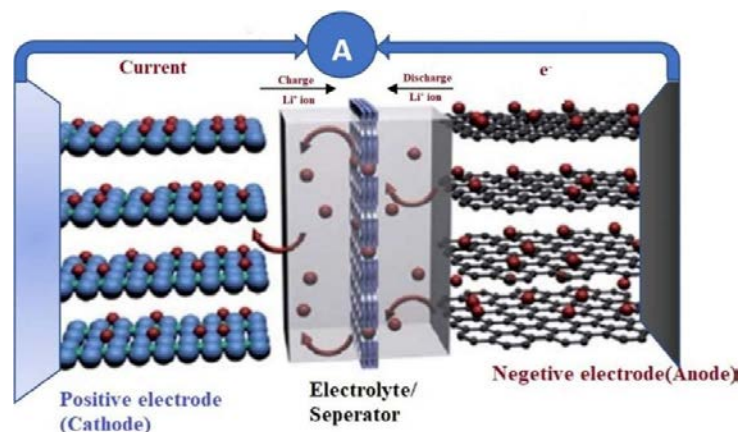
3.3 Αρχή Λειτουργίας και Ανατομία των Μπαταριών Ιόντων Λιθίου

3.3.1 Αρχή Λειτουργίας

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου λειτουργούν με την αναστρέψιμη διεργασία της παρεμβολής (intercalation) και αποπαρεμβολής (de-intercalation) ιόντων Li^+ μεταξύ δύο υλικών-φορέων που διαχωρίζονται από έναν ιοντικά αγώγιμο αλλά ηλεκτρονικά μονωτικό διαχωριστή και πληρούνται με υγρό ηλεκτρολύτη, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος για να παραγάγουν έργο. Κατά τη φόρτιση, μια εξωτερική πηγή ισχύος οδηγεί τα ιόντα Li^+ έξω από το θετικό ηλεκτρόδιο (συνήθως οξείδιο μεταβατικών μετάλλων - transition-metal oxide ή φωσφορικό άλας - phosphate), μέσω του ηλεκτρολύτη και του διαχωριστή, και μέσα στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (συνήθως γραφίτης). Η ισορροπία φορτίου διατηρείται από τη ροή ηλεκτρονίων από τον συλλέκτη ρεύματος της καόδου μέσω του φορτιστή προς τον συλλέκτη της ανόδου, κατά την εκφόρτιση η διαδικασία αντιστρέφεται υπό την ηλεκτροκινητική δύναμη της κυψέλης. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος καθορίζεται κυρίως από τη διαφορά του χημικού δυναμικού του λιθίου στους δύο φορείς, έτσι η επιλογή των πλεγμάτων και των ζευγών οξειδοαναγωγής καθορίζει την ενεργειακή πυκνότητα και το διαθέσιμο παράθυρο τάσης της κυψέλης (Nitta & et al., 2015; Koech & et al., 2024).



Διάγραμμα 16 Βασική Αρχή Λειτουργίας Μπαταρίας Λιθίου-Ιόντων (Han & et al., 2019)



Διάγραμμα 17 Απλοποιημένη Σχηματική Αναπαράσταση της Αρχής Λειτουργίας μίας μπαταρίας Ιόντων Λθίου (Jha & Krishnamurthy, 2022)

Η εισαγωγή ιόντων Li^+ στον γραφίτη πραγματοποιείται μέσω μιας γνωστής ακολουθίας σταδιακών ενώσεων ($\dots \rightarrow \text{LiC}_{12} \rightarrow \text{LiC}_6$) που σταθεροποιούνται από προϊόντα αναγωγής του διαλύτη τα οποία σχηματίζουν τη στερεή διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη (SEI). Επειδή το δυναμικό του γραφίτη κατά τη λιθίωση προσεγγίζει τα 0 V έναντι του Li/Li^+ , ο ηλεκτρολύτης είναι θερμοδυναμικά ασταθής και πρέπει να αποσυντεθεί μερικώς ώστε να σχηματίσει μία παθητικοποιημένη διεπιφάνεια SEI που μπλοκάρει τη ροή ηλεκτρονίων ενώ επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων Li^+ . Μία μηχανικά και χημικά ανθεκτική διεπιφάνεια SEI μειώνει την αύξηση της αντίστασης και περιορίζει τη συνεχή διάσπαση του ηλεκτρολύτη, αντίθετα, μία μη ομοιόμορφη ή εύθραυστη SEI ενθαρρύνει την περαιτέρω αναγωγή ηλεκτρολύτη, την απώλεια διαθέσιμου λιθίου και πιθανή επιμετάλλωση λιθίου υπό συνθήκες ταχείας φόρτισης ή χαμηλής θερμοκρασίας (Gao, et al., 2021). Στο θετικό ηλεκτρόδιο, η οξείδωση του ηλεκτρολύτη και η δράση του οξυγόνου στο πλέγμα σε υψηλά δυναμικά δημιουργούν τη διεπιφάνεια καθόδου–ηλεκτρολύτη (CEI), της οποίας η σύσταση και η ανθεκτικότητα καθορίζουν την αύξηση της αντίστασης, την έκλυση οξυγόνου και τη διάλυση μεταλλικών ιόντων, η σχεδίαση ηλεκτρολυτών και οι επικαλύψεις σωματιδίων μετριάζουν αυτές τις αντιδράσεις και επεκτείνουν το πρακτικό ανώτερο όριο τάσης (Nitta & et al., 2015).

Από πλευράς μεταφοράς, η κυψέλη λειτουργεί ως μέσο μεταφορά φορτίου στις διεπιφάνειες, διάχυση στερεάς φάσης μέσα στα ενεργά σωματίδια και αγωγής ιόντων μέσω πορωδών ηλεκτροδίων και διαχωριστής. Τα σύνθετα ηλεκτρόδια αποτελούνται από ενεργά σωματίδια, αγωγίμο άνθρακα και πολυμερή που σχηματίζουν αγωγίμο δίκτυα και πορώδη κανάλια πληρωμένα με ηλεκτρολύτη. Η ιοντική μεταφορά περιορίζεται από τη στρεπτικότητα των πόρων και τον αριθμό μεταφοράς του ηλεκτρολύτη, ενώ η διάχυση στη στερεά φάση θέτει το όριο στον ρυθμό με τον οποίο εξισορροπούνται τα γραμμικά προφίλ συγκέντρωσης μέσα στα σωματίδια, συνεπώς η φαινομενική ικανότητα ρυθμού καθορίζεται από την πιο αργή από αυτές τις αντιστάσεις σε συνδυασμό με τις ωμικές πτώσεις στους συλλέκτες και τις επαφές. Σε υψηλούς ρυθμούς, το σύστημα μεταβαίνει από καθεστώς περιορισμένο από τις αντιδράσεις σε καθεστώς περιορισμένο από τη μεταφορά, αυξάνοντας τις υπερτάσεις και μειώνοντας την αξιοποιήσιμη χωρητικότητα σε υψηλά C-rates (Koech & et al., 2024).

Τα στρωματοποιημένα οξείδια όπως το $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ (NMC) ή το LiCoO_2 προσφέρουν υψηλά μέσα δυναμικά επειδή τα ζεύγη οξειδοαναγωγής των μεταλλικών στοιχείων μετάπτωσης (π.χ. $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$) βρίσκονται σε υψηλά χημικά δυναμικά για εξαγωγή λιθίου, το LiFePO_4

εμφανίζει δύο φάσεις λόγω του κενού ανάμιξης μεταξύ FePO_4 και LiFePO_4 . Το δυναμικό παρεμβολής του γραφίτη βρίσκεται κοντά στα 0–0,25 V έναντι Li/Li^+ , μεγιστοποιώντας την τάση πλήρους κυψέλης αλλά πλησιάζοντας τις συνθήκες που μπορούν να προκαλέσουν επιμετάλλωση λιθίου αν οι τοπικές υπερτάσεις ξεπεράσουν την ισορροπία (Liu & et al., 2016; Nitta & et al., 2015). Κινητικά, οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου σε κάθε διεπιφάνεια ακολουθούν συμπεριφορά τύπου Butler–Volmer, με πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής που εξαρτώνται από τις δραστηριότητες του Li^+ και τη δομή της διεπιφάνειας, όταν η SEI είναι συμπαγής και αγωγίμη σε ιόντα Li^+ , δρα ως λεπτός στερεός ηλεκτρολύτης που επιτρέπει μεταφορά ιόντων ενώ εμποδίζει τα ηλεκτρόνια, έτσι το αποτελεσματικό ρεύμα ανταλλαγής παραμένει υψηλό. Όταν η SEI γίνεται παχιά ή πλούσια σε ανόργανα που εμποδίζουν τη μεταφορά ιόντων, η κινητική της διεπιφάνειας επιβραδύνεται και οι υπερτάσεις αυξάνονται (Meda, Sutradhar, & Kundu, 2022).

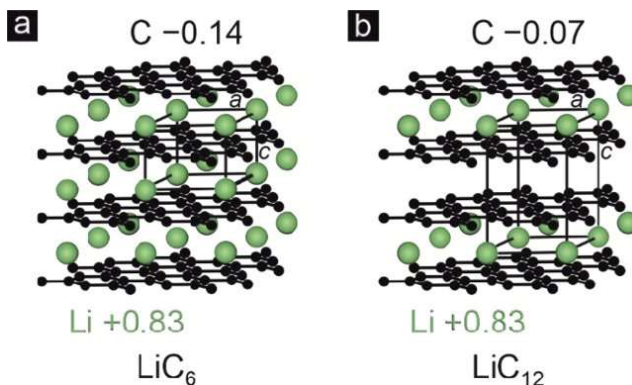
Ο ηλεκτρολύτης καθορίζει τόσο τη μεταφορά όσο και τη χημεία των διεπιφανειών. Το άλας LiPF_6 σε μίγματα ανθρακικών (EC με EMC/DMC/DEC) προσφέρει υψηλή αγωγιμότητα και ευνοϊκή χημεία SEI στον γραφίτη αλλά είναι ευαίσθητο στην υγρασία και θερμικά ασταθές. Εναλλακτικά άλατα όπως LiFSI/LiTFSI και διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης οδηγούν σε δομές διαλύματος με μεγαλύτερη συμμετοχή ανιόντων, αποδίδοντας SEI/CEI πλούσιες σε LiF με καλύτερη σταθερότητα και μικρότερη αύξηση αντίστασης, αν και η συμβατότητα με αλουμίνιο και το κόστος παραμένουν περιοριστικοί παράγοντες. Πρόσθετα όπως το VC και το FEC λειτουργούν ως θυσιαστικά αναγωγικά που αποσυντίθενται σχηματίζοντας ανθεκτικές διεπιφάνειες πλούσιες σε LiF , ιδιαίτερα χρήσιμες για ανόδους που περιέχουν Si και παρουσιάζουν μεγάλες μεταβολές όγκου (Koech & et al., 2024; Meda, Sutradhar, & Kundu, 2022).

3.3.2 Ανατομία

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs) είναι συσκευές φαινομενικά απλές, των οποίων όμως η απόδοση και η ασφάλεια προκύπτουν από μία στενά ενσωματωμένη δομή: πορώδη σύνθετα ηλεκτρόδια πάνω σε μεταλλικούς συλλέκτες ρεύματος, ένας πορώδης πολυμερικός διαχωριστής εμποτισμένος με άλας λιθίου σε οργανικούς εστέρες, και ένα ερμητικά σφραγισμένο περίβλημα με ακροδέκτες για συλλογή ρεύματος. Το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος κατά την εκφόρτιση) είναι συνήθως ένα οξειδίο εισαγωγής λιθίου (π.χ. LFP, NMC, NCA, LMO, LCO), το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος κατά την εκφόρτιση) είναι συχνότερα γραφίτης (μερικές φορές μείγμα με πυρίτιο ή αντικαθίσταται από $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), και ο υγρός ηλεκτρολύτης είναι συνήθως LiPF_6 διαλυμένο σε μίγματα κυκλικών και γραμμικών ανθρακικών εστέρων (π.χ. EC με DMC/EMC/DEC). Τα σύνθετα ηλεκτρόδια περιέχουν επίσης πολυμερικό συνδετικό (PVDF στην κάθοδο, CMC/SBR ή PVDF στην άνοδο) και αγωγίμα πρόσθετα άνθρακα που δημιουργούν ηλεκτρονικό δίκτυο μέσα στη μάζα του μονωτικού ενεργού υλικού. Οι κυψέλες συσκευάζονται σε κυλινδρική, πρισματική ή επίπεδη (pouch) μορφή, αλλά ανεξαρτήτως μορφής το ίδιο βασικό σύστημα – κάθοδος/διαχωριστής/άνοδος, κορεσμένο με ηλεκτρολύτη – καθορίζει τα τελικά όρια για την ενέργεια, την ισχύ, τη διάρκεια ζωής και την ασφάλεια (Nitta et al., 2015; Chen et al., 2021; Berg et al., 2020; Lingappan et al., 2023).

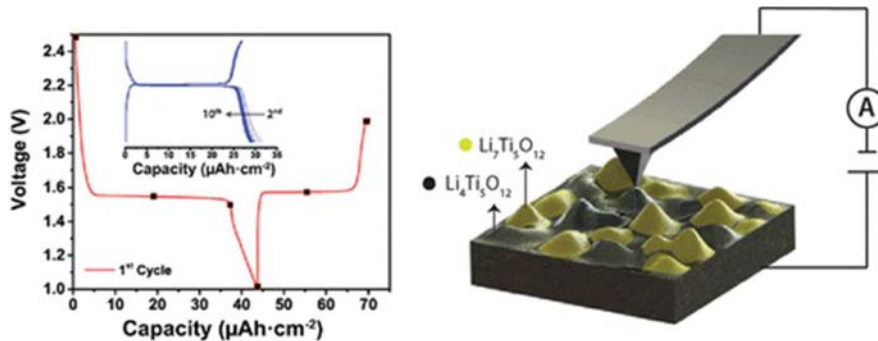
Η άνοδος, ως συμπλήρωμα της καθόδου, παίζει καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία της μπαταρίας. Ο γραφίτης είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό, κυρίως λόγω της χαμηλής του δυναμικής έναντι του λιθίου, που επιτρέπει υψηλή τάση κυψέλης, ικανοποιητικής ειδικής χωρητικότητας (372 mAh g^{-1} για το LiC_6), χαμηλού δυναμικού έναντι του Li/Li^+ (επιτρέποντας

υψηλή τάση κυψέλης), σχετικά μικρές μεταβολές όγκου κατά τον κύκλο και χαμηλό κόστος. Η εισαγωγή λιθίου στον γραφίτη γίνεται μέσω σταδιακών φάσεων, γεγονός που αφήνει μικρό αλλά υπαρκτό κίνδυνο επιμετάλλωσης λιθίου σε υψηλούς ρυθμούς, χαμηλές θερμοκρασίες ή υψηλές καταστάσεις φόρτισης.



Διάγραμμα 18 Αναπαράστασεις των κρυσταλλικών δομών του α) LiC₆ και β) LiC₁₂. Τα μοναδιαία κελιά απεικονίζονται με μαύρες γραμμές. Τα αντίστοιχα φορτία Löwdin απεικονίζονται, φανερώνοντας ότι στο LiC₁₂, υπάρχει πιο αραιή κατανομή ηλεκτρονικού φορτίου ανά άτομο άνθρακα (C -0.07) λόγω χαμηλότερης περιεκτικότητας σε λίθιο. (Ertural & et al., 2021)

Ωστόσο, η χρήση γραφίτη μπορεί να οδηγήσει σε επικίνδυνη επιμετάλλωση λιθίου υπό ακραίες συνθήκες, όπως πολύ υψηλοί ρυθμοί φόρτισης ή χαμηλές θερμοκρασίες. Για να αποφευχθεί αυτό, δοκιμάζονται εναλλακτικά υλικά όπως το Li₄Ti₅O₁₂ (LTO), το οποίο είναι γνωστό ως «ανόδιο μηδενικής καταπόνησης όγκου» (zero-strain anode), καθώς δεν υφίσταται σημαντικές μεταβολές όγκου κατά τον κύκλο λιθίωσης/απολιθίωσης. Το LTO προσφέρει μεγάλη διάρκεια ζωής και εξαιρετική ασφάλεια, αν και εις βάρος της ενεργειακής πυκνότητας (Verde et al., 2016). Επιπλέον, η ενσωμάτωση πυριτίου είτε ως πρόσθετο στον γραφίτη είτε ως αυτόνομο ανόδιο υπόσχεται πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα, αλλά συνοδεύεται από σημαντικές προκλήσεις λόγω των μεγάλων μεταβολών όγκου που φτάνουν έως και 300% κατά τη λιθίωση, προκαλώντας μηχανική καταπόνηση και αποκόλληση από τον συλλέκτη (Zhang et al., 2021).



Διάγραμμα 19 Μετασχηματισμός φάσης κατά τη λιθίωση μίας ανόδου Li₄Ti₅O₁₂ (Verde & et al., 2016)

Από την πλευρά του θετικού ηλεκτροδίου, η χημεία της καθόδου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ενέργεια, την ασφάλεια και το κόστος της κυψέλης. Τα στρωματοποιημένα οξειδία όπως τα NMC και NCA προσφέρουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα αλλά αντιμετωπίζουν προβλήματα επιφανειακής αντιδραστικότητας, έκλυσης οξυγόνου σε καταστάσεις κατάχρησης και μικρορωγμών που επιταχύνουν την υποβάθμιση· οι παραλλαγές με υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο (π.χ. NMC811) αυξάνουν περαιτέρω την ενέργεια αλλά απαιτούν πιο αυστηρό έλεγχο στη διαδικασία και στη σταθερότητα των

διεπιφανειών. Το ολιβινικό LiFePO_4 (LFP) θυσιάζει λίγη ενέργεια για εξαιρετική θερμική σταθερότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής, καθιστώντας το ελκυστικό για εφαρμογές όπου η ασφάλεια και το κόστος είναι κρίσιμα. Το σπινελικό LMO προσφέρει υψηλή ικανότητα ρεύματος αλλά παρουσιάζει προβλήματα διάλυσης μαγγανίου σε υψηλές θερμοκρασίες και τάσεις. Αυτές οι υλικο-ειδικές αδυναμίες και οι στρατηγικές αντιμετώπισής τους (επιστρώσεις επιφανείας, σχεδίαση ηλεκτρολύτη, βαθμιδωτές δομές σωματιδίων) είναι κεντρικές για το πώς σχεδιάζονται οι σύγχρονες κυψέλες (Nitta et al., 2015; Wu et al., 2024; Saleem et al., 2024).

Οι συλλέκτες ρεύματος αποτελούν τους «σιωπηλούς υποστηρικτές»: φύλλα αλουμινίου για την κάθοδο και φύλλα χαλκού για την άνοδο προσφέρουν χαμηλή αντίσταση και μηχανική στήριξη ενώ αντιστέκονται στη διάβρωση στο αντίστοιχο δυναμικό. Παρ' όλα αυτά, και οι δύο μπορεί να αποτύχουν όταν εκτεθούν σε συνθήκες πέρα από τα όρια σχεδιασμού ή σε επιθετικές χημικές καταστάσεις: το αλουμίνιο μπορεί να διαβρωθεί υπό υψηλή τάση και παρουσία HF, ενώ ο χαλκός μπορεί να διαλυθεί σε υψηλά δυναμικά κατά την υπερφόρτιση ή σε τοπικές υπερτάσεις. Έρευνες σε επιφανειακή υφή, επιστρώσεις και σύνθετους ή υπέρλεπτους συλλέκτες στοχεύουν στη μείωση της μάζας και τη βελτίωση της πρόσφυσης και της αντοχής χωρίς να θυσιάζουν την αγωγιμότητα (Gabryelczyk et al., 2021; Jeong et al., 2022; Liu et al., 2024).

Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, ο διαχωριστής είναι μία μικροπορώδης πολυμερική μεμβράνη – συνήθως πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP) ή πολυστρωματικά PP/PE – της οποίας η μοναδική αποστολή είναι να αποτρέπει την ηλεκτρονική επαφή ενώ επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων. Οι εμπορικοί διαχωριστές εμφανίζουν τυπικά πορώδη 40–50% με υπομικρονικούς πόρους· επιφανειακές κατεργασίες και κεραμικές επιστρώσεις βελτιώνουν τη διαβρεξιμότητα από τον ηλεκτρολύτη, τη θερμική σταθερότητα και τη μηχανική αντοχή. Οι πολυολεφινικοί διαχωριστές μπορούν να «κλείσουν» μέσω κατάρρευσης των πόρων κοντά στο σημείο τήξης του PE, αλλά συρρικνώνονται όταν υπερθερμανθούν· κεραμικά επικαλυμμένοι ή σύνθετοι διαχωριστές μειώνουν τη συρρίκνωση και αυξάνουν τα όρια ασφαλείας. Ο σχεδιασμός του διαχωριστή συνδέεται άμεσα με την ικανότητα υψηλού ρυθμού (μέσω της στρεπτικότητας και της διαβρεξιμότητας) και την ανοχή στην κατάχρηση (Venugopal et al., 1999; Lingappan et al., 2023; Babiker et al., 2023).

Ο ηλεκτρολύτης – συνήθως $\sim 1 \text{ M LiPF}_6$ σε μίγμα κυκλικών (EC) και γραμμικών (DMC/EMC/DEC) ανθρακικών εστέρων – διαμεσολαβεί τη μεταφορά ιόντων Li^+ και σχηματίζει παθητικοποιημένες διεπιφάνειες. Το EC είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στη σταθεροποίηση του γραφίτη μέσω σχηματισμού ανθεκτικής SEI, ενώ οι γραμμικοί εστέρες μειώνουν το ιξώδες και βελτιώνουν τη μεταφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλούς ρυθμούς. Το LiPF_6 παραμένει το βιομηχανικό πρότυπο επειδή διαλύεται καλά στα ανθρακικά και επιτρέπει τη δημιουργία στερεών διεπιφανειών, αλλά είναι θερμικά ασταθές και επιρρεπές σε υδρόλυση και παραγωγή PF_5/HF , τα οποία μπορούν να καταλύσουν διάλυση μεταλλικών στοιχείων και εξέλιξη αερίων. Εναλλακτικά άλατα όπως το LiFSI και ειδικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης ή «τοπικά υψηλής συγκέντρωσης» επιδιώκουν βελτιωμένη αγωγιμότητα και σταθερότητα, ισορροπώντας ταυτόχρονα το κόστος και τη συμβατότητα με το αλουμίνιο (Liao et al., 2020; Li et al., 2016; Han et al., 2024).

Τα «ανενεργά» συστατικά διαμορφώνουν σημαντικά την απόδοση. Τα συνδετικά PVDF προσφέρουν χημική σταθερότητα και πρόσφυση στις καθόδους αλλά απαιτούν επεξεργασία με NMP· τα υδατικά συστήματα CMC/SBR κυριαρχούν στις ανόδους γραφίτη, μειώνοντας το κόστος

και διευκολύνοντας την ξήρανση ενώ ρυθμίζουν την πορώδη δομή και τη μηχανική ακεραιότητα. Η επιλογή συνδετικού επηρεάζει τη ρεολογία του πολτού, την ομοιομορφία της επίστρωσης, τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίων/συνδετικού και ακόμη και τη σύσταση της SEI. Τα αγωγίμα πρόσθετα (carbon black, γραφίτης, CNTs, γραφένιο) δημιουργούν το ηλεκτρονικό δίκτυο στο ηλεκτρόδιο· οι επιφάνειές τους και η μορφολογία των συσσωματωμάτων τους επηρεάζουν όχι μόνο την ηλεκτρονική αγωγιμότητα αλλά και τη διανομή του ηλεκτρολύτη και τον λεγόμενο «τομέα άνθρακα-συνδετικού» που μπορεί να καθορίσει την αντίσταση, την απόδοση σε υψηλούς ρυθμούς και τη γήρανση. Η προσεκτική ισορροπία ενεργού υλικού, συνδετικού και αγωγίμου άνθρακα (συνχά ~90:5:5 κατά βάρος, αλλά εξαρτάται από τη χημεία και τη διαδικασία) αποτελεί μέρος της «κρυφής» ανατομίας της κυψέλης (Lim et al., 2015; Entwistle et al., 2022; Lu et al., 2024; Yücel et al., 2024).

Η μικροδομή – η χωρική διάταξη σωματιδίων, πόρων και συνδετικού/άνθρακα – συνδέει τα υλικά με τη μακροσκοπική συμπεριφορά. Η πορώδης δομή καθορίζει τις διαδρομές ιόντων. Πολύ μικρή πορώδης δομή περιορίζει τη μεταφορά ιόντων και αυξάνει την πόλωση συγκέντρωσης· υπερβολική πορώδης μειώνει την ενεργειακή πυκνότητα και τη μηχανική συνοχή. Το πάχος του ηλεκτροδίου προσθέτει ακόμη μία αντιστάθμιση: οι παχιές επιστρώσεις αυξάνουν την ειδική χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας αλλά μπορεί να καταστούν περιορισμένες ως προς τη μεταφορά σε υψηλά ρεύματα. Η σύγχρονη κατασκευή ρυθμίζει τη διανομή μεγέθους πόρων, τη θέση του συνδετικού/άνθρακα και την ανισοτροπία για να ελαχιστοποιήσει τη στρεπτικότητα διατηρώντας τη συνδεσιμότητα και τη μηχανική σταθερότητα, με όλο και μεγαλύτερη βοήθεια από in-situ/operando διαγνωστικές και μοντέλα μικροδομής (Haverkort, 2019; Parikh et al., 2020; Lu et al., 2020; Boyce et al., 2022; Sun et al., 2024).

Εκεί όπου ο ηλεκτρολύτης συναντά το ενεργό υλικό, σχηματίζονται και εξελίσσονται παθητικοποιημένες διεπιφάνειες. Στον γραφίτη, η στερεή διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη (SEI) είναι ένα μωσαϊκό ανόργανων (π.χ. Li_2CO_3 , LiF , Li_2O) και οργανικών (πολυανθρακικά, ROCO_2Li) συστατικών, των οποίων η σύσταση εξαρτάται από τον διαλύτη/άλας/πρόσθετα, το δυναμικό και τη θερμοκρασία. Μία καλή SEI πρέπει να είναι ιοντικά αγωγίμη για το Li^+ , ηλεκτρονικά μονωτική, μηχανικά ανθεκτική και χημικά σταθερή· καταναλώνει όμως λίθιο και ηλεκτρολύτη κατά τον σχηματισμό και την ανάπτυξή της, δημιουργώντας εγγενή αντιστάθμιση μεταξύ προστασίας και απώλειας ενεργού λιθίου. Δεκαετίες επιφανειακής ανάλυσης έχουν χαρτογραφήσει τη χημεία της SEI, και σύγχρονα operando εργαλεία παρακολουθούν την κινητική και μηχανική της· πρόσθετα σχηματισμού μεμβράνης όπως VC και FEC είναι βασικά ακριβώς επειδή κατευθύνουν τη σύσταση της SEI προς πιο σταθερές, πλούσιες σε LiF δομές που αντιστέκονται στη συν-εισαγωγή διαλύτη και στη ρωγμάτωση (Verma et al., 2010; Heiskanen et al., 2019; Kitz et al., 2020).

Μία συγγενής αλλά διακριτή παθητικοποίηση, η διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη (CEI), σχηματίζεται σε καθόδους υψηλής τάσης και αναγνωρίζεται όλο και περισσότερο ως κρίσιμος παράγοντας διάρκειας ζωής και ασφάλειας. Σε καθόδους με υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο, η οξείδωση του ηλεκτρολύτη και η έκλυση οξυγόνου μπορούν να προκαλέσουν αναδόμηση επιφανείας, μικρορωγμές και διάλυση μεταλλικών στοιχείων· ειδικά στρώματα CEI – μέσω σχεδίασης ηλεκτρολύτη, πρόσθετων και επιστρώσεων επιφανείας – μετριάζουν αυτές τις οδούς μπλοκάροντας τις παρασιτικές αντιδράσεις και σταθεροποιώντας τα όρια κόκκων. Ο έλεγχος της CEI είναι έτσι ουσιώδης για την επίτευξη λειτουργίας σε υψηλή τάση και την αξιοποίηση καθόδων

υψηλού νικελίου χωρίς επιτάχυνση εξέλιξης αερίων ή αύξηση αντίστασης (Wang et al., 2021; Zhang et al., 2021; Bouguern et al., 2024).

Η ασφάλεια αποτελεί το τελικό συστημικό χαρακτηριστικό αυτής της ανατομίας. Η θερμική διαφυγή (thermal runaway, TR) είναι μία αλυσίδα εξώθερμων γεγονότων – αποσύνθεση SEI, αντιδράσεις ανόδου–ηλεκτρολύτη, έκλυση οξυγόνου και αντιδράσεις καθόδου, καύση.

Κεφάλαιο 4°

Πρόσφατες Εξελίξεις και Μελέτες στη Γήρανση των Μπαταριών Ιόντων Λιθίου

4.1 Ο κύκλος Ζωής των Μπαταριών Ιόντων Λιθίου

4.1.1 Γενικά

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούν μια κατηγορία ηλεκτροχημικών συστημάτων αποθήκευσης που έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτενούς έρευνας ήδη από τη δεκαετία του 1980. Αν και οι επιδράσεις του ρυθμού φόρτισης και εκφόρτισης, καθώς και της παρατεταμένης λειτουργίας σε κύκλους, δεν έχουν πλήρως αποσαφηνιστεί, είναι γνωστό ότι επηρεάζουν σημαντικά τη διάρκεια ζωής, το κόστος και τη συνολική απόδοση των συστημάτων αυτών (Gaberšček, 2021).

Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα, υπάρχουν διάφοροι τύποι μπαταριών λιθίου, όπως οι Li-ion, Li-metal, Li-air, Li-polymer και Li-S. Οι μπαταρίες Ιόντων Λιθίου αποτελούν έναν από τους πιο διαδεδομένους τύπους εμπορικά διαθέσιμης αποθήκευσης ενέργειας λόγω της μεγαλύτερης διάρκειας κύκλου ζωής τους.

Πίνακας 2 Κύριοι τύποι και δομές επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου (Paul & et al., 2024)

Τύπος Μπαταρίας	Άνοδος	Κάθοδος	Ηλεκτρολύτης
Li-ion	Γραφίτικός άνθρακας	lithium oxide	Υγρά οργανικά ανθρακικά άλατα, πολυμερή ή στερεά
Li-metal	Λίθιο μέταλλο / Κράμα λιθίου	Διοξείδιο του μαγγανίου, Οξείδιο του βανάδιου, Δισουλφίδιο του μολυβδαινίου	Μη υδατικό διάλυμα
Li-air	Λίθιο μέταλλο	Αέρας	Υδατικό, απρωτικό ή στερεό
Li-S	Λίθιο μέταλλο	elemental sulfur	Υγρός οργανικός ηλεκτρολύτης

Οι κλασικές μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούνται συνήθως από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και την κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο), έναν υγρό ηλεκτρολύτη που διευκολύνει τη μετακίνηση των ιόντων λιθίου μεταξύ τους, καθώς και έναν πορώδη διαχωριστή που δρα ως μονωτικό ώστε να αποτρέπεται η άμεση ηλεκτρική επαφή. Για το υλικό της ανόδου χρησιμοποιείται συχνά ο γραφίτης, ενώ εναλλακτικά εξετάζονται υλικά με υψηλότερη χωρητικότητα, όπως το πυρίτιο, διάφορα μεταλλικά οξείδια και κράματα μετάλλων (Rouholamini & et al., 2022). Τα πιο σημαντικά υλικά καθόδου για τις μπαταρίες Li-ion είναι το LiCoO_2 , τα Li-Mn-O , το LiFePO_4 και τα επιστρωματωμένα οξείδια μετάλλων λιθίου (Li-layered metal oxides) (Chi & et al., 2021).

Οι υγροί ηλεκτρολύτες, οι οποίοι παίζουν καθοριστικό ρόλο για την ασφάλεια των στοιχείων, αποτελούνται από τήγματα αλάτων με σχετικά χαμηλά σημεία τήξης, συνήθως μικρότερα από $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Francis, Kyratzis, & Best, 2020). Κύρια χαρακτηριστικά ενός ηλεκτρολύτη είναι η διαλυτότητα του άλατος, η ιοντική αγωγιμότητα, η δραστικότητα του λιθίου και η ηλεκτροχημική του σταθερότητα. Επιπλέον, η ικανότητα του ηλεκτρολύτη να διαβρέχει αποτελεσματικά τα ηλεκτρόδια και τον διαχωριστή μπορεί να επηρεάσει ουσιαστικά την απόδοση της κυψέλης (Francis, Kyratzis, & Best, 2020).

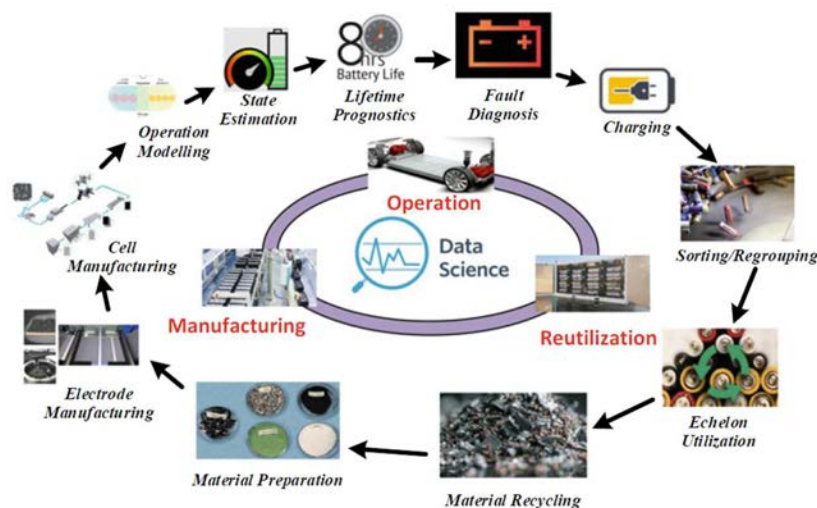
Οστόσο, τα κύρια μειονεκτήματα της συμβατικής μπαταρίας Ιόντων Λιθίου είναι η πιθανότητα διαρροής του ηλεκτρολύτη και ο σχηματισμός δενδριτών λιθίου, οι οποίοι την καθιστούν επιρρεπή σε έκρηξη (Kim & et al., 2015).

Πίνακας 3 Εφαρμογές Διαφόρων Τύπων Μπαταριών Λιθίου (Paul & et al., 2024)

Τύπος Μπαταρίας	Εφαρμογές
Li-ion	Αποθήκευση ενέργειας σε επίπεδο δικτύου
Li-ion	Φορητές ηλεκτρονικές συσκευές
Li-ion	Διαστημικές εφαρμογές
Li-ion	Δορυφορικές και αεροπορικές εφαρμογές
Li-ion	Ιατρικές συσκευές
Li-ion	Ηλεκτρικά οχήματα (EVs)
Li-metal	Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας επόμενης γενιάς
Li-metal	Ιατρικές συσκευές
Li-air	Αυτοκινητοβιομηχανία
Li-air	Έξυπνο δίκτυο
Li-polymer	Drones
Li-polymer	Ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα (EV και HEV)
Li-polymer	UPS
Li-S	Ηλεκτρικό όχημα
Li-S	Φορητές ηλεκτρονικές συσκευές
Li-S	Διαστημικές εφαρμογές

4.1.2 Διάρκεια Ζωής

Όπως συμβαίνει με κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου υφίστανται φθορά με την πάροδο του χρόνου, χάνοντας σταδιακά τη δυνατότητά τους να αποθηκεύουν και να παρέχουν ενέργεια αποδοτικά. Για τη διασφάλιση τόσο της ασφάλειας όσο και της απόδοσης, απαιτείται η εφαρμογή στρατηγικών διαχείρισης σε όλη τη διάρκεια ζωής τους. Το σχηματικό διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζει τα τρία βασικά στάδια ζωής μιας μπαταρίας: την παραγωγή, τη χρήση και την επαναχρησιμοποίηση. Η φάση της παραγωγής περιλαμβάνει διεργασίες όπως η προετοιμασία των υλικών, η κατασκευή ηλεκτροδίων και η συναρμολόγηση των κυψελών.



Διάγραμμα 20 Σχηματικό Διάγραμμα της πλήρους διάρκειας ζωής μιας μπαταρίας (Liu & et al., 2022)

Επειδή η διαδικασία κατασκευής επηρεάζει καθοριστικά παραμέτρους όπως ο λόγος όγκου και το πάχος των ηλεκτροδίων, τα οποία με τη σειρά τους προσδιορίζουν την αρχική απόδοση της μπαταρίας, είναι απαραίτητο η παραγωγική γραμμή να οργανώνεται σωστά. Μια ορθή διαχείριση εξασφαλίζει τον σχηματισμό κατάλληλων δομών ηλεκτροδίων που προσφέρουν καλή ηλεκτρική και ιοντική αγωγιμότητα με τον συλλέκτη ρεύματος, ακόμη και όταν χρησιμοποιούνται περιορισμένες ποσότητες προσθέτων.

Αφού κατασκευαστεί μια μπαταρία με χωρητικότητα 100%, θα λειτουργήσει σε διάφορες εφαρμογές με υψηλές απαιτήσεις ενέργειας ή ισχύος, όπου η χωρητικότητα της μπαταρίας θα υποβαθμίζεται σταδιακά. Δεδομένου ότι οι μπαταρίες ιόντων λιθίου με χωρητικότητα άνω του 80% είναι κατάλληλες για την υποστήριξη της ισχύος και της ενέργειας ενός ηλεκτρικού οχήματος (EV), η διαδικασία κατά την οποία η χωρητικότητα της μπαταρίας μειώνεται από 100% σε 80% ορίζεται από διάφορους ερευνητές (Liu & et al., 2022) ως το δεύτερο στάδιο της πλήρους διάρκειας ζωής της μπαταρίας και ονομάζεται στάδιο λειτουργίας.

Κατά τη διαχείριση της λειτουργίας της μπαταρίας, προηγμένες στρατηγικές για πολυάριθμες πτυχές, όπως η εκτίμηση της κατάστασης της μπαταρίας, η πρόγνωση διάρκειας ζωής, η διάγνωση βλαβών και η φόρτιση, πρέπει να σχεδιάζονται προσεκτικά για να διασφαλίζεται η αποδοτικότητα, η απόδοση και η ασφάλεια της μπαταρίας.

Όταν η χωρητικότητα μιας μπαταρίας μειωθεί κάτω από το 80% της ονομαστικής της τιμής, δεν θεωρείται πλέον κατάλληλη για χρήση σε ηλεκτρικά οχήματα (EV). Σε αυτό το σημείο, αποσύρεται από την εφαρμογή στα EV και εισέρχεται στο τρίτο στάδιο του κύκλου ζωής της, το οποίο πολλοί ερευνητές περιγράφουν ως στάδιο επαναχρησιμοποίησης.

Παρά τον τερματισμό της χρήσης τους σε οχήματα, οι μπαταρίες αυτές εξακολουθούν να έχουν σημαντική οικονομική και περιβαλλοντική αξία, καθώς μπορούν να αξιοποιηθούν σε εφαρμογές «δεύτερης ζωής», όπως η αποθήκευση ενέργειας σε έξυπνα δίκτυα ή η χρήση σε μεταφορές χαμηλής ισχύος. Στο πλαίσιο αυτό, η βέλτιστη στρατηγική διαχείρισης είναι πρώτα η κλιμακωτή αξιοποίηση (echelon utilization) και στη συνέχεια η ανακύκλωση, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή αξία και να προωθείται η βιώσιμη ανάπτυξη του κλάδου.

Κατά την επαναχρησιμοποίηση, η υπολειπόμενη αξία κάθε μπαταρίας μπορεί να εκτιμάται μέσα από ανάλυση ιστορικών δεδομένων ή αποτελέσματα δοκιμών, γεγονός που επιτρέπει την ταξινόμηση και ομαδοποίησή τους για ασφαλή και αποδοτική χρήση σε νέες εφαρμογές. Ωστόσο, η αξία αυτή, όπως και η χωρητικότητα, μειώνεται σταδιακά με τη συνεχή λειτουργία. Όταν πλέον δεν καλύπτει τις απαιτήσεις των εφαρμογών δεύτερης ζωής, προκρίνεται η ανακύκλωση ώστε να ανακτηθούν πολύτιμα υλικά, να μειωθεί η περιβαλλοντική επιβάρυνση και να περιοριστεί η κατανάλωση φυσικών πόρων.

Τα υλικά που ανακτώνται μέσω της ανακύκλωσης μπορούν να επανεισαχθούν στην παραγωγή νέων μπαταριών. Έτσι, η κατασκευή, η χρήση και η επαναχρησιμοποίηση συγκροτούν έναν κλειστό κύκλο ζωής. Για να διασφαλιστεί η βέλτιστη απόδοση και η πλήρης αξιοποίηση της μπαταρίας σε κάθε στάδιο, είναι απαραίτητο όλες οι διαδικασίες να διαχειρίζονται ορθολογικά.

Επιπλέον, σε όλη τη διάρκεια ζωής μιας μπαταρίας παράγεται μεγάλος όγκος δεδομένων που σχετίζονται με τη λειτουργική της συμπεριφορά. Η αξιοποίηση αυτών των δεδομένων, σε συνδυασμό με σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης και εργαλεία επιστήμης δεδομένων, μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη λύσεων προσαρμοσμένων στις διαφορετικές ανάγκες διαχείρισης του πλήρους κύκλου ζωής της.

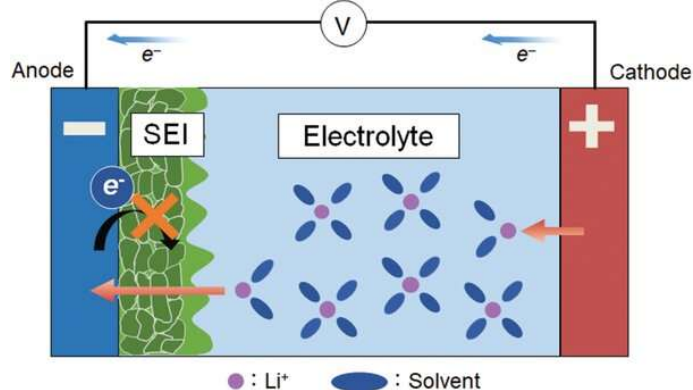
4.1.3 Αξιολόγηση Κύκλου Ζωής (Life Cycle Assessment) Μπαταριών Ιόντων Λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs) έχουν εξελιχθεί στην επικρατούσα τεχνολογία αποθήκευσης ενέργειας, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών από φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και ηλεκτρικά οχήματα (EVs) έως και σταθερά συστήματα αποθήκευσης. Η κυριαρχία τους οφείλεται στον συνδυασμό υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, σημαντικής παροχής ισχύος, καθώς και στη συνεχή βελτίωση του κόστους και της ασφάλειάς τους (Han & et al., 2019). Η βιωσιμότητα των μπαταριών ιόντων λιθίου (LIBs) δεν καθορίζεται μόνο από την απόδοσή τους κατά τη διάρκεια της χρήσης, αλλά και από τις περιβαλλοντικές και λοιπές επιπτώσεις σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής τους — από την εξόρυξη των πρώτων υλών και την κατασκευή, έως τα χρόνια λειτουργίας, την ενδεχόμενη αξιοποίηση σε «δεύτερη ζωή» (Half-Life, HL) και, τελικά, την ανακύκλωση στο τέλος της χρήσης (Paul & et al., 2024). Η αξιολόγηση κύκλου ζωής (LCA) προσφέρει το κατάλληλο μεθοδολογικό πλαίσιο για την ποσοτική αποτίμηση επιπτώσεων—όπως εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, κατανάλωση ενέργειας και νερού, εξάντληση πόρων και τοξικότητα—σε όλα τα στάδια της ζωής ενός προϊόντος (Domingues, Paiva, & Dias, 2024). Νεότερες μελέτες LCA έχουν προσαρμοστεί ώστε να συγκρίνουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τόσο τις διαδικασίες παραγωγής όσο και τις πρακτικές ανακύκλωσης, αναδεικνύοντας τρόπους περιορισμού του συνολικού περιβαλλοντικού αποτυπώματος της τεχνολογίας μπαταριών ιόντων λιθίου.

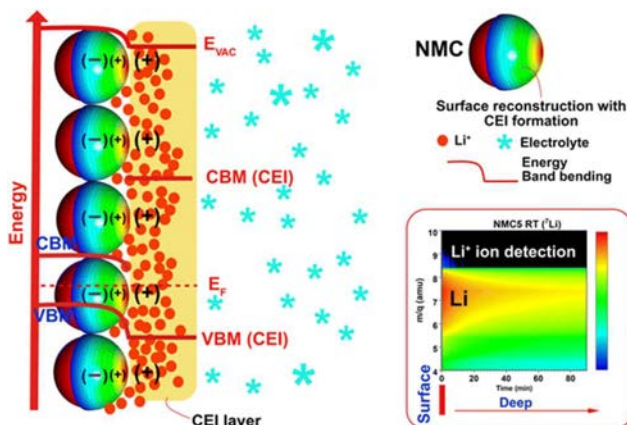
Ο κύκλος ζωής μιας μπαταρίας ξεκινά με την εξόρυξη των πρώτων υλών, όπου υλικά όπως οι καθοδικές ενώσεις με στρωματοποιημένα οξειδία (π.χ. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ή NMC, LiNiCoAlO_2 ή NCA), το LiFePO_4 (LFP) καθώς και άνοδοι γραφίτη ή πυριτίου συλλέγονται (Han & et al., 2019). Οι ηλεκτρολύτες συνήθως βασίζονται σε άλατα LiPF_6 διαλυμένα σε οργανικούς ανθρακικούς εστέρες με την προσθήκη ειδικών πρόσθετων. Η εξόρυξη και η επεξεργασία λιθίου από σκληρά πετρώματα, αλλά και μετάλλων όπως το νικέλιο, το κοβάλτιο, το μαγγάνιο και ο γραφίτης από μεταλλεύματα, απαιτούν σημαντική κατανάλωση ενέργειας και νερού, γεγονός που συνεπάγεται σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Αρκετές μελέτες έχουν καταδείξει ότι η παραγωγή υλικών καθόδου και ανόδου γραφίτη συμβάλλει περισσότερο στις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και στην εξάντληση πόρων στο στάδιο από την εξόρυξη έως την κατασκευή, με τη σύνθεση ηλεκτρολυτών να ακολουθεί (Paul & et al., 2024). Η επιλογή της χημείας μπορεί να περιορίσει κάποιες από αυτές τις επιπτώσεις· για παράδειγμα, το LFP δεν περιέχει κοβάλτιο, με αποτέλεσμα να μειώνονται ζητήματα σπανιότητας και τοξικότητας, αν και η χαμηλότερη ενεργειακή του πυκνότητα συνεπάγεται μεγαλύτερη μάζα ανά κιλοβατώρα συγκριτικά με τα NMC ή NCA υψηλού νικελίου (Domingues, Paiva, & Dias, 2024). Επιπλέον, η γεωγραφική περιοχή έχει καθοριστική σημασία, καθώς η ένταση άνθρακα του τοπικού ηλεκτρικού δικτύου επηρεάζει σημαντικά τις εκπομπές που συνδέονται με τη διύλιση και τη σύνθεση.

Μετά την προετοιμασία των πρώτων υλών, το στάδιο της κατασκευής περιλαμβάνει τη μετατροπή σκονών και φύλλων σε ολοκληρωμένα στοιχεία και πακέτα, μέσω διεργασιών όπως η επίστρωση, η ξήρανση, η συμπίεση, η στοίβαξη ή η περιέλιξη, η πλήρωση με ηλεκτρολύτη και οι αρχικοί κύκλοι διαμόρφωσης. Τα κύρια «θερμά σημεία» κατανάλωσης ενέργειας εντοπίζονται στους φούρνους ξήρανσης για την απομάκρυνση διαλυτών, στη συμπίεση, στη διαδικασία διαμόρφωσης, καθώς και στον κλιματισμό των ξηρών θαλάμων που απαιτούνται για την προστασία ευαίσθητων υλικών (Domingues, Paiva, & Dias, 2024). Στις σύγχρονες εγκαταστάσεις, η αξιοποίηση τεχνολογιών όπως η ανάκτηση διαλυτών, η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και καινοτόμες μέθοδοι, όπως η ξηρή επίστρωση ηλεκτροδίων, συμβάλλουν στη σημαντική μείωση των εκπομπών (Paul & et al., 2024). Κατά τους πρώτους κύκλους διαμόρφωσης δημιουργούνται στην άνοδο το στερεό ενδιάμεσο στρώμα

ηλεκτρολύτη (SEI) και στην κάθοδο το καθοδικό ενδιάμεσο στρώμα ηλεκτρολύτη (CEI). Οι διεπιφανειακές αυτές στοιβάδες είναι καθοριστικές για τη σταθερότητα του συστήματος, καθώς περιορίζουν τη συνεχή αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την εξέλιξη της γήρανσης (Han & et al., 2019; Li & et al., 2024).



Διάγραμμα 21 Απεικόνιση του στερεού ηλεκτρολυτικού διαφράγματος (SEI) σε μπαταρία ιόντων λιθίου (Takenaka & et al., 2021)



Διάγραμμα 22 Καθοδικό Ηλεκτρολυτικό Διάφραγμα (CEI) (Kim, Ono, & Qi, 2022)

Κατά τη λειτουργία τους, οι LIBs υφίστανται ημερολογιακή γήρανση (λόγω χρόνου) και κυκλική γήρανση (λόγω χρήσης), οι οποίες οδηγούν σε απώλεια αποθέματος λιθίου (LLI) και απώλεια ενεργού υλικού (LAM), που εκδηλώνονται με μείωση χωρητικότητας και αύξηση εσωτερικής αντίστασης (Li & et al., Evolution of aging mechanisms and performance of lithium-ion batteries under realistic operating conditions., 2024). Η ανάπτυξη του SEI θεωρείται ο κύριος παράγοντας του LLI, ενώ διεργασίες όπως η οξείδωση του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο και η διάλυση μεταλλικών στοιχείων μπορούν να αποδυναμώσουν το SEI της ανόδου. Σε υψηλά επίπεδα SoC, σε χαμηλές θερμοκρασίες ή με έντονους ρυθμούς φόρτισης, υπάρχει κίνδυνος απόθεσης μεταλλικού λιθίου στην άνοδο, σχηματίζοντας «νεκρό» λίθιο ή δενδρίτες που αυξάνουν την πιθανότητα εσωτερικών βραχυκυκλωμάτων (Han & et al., 2019). Οι κάθοδοι παρουσιάζουν δομικές αλλοιώσεις, με τα υλικά υψηλού νικελίου να εμφανίζουν μεταβολές φάσης, αποδέσμευση οξυγόνου και μικρορωγμές. Επιπλέον, η παραγωγή αερίων από την αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη μπορεί να οδηγήσει σε διόγκωση και συνδέεται με υπερβολική ανάπτυξη SEI ή CEI (Qiao & et al., 2025). Η θερμοκρασία παίζει καθοριστικό ρόλο, καθώς υψηλές τιμές επιταχύνουν σχεδόν όλες τις παρασιτικές αντιδράσεις, ενώ οι ανομοιομορφίες θερμοκρασίας μέσα στα πακέτα προκαλούν τοπική γήρανση.

Μέτρα διαχείρισης, όπως η αποφυγή μακράς λειτουργίας σε πολύ υψηλό ή χαμηλό SoC, ο έλεγχος των ρυθμών φόρτισης και η διατήρηση της θερμοκρασίας μεταξύ 15–35 °C, μπορούν να παρατείνουν ουσιαστικά τον χρόνο ζωής (Liu, Wei, & He, Review on degradation mechanism and health state estimation of lithium-ion batteries, 2023). Διαγνωστικές τεχνικές, όπως η ανάλυση αυξητικής χωρητικότητας, η ανάλυση διαφορικής τάσης και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης, εφαρμόζονται για την παρακολούθηση της γήρανσης και την τροφοδότηση προγνωστικών μοντέλων.

Όταν οι συστοιχίες EV μειωθούν στο 70–80% της αρχικής τους χωρητικότητας, συνήθως αποσύρονται από την οδική χρήση, αλλά μπορούν να αξιοποιηθούν σε εφαρμογές σταθερής αποθήκευσης χαμηλότερων απαιτήσεων, επεκτείνοντας τον χρόνο αξιοποίησης των υλικών και μειώνοντας το κόστος ανά kWh (Börner & et al., 2022). Σενάρια «δεύτερης ζωής» έχουν εξεταστεί για αυτοκατανάλωση ηλιακής ενέργειας, μείωση φορτίου αιχμής και εφεδρική παροχή, με κάποιες μελέτες να δείχνουν περιορισμό κόστους και ανθρακικού αποτυπώματος (Akram & et al., 2024), αν και οι διαφοροποιήσεις στην κατάσταση υγείας και οι απαιτήσεις ασφαλείας παραμένουν προκλήσεις (Colarullo & et al., 2022).

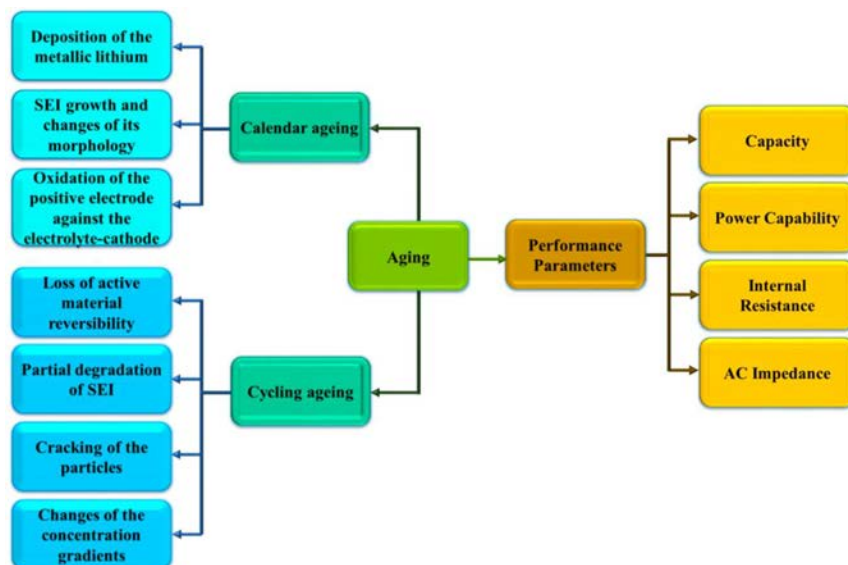
Η διαχείριση στο τέλος ζωής είναι κρίσιμο στοιχείο για το κλείσιμο του κύκλου υλικών. Τα βήματα προεπεξεργασίας περιλαμβάνουν ασφαλή εκφόρτιση, αποσυναρμολόγηση και μηχανική κονιορτοποίηση σε «μαύρη μάζα» και άλλα υλικά, με προσοχή στους ατμούς του ηλεκτρολύτη και στα επικίνδυνα παραπροϊόντα (Latini, Simonetti, & Pagnanelli, 2022). Η πυρομεταλλουργία λιώνει τη μαύρη μάζα σε μεταλλικό κράμα, ανακτώντας κυρίως νικέλιο και κοβάλτιο, αλλά απαιτεί υψηλή κατανάλωση ενέργειας και πρόσθετα στάδια για το λίθιο (Dobó & et al., 2023). Αντίθετα, η υδρομεταλλουργία διαλύει τη μαύρη μάζα και επιτρέπει την ανάκτηση καθαρών αλάτων μετάλλων με υψηλή απόδοση, καταστρέφοντας ωστόσο τη μικροδομή της καθόδου (Etude, Zhao, & Wang, 2024). Η άμεση ανακύκλωση διατηρεί τη δομή της καθόδου και επιτρέπει την επαναλιθίωση, προσφέροντας τη μεγαλύτερη θεωρητική εξοικονόμηση ενέργειας και άνθρακα, εφόσον το τελικό προϊόν πληροί τις προδιαγραφές (Wei, Zhang, & Zhao, 2023). Συγκριτικές μελέτες LCA καταδεικνύουν ότι η υδρομεταλλουργία και η άμεση ανακύκλωση προσφέρουν σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη σε σχέση με την πρωτογενή παραγωγή, με την άμεση μέθοδο να εμφανίζει το μεγαλύτερο δυναμικό.

Οι LCAs δείχνουν ότι η φάση χρήσης συμβάλλει περισσότερο στις εκπομπές των EV σε περιοχές με δίκτυα υψηλών ρύπων, ενώ η παραγωγή και το τέλος ζωής αποκτούν μεγαλύτερη σημασία όσο προχωρά η απανθρακοποίηση των δικτύων (Lai, Li, & Chen, 2022). Η ενσωμάτωση πιστώσεων από την ανακύκλωση, ιδιαίτερα μέσω της ανάκτησης προκατόχων καθόδου, μπορεί να μειώσει το συνολικό αποτύπωμα κατά 5–30% (Dobó & et al., 2023). Η πρόοδος σε τομείς όπως η διαχείριση και ο έλεγχος θερμοκρασίας, η ανάπτυξη νέων υλικών και ο σχεδιασμός για ευκολότερη αποσυναρμολόγηση μπορούν να βελτιώσουν περαιτέρω τη διάρκεια ζωής και τις αποδόσεις ανακύκλωσης (Han & et al., 2019). Σε συνδυασμό με πολιτικές όπως η διευρυμένη ευθύνη παραγωγού και οι ελάχιστες απαιτήσεις ανακυκλωμένου περιεχομένου, αναπτύσσεται σταδιακά η υποδομή για ένα κλειστό σύστημα παραγωγής LIB (Börner & et al., 2022). Η επίτευξη μιας πλήρως κυκλικής οικονομίας μπαταριών θα εξαρτηθεί από την πρόοδο στη χημεία διεπιφανειών, την αποδοτικότητα κατασκευής, τις τεχνικές ανακύκλωσης και τα πρότυπα που θα διαμορφωθούν για «δεύτερη ζωή» και τελική διαχείριση.

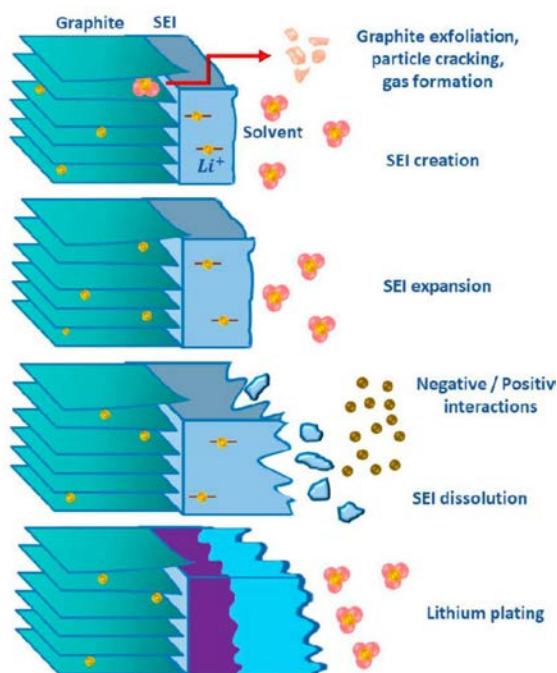
4.2 Μηχανισμοί Γήρανσης και Θερμική Ισορροπία των Μπαταριών Ιόντων Λιθίου

4.2.1 Μηχανισμοί Γήρανσης

Στα πλαίσια των μπαταριών ιόντων λιθίου, η γήρανση αναφέρεται στη σταδιακή μείωση των χαρακτηριστικών απόδοσης της μπαταρίας με την πάροδο του χρόνου, λόγω της κανονικής χρήσης και των κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης. Πιο συγκεκριμένα οι μπαταρίες ιόντων λιθίου υφίστανται την ημερολογιακή γήρανση (calendar aging) και τη γήρανση λόγω κύκλων (cycling aging).



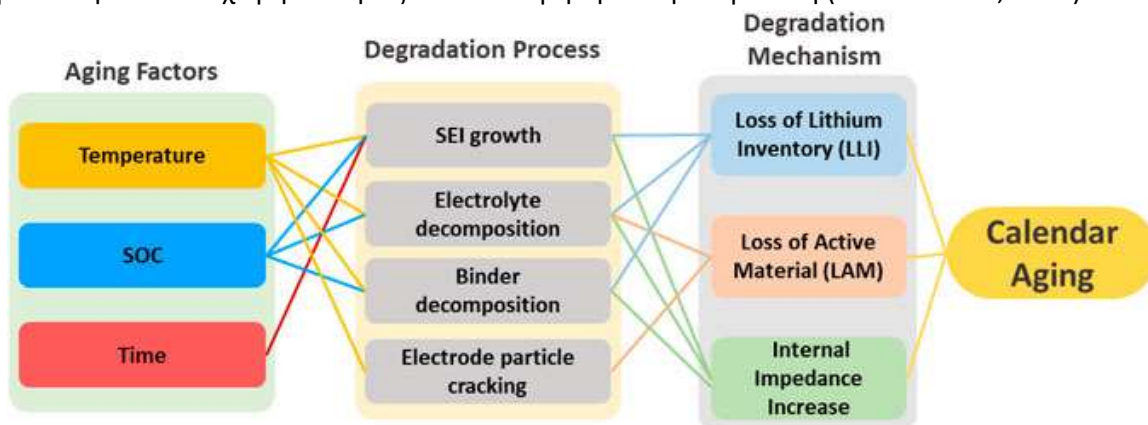
Διάγραμμα 23 Γήρανση των μπαταριών λιθίου-ιόντων (Madani & et al., 2025)



Διάγραμμα 24 Απεικόνιση των φαινομένων γήρανσης στο αρνητικό ηλεκτρόδιο της μπαταρίας: η μείωση της χωρητικότητας και η αύξηση του στρώματος SEI (Barré & et al., 2013)

Η γήρανση των μπαταριών ιόντων λιθίου συνδέεται με την υποβάθμιση της Στερεάς Διεπιφάνειας Ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Interphase - SEI), την έκθεση σε υψηλές τάσεις, τη θερμοκρασία και ακατάλληλες συνθήκες φόρτισης ή αποθήκευσης, με αποτέλεσμα απώλεια χωρητικότητας και αύξηση της εσωτερικής αντίστασης. Παράλληλα, η ποιότητα του ηλεκτρολύτη και των υλικών των ηλεκτροδίων επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό γήρανσης. Μέτρα μετριασμού, όπως η ορθολογική διαχείριση των κύκλων φόρτισης και η αποτελεσματική θερμική ρύθμιση, μπορούν να συμβάλουν στην παράταση της διάρκειας ζωής. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στον σχηματισμό του SEI, στην επίδραση της θερμοκρασίας και στους κύκλους φόρτισης, στοιχεία που φωτίζουν τις τρέχουσες στρατηγικές περιορισμού της γήρανσης και βελτίωσης της μακροχρόνιας απόδοσης των μπαταριών (Barré & et al., 2013).

Η γήρανση ορίζεται ως η προοδευτική μείωση των παραμέτρων απόδοσης μιας κυψέλης. Τα αρνητικά ηλεκτρόδια στις μπαταρίες συνήθως αποτελούνται από γραφίτη, άνθρακα, τιτανικό ή πυρίτιο, με τον γραφίτη να έχει καθοριστικό ρόλο τόσο στη διάρκεια ζωής όσο και στην ασφάλεια. Κατά τον πρώτο κύκλο φόρτισης σχηματίζεται μεταξύ ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίου ένα SEI που προστατεύει από διάβρωση. Αν και αυτό το στρώμα είναι γενικά σταθερό και συμβάλλει στη μείωση απωλειών χωρητικότητας, με την πάροδο του χρόνου μπορεί να υποβαθμιστεί λόγω υψηλών τάσεων, θερμοκρασίας ή ακατάλληλων συνθηκών φόρτισης. Η υποβάθμιση αυτή οδηγεί σε δημιουργία αερίων, εμφάνιση ρωγμών και αυξημένη εμπέδηση, μειώνοντας την απόδοση. Υπερβολικά υψηλή φόρτιση σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες ή υπερφόρτιση μπορεί να επισπεύσει την κατάρρευση του SEI, ενώ οι χαμηλές θερμοκρασίες περιορίζουν τη διάχυση λιθίου και προκαλούν επιμετάλλωση. Αυτοί οι μηχανισμοί επιφέρουν απώλεια ανακυκλώσιμου λιθίου και επιδείνωση της απόδοσης. Παρότι το SEI δρα προστατευτικά, καθίσταται ασταθές όταν η μπαταρία λειτουργεί εκτός του ηλεκτροχημικού εύρους σταθερότητας του ηλεκτρολύτη, οδηγώντας σε πρόσθετη απώλεια χωρητικότητας και αποδόμηση του ηλεκτρολύτη (Barré & et al., 2013).



Διάγραμμα 25 Επισκόπηση των παραγόντων που επιταχύνουν τον συνολικό ρυθμό ημερολογιακής γήρανσης (Ali & et al., 2023)

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs) είναι ηλεκτροχημικά συστήματα που αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια παρεμβολής, το καθένα με τον συλλέκτη ρεύματός του, έναν ηλεκτρολύτη και έναν διαχωριστή που εμποδίζει βραχυκυκλώματα μεταξύ ανόδου και καθόδου (Winter, Barnett, & Xu, 2018; Shodiev & et al., 2021). Στις εμπορικές εφαρμογές χρησιμοποιείται συνήθως γραφίτης ή τιτανικό λίθιο (Li_2TiO_3 , LTO) ως ανόδιο και διάφορα οξειδία μεταβατικών μετάλλων ως καθόδια, όπως LiCoO_2 (LCO), LiNiMnCoO_2 (NCM), LiNiCoAlO_2 (NCA), LiMn_2O_4 (LMO) και LiFePO_4 (LFP) (Chayambuka & et al., 2020; Ali, Khan, & Pecht, 2021). Οι πιο διαδεδομένοι συνδυασμοί στην αγορά

προσφέρουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (80–260 Wh/kg) και ηλεκτροχημική σταθερότητα στο εύρος λειτουργίας, χωρίς σοβαρούς κινδύνους για την ασφάλεια (Ali, Khan, & Pecht, 2022).

Στις διαστημικές εφαρμογές, όπου το κόστος δεν αποτελεί τον κύριο περιοριστικό παράγοντα, τα βασικά κριτήρια επιλογής είναι η ενεργειακή πυκνότητα και η διάρκεια ζωής. Ο συνδυασμός NCA με γραφίτη παρέχει τη μεγαλύτερη ειδική ενέργεια (200–260 Wh/kg), ακολουθούμενος από το NMC (150–250 Wh/kg), το LCO (120–210 Wh/kg), το LMO (100–130 Wh/kg) και το LFP (80–150 Wh/kg) (Ogumi, 2020; Walvekar et al., 2022). Αν και το LFP διαθέτει χαμηλότερη ειδική ενέργεια, παρουσιάζει πάνω από 4.000 κύκλους φόρτισης–εκφόρτισης, έναντι ~2.000 για το NMC και ~1.500 για το NCA (Preger & et al., 2020).

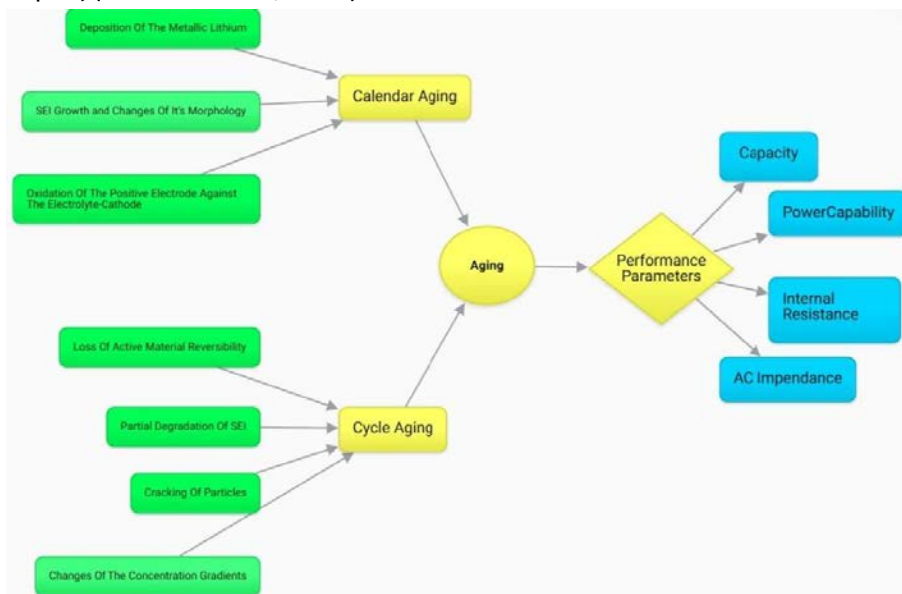
Ο όρος «γήρανση ημερολογίου» αναφέρεται στην υποβάθμιση της μπαταρίας όταν παραμένει ανενεργή (El Ghossein & et al., 2021). Στις αποστολές στο διάστημα, όπου οι μπαταρίες βρίσκονται για μεγάλα διαστήματα σε κατάσταση αποθήκευσης και ενεργοποιούνται μόνο σε περιόδους υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων, αυτή η μορφή γήρανσης είναι καθοριστική. Οι βασικοί παράγοντες που την επηρεάζουν είναι η θερμοκρασία, το επίπεδο φόρτισης (SOC) και ο χρόνος, οι οποίοι οδηγούν σε απώλεια λιθίου (Mao & et al., 2017), απώλεια ενεργού υλικού (Lu & et al., 2017) και αύξηση εσωτερικής αντίστασης (Li & et al., 2019). Παράλληλες αντιδράσεις, όπως ο σχηματισμός SEI, η διάσπαση του ηλεκτρολύτη και η υποβάθμιση του συνδετικού, δεσμεύουν μόνιμα ιόντα λιθίου (Raj & et al., 2020).

Ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες, είτε υψηλές είτε χαμηλές, μειώνουν την απόδοση (Dubarry & Devie, 2018), ενώ υψηλό SOC (>90%) επιταχύνει την υποβάθμιση των συνδετικών υλικών (Kabir & Demirocak, 2017). Επιπλέον, μηχανικές καταπονήσεις, ακτινοβολία γάμμα και αλλαγές βαρύτητας επηρεάζουν αρνητικά τη γήρανση (Logan & et al., 2022). Στις διαστημικές αποστολές, οι LIBs φυλάσσονται σε ελεγχόμενες συνθήκες, όπως δοχεία πίεσης από Inconel ή θερμομονωμένες κατασκευές αλουμινίου (Zaragoza-Asensio, Pindado, & Pérez-Álva, 2021).

Παράγοντες σχεδιασμού, όπως η επιλογή ηλεκτρολύτη, οι ιδιότητες της διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου και το είδος συνδετικού, επηρεάζουν επίσης τη γήρανση (Kim & et al., 2014). Η χημική σύσταση του ηλεκτρολύτη καθορίζει τον ρυθμό ανάπτυξης του SEI και το φαινόμενο επιμετάλλωσης του λιθίου (Kim, Van Duin, & Shenoy, 2011), ενώ η σταθερότητα της διεπιφάνειας μπορεί να ενισχυθεί με πρόσθετα όπως LiDFOB, LiPO_2F_2 ή F-MI (Xu & et al., 2011; Hamidah, Wang, & Nugroho, 2019). Η ευκαμψία και η αγωγιμότητα του συνδετικού υλικού επηρεάζουν την απόδοση, με συνδυασμούς όπως SBR/CMC να υπερέχουν σε διάρκεια ζωής σε σχέση με το PVDF (Wang & et al., 2017). Τέλος, παράμετροι όπως οι προσμίξεις, οι επιστρώσεις, το μέγεθος σωματιδίων και η αρχιτεκτονική των ηλεκτροδίων είναι καίριες για εφαρμογές μακροχρόνιας αποθήκευσης (Wang & Zhong, 2015).

Η γήρανση λόγω κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης (cycling aging) αναφέρεται στην προοδευτική μείωση της απόδοσης που προκύπτει από τους επαναλαμβανόμενους κύκλους φόρτισης–εκφόρτισης κατά τη διάρκεια της κανονικής λειτουργίας. Η διάρκεια ζωής (lifetime) αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα στο οποίο η μπαταρία ιόντων λιθίου μπορεί να λειτουργεί αποδοτικά, μέχρι οι βασικές παράμετροι απόδοσης να πέσουν κάτω από προκαθορισμένα όρια. Μόλις η επίδοση μειωθεί σε αυτά τα επίπεδα, η μπαταρία θεωρείται στο τέλος της χρήσιμης ζωής

της, με μειωμένη χωρητικότητα και απόδοση που μπορεί να μην ανταποκρίνονται πλέον στις πρακτικές ανάγκες (Vetter & et al., 2005).



Διάγραμμα 26 Σχηματική Απεικόνιση της Γήρανσης στις μπαταρίες Ιόντων Λιθίου(Ιδία Επεξεργασία με χρήση του εργαλείου Bubbl.us)

Για να διακριθούν οι έννοιες «μείωση ικανότητας παροχής ισχύος» (power capability decay) και «αύξηση εσωτερικής αντίστασης» (internal resistance increment), σημειώνεται ότι η πρώτη αφορά τη σταδιακή πτώση της ικανότητας της μπαταρίας να αποδίδει ισχύ με την πάροδο του χρόνου, ενώ η δεύτερη περιγράφει ειδικά την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης λόγω υποβάθμισης ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίων. Αν και η πτώση ισχύος συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με την αντίσταση, επηρεάζεται επίσης από απώλεια χωρητικότητας, δομικές αλλοιώσεις και θερμικά φαινόμενα. Επομένως, παρότι η αυξημένη εσωτερική αντίσταση αποτελεί σημαντικό δείκτη της μείωσης ικανότητας παροχής ισχύος, η τελευταία προκύπτει από ένα σύνολο μηχανισμών πέρα από την αντίσταση και οι δύο όροι δεν είναι πλήρως ταυτόσημοι (Hendricks & et al., 2015).

Η γήρανση των μπαταριών ιόντων λιθίου διαμορφώνεται από συνδυασμό χημικών, θερμικών και μηχανικών παραγόντων, οι οποίοι διαφέρουν αισθητά ανάμεσα σε ημερολογιακή και κυκλική γήρανση. Η κατανόησή τους είναι κρίσιμη για βελτιστοποίηση της απόδοσης ανά εφαρμογή.

Υποβάθμιση εμφανίζεται ακόμη και σε αδράνεια—π.χ. όταν ηλεκτρικά/υβριδικά οχήματα μένουν σταθμευμένα. Αυτή η «ημερολογιακή γήρανση» (calendar aging) εξελίσσεται με τον χρόνο και επηρεάζει σημαντικά τη συνολική διάρκεια ζωής σε EVs· ως εκ τούτου, η ακριβής κατανόηση/πρόβλεψη της είναι ουσιώδης για μακρόβια οχήματα (Liu & et al., 2020).

Η υποβάθμιση επηρεάζει άμεσα τη διαχείριση ποιότητας και την ικανοποίηση πελάτη σε εφαρμογές όπως e-scooters και EVs. Η συνολική «υγεία» της μπαταρίας καθορίζει την αξία και την απόσβεσή της, άρα απαιτείται παρακολούθηση καθ' όλο τον κύκλο ζωής: τόσο της γήρανσης κύκλων (cycle aging) από τη χρήση όσο και της ημερολογιακής (calendar aging) σε στάση. Η αποτελεσματική διαχείριση και των δύο επιτρέπει βελτιστοποίηση απόδοσης και επιμήκυνση ζωής (McBrayer & et al., 2021; Zilberman, Ludwig, & Jossen, 2019).

Μια νεότερη προσέγγιση για τη μελέτη της ημερολογιακής γήρανσης είναι η ραδιολύση (radiolysis), δηλαδή η χρήση ιονίζουσας ακτινοβολίας για επιτάχυνση της υποβάθμισης των ηλεκτρολυτών. Έρευνα έδειξε ότι η ραδιολύση μπορεί να προσομοιώσει μακρόχρονη γήρανση έως και 30 φορές ταχύτερα από τη φυσική (Souid & et. al., 2024). Με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) σε συμμετρικά “coin cells” με διαφορετικά πρόσθετα ηλεκτρολύτη, διαπιστώθηκε ότι η ακτινοβολήση παράγει προϊόντα υποβάθμισης αντίστοιχα της φυσικής γήρανσης. Μικρές δόσεις αύξησαν την αντίσταση (επηρεάζοντας SEI και μεταφορά φορτίου), ενώ μεγαλύτερες δόσεις τροποποίησαν τη σύσταση του SEI ανάλογα με το πρόσθετο. Σημαντικό εύρημα: το βινυλενικό καρβονικό (VC) και το φθοριοαιθυλενικό καρβονικό (FEC) ενίσχυσαν τον σχηματισμό πιο ομοιόμορφου SEI. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ραδιολύση είναι χρήσιμο εργαλείο ταχείας αξιολόγησης προσθέτων για βελτίωση διάρκειας ζωής.

Άλλη μελέτη στόχευσε στη βελτίωση αξιοπιστίας μέσω ακριβών μοντέλων γήρανσης (Plattard & et al., 2019). Αναπτύχθηκε σταθμισμένο μοντέλο “ampere-hour throughput” που ενσωματώνει θερμοκρασία, ρεύμα και κατάσταση φόρτισης (SOC) ως βασικούς παράγοντες καταπόνησης. Για καλιμπράρισμα χρησιμοποιήθηκε Ανάλυση Σταδιακής Χωρητικότητας (ICA, $dQ/dV-V$) ώστε να εκτιμάται η κατάσταση υγείας και να ανιχνεύεται υποβάθμιση. Σε στοιχεία NMC/γραφίτη, η ICA έδειξε δύο κορυφές: μία σχετιζόμενη με cycle aging και μία πιθανόν με calendar aging· η διάκριση παραμένει δύσκολη λόγω αλληλοεπικάλυψης μηχανισμών. Κρίσιμο εύρημα: μια κορυφή ICA συνδέθηκε με την αρχική απώλεια χωρητικότητας (~πρώτο 10%), κυρίως από απώλεια αποθέματος λιθίου (LLI). Απαιτείται έρευνα για μεταγενέστερα στάδια όπου κυριαρχεί η απώλεια ενεργού υλικού (LAM).

Η cycle aging προκαλεί σταδιακή πτώση απόδοσης λόγω επαναλαμβανόμενων φορτίσεων/εκφορτίσεων. Καθοριστικοί παράγοντες: υποβάθμιση υλικών ηλεκτροδίων, μηχανικές καταπονήσεις, θερμικά φαινόμενα και αποσύνθεση ηλεκτρολύτη. Υψηλά ρεύματα και βαθιές εκφορτίσεις επιταχύνουν την απώλεια χωρητικότητας, ενώ περιβαλλοντικοί παράγοντες (π.χ. υγρασία) επιδεινώνουν τη γήρανση. Μετριασμός μέσω βελτιστοποιημένων πρωτοκόλλων φόρτισης και προηγμένων υλικών (Pender & et al., 2020).

Ο ρόλος των προσθέτων ηλεκτρολύτη και της φόρτισης παλμών είναι καίριος για απόδοση, αποδοτικότητα και διάρκεια ζωής. Τα πρόσθετα σταθεροποιούν το SEI, περιορίζουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις και επιβραδύνουν την υποβάθμιση του ηλεκτρολύτη, βελτιώνοντας ειδικά τη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η φόρτιση παλμών (διακοπτόμενα ρεύματα) συμβάλλει στη θερμική διαχείριση, μειώνει μηχανικές καταπονήσεις και βελτιώνει τη διάχυση ιόντων, συγκρατώντας την απώλεια χωρητικότητας και επιμηκύνοντας τη ζωή σε κύκλους (Han & et al., 2020; Steinstraeter & et al., 2022).

Η εις βάθος κατανόηση της υποβάθμισης είναι κρίσιμη για εφαρμογές με τροφοδοσία από μπαταρίες. Μεταβολές θερμοκρασίας, ρεύματα, εύρος SOC και βάθος κύκλων οδηγούν σε απώλεια χωρητικότητας και άνοδο εσωτερικής αντίστασης. Εργαστηριακές μελέτες γήρανσης επιτρέπουν πρόβλεψη της εξέλιξης υπό δεδομένες συνθήκες και εντοπισμό επιβλαβών πρακτικών (Spitthoff, Shearing, & Burheim, 2021; Xiong & et al., 2020). Ωστόσο, η πλειονότητα εστιάζει σε συνθήκες σταθερής κατάστασης (σταθερά προφίλ ρεύματος), ενώ οι δυναμικές μεταβολές ρεύματος/θερμοκρασίας μελετώνται λιγότερο. Η ενσωμάτωση ρεαλιστικών δυναμικών συνθηκών μπορεί να βελτιώσει την ακρίβεια πρόβλεψης και να οδηγήσει σε βέλτιστες στρατηγικές λειτουργίας (Barcellona & Piegari, Effect of current on cycle aging of lithium-ion batteries, 2020).

Η γήρανση κατηγοριοποιείται σε calendar aging—κυρίως από θερμοκρασία και SOC—και cycle aging—επηρεαζόμενο από ρεύματα φόρτισης/εκφόρτισης. Παρότι είναι τεκμηριωμένο ότι υψηλά ρεύματα επιταχύνουν τη γήρανση, ο αποτελεσματικός μετρισμός παραμένει ανοικτό πεδίο (Kashkooli & et al., 2019; Ouyang & et al., 2022). Σε υψηλό SOC, ειδικά >4 V σε καθόδους NMC, η αυξημένη ηλεκτροχημική δραστηριότητα εντείνει την υποβάθμιση: οξείδωση ηλεκτρολύτη, αστάθεια SEI, αποδέσμευση Co, θερμική αστάθεια και αύξηση αντίστασης—όλα οδηγούν σε χαμηλότερη διατήρηση χωρητικότητας και μικρότερη διάρκεια ζωής (Azam & et al., 2024; Ma, Xia, & Dahn, 2014).

Η ακριβής πρόβλεψη ζωής απαιτεί συνεκτίμηση και των δύο μορφών γήρανσης. Μελλοντικές εργασίες πρέπει να εστιάσουν σε επιταχυμένες δοκιμές που προσομοιώνουν πραγματικές συνθήκες, ιδίως για EVs. Η ενσωμάτωση δυναμικών προφίλ και πλούσιων offline δεδομένων δύναται να βελτιώσει τις εκτιμήσεις ζωής και τη βελτιστοποίηση (lifetime prediction).

Σε άλλη μελέτη, αναπτύχθηκε μέθοδος πρόβλεψης ζωής για στοιχεία NMC/γραφίτη, εξετάζοντας τις επιδράσεις θερμοκρασίας και SOC στην αύξηση εμπίεσης και στην απώλεια χωρητικότητας (Ecker & et al., 2012). Με βάση πειραματικά δεδομένα, παραμετροποιήθηκε ημι-εμπειρικό μοντέλο γήρανσης, ενσωματωμένο σε ηλεκτροθερμικό μοντέλο βασισμένο στην εμπίεση, επιτρέποντας αξιολόγηση κύκλων οδήγησης και στρατηγικών BMS (Ecker & et al., 2012).

Άλλοι ερευνητές πρότειναν grey model βασισμένο σε δεδομένα για πρόβλεψη δεικτών τέλους ζωής, το οποίο, σε αντίθεση με τα αμιγώς μηχανιστικά μοντέλα, απαιτεί περιορισμένα δεδομένα δοκιμών και αξιοποιεί εξομάλυνση για βελτίωση ακρίβειας· η εφαρμογή του σε στοιχεία LFP και LMO μείωσε τους απαιτούμενους κύκλους για αξιολόγηση σε EVs (Gu & et al., 2014).

Οι (Schmalstieg & et al., 2013) εκτέλεσαν δοκιμές calendar και cycle aging για να αποτιμήσουν επιδράσεις τάσης, θερμοκρασίας, βάθους κύκλου και μέσου SOC σε απώλεια χωρητικότητας/αύξηση αντίστασης· τα αποτελέσματα τροφοδότησαν μαθηματικό μοντέλο γήρανσης ενσωματωμένο σε ηλεκτροθερμικό μοντέλο εμπίεσης, επιτρέποντας προσομοίωση/βελτιστοποίηση διαφορετικών προφίλ οδήγησης και BMS, με εποχικές θερμοκρασιακές μεταβολές.

Οι (Stroe & et al., 2014) πρότειναν τρι-σταδιακή μεθοδολογία επιταχυμένων δοκιμών για εφαρμογές αιολικής ενέργειας. Μετρώντας απώλεια χωρητικότητας και υποβάθμιση ισχύος, ανέπτυξαν μοντέλο απόδοσης που ενσωματώνει calendar και cycle aging· η επικύρωση σε κανονικές συνθήκες έδειξε αξιοπιστία και παρείχε κατευθύνσεις για επιλογή, λειτουργία και συντήρηση μπαταριών.

Τα Sandia National Laboratories καθόρισαν πρωτόκολλα επιταχυμένων δοκιμών για στοιχεία υψηλής ισχύος σε HEVs. Σε στοιχεία 18,650 παρατηρήθηκαν απώλεια ισχύος, μείωση χωρητικότητας και αύξηση διεπιφανειακής αντίστασης καθόδου. Επαγωγικά μοντέλα για απώλεια ισχύος/χωρητικότητας και αύξηση εμπίεσης επέτρεψαν ακριβείς προβλέψεις ζωής υπό ποικίλες συνθήκες, υποστηρίζοντας την ανάπτυξη αξιόπιστων στοιχείων για HEVs (Jungst & et al., 2003).

Οι (Stroe & et al., 2017) υλοποίησαν επιταχυμένες δοκιμές σε EV μπαταρίες με ρεαλιστικά προφίλ (WLTC) και αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες, εστιάζοντας σε NMC. Κατέγραψαν απώλεια χωρητικότητας και άνοδο αντίστασης, εμπλουτίζοντας την κατανόηση των μηχανισμών υποβάθμισης και ενισχύοντας στρατηγικές BMS—ευρήματα που υποστηρίζουν καλύτερη απόδοση EVs και ευρύτερη υιοθέτηση.

Οι (Takei & et al., 2001) ανέπτυξαν μεθόδους δοκιμών για την αποδοτική εκτίμηση της διάρκειας ζωής μπαταριών ιόντων λιθίου. Τα πειράματά τους σε στοιχεία LiCoO_2 /σκληρού άνθρακα αποκάλυψαν ότι οι περισσότερες αντιδράσεις υποβάθμισης συμβαίνουν πάνω από τα 4 V. Έδειξαν ότι, ενώ οι γραμμικές προσεγγίσεις μπορούν να εξάγουν συμπεράσματα από περιορισμένα δεδομένα κύκλων, τα πρώιμα δεδομένα μικρών κύκλων εισάγουν σημαντικά σφάλματα. Επιταχυνόμενες δοκιμές γήρανσης υπό υψηλούς ρυθμούς φόρτισης και αυξημένες θερμοκρασίες επιβεβαίωσαν ταχεία υποβάθμιση, υπογραμμίζοντας τη σημασία του ελέγχου της τάσης και της ανάλυσης παραγόντων καταπόνησης για ακριβή πρόβλεψη διάρκειας ζωής και αποτελεσματικές στρατηγικές διαχείρισης μπαταρίας. Στον παρακάτω πίνακα γίνεται σύνοψη των μελετών.

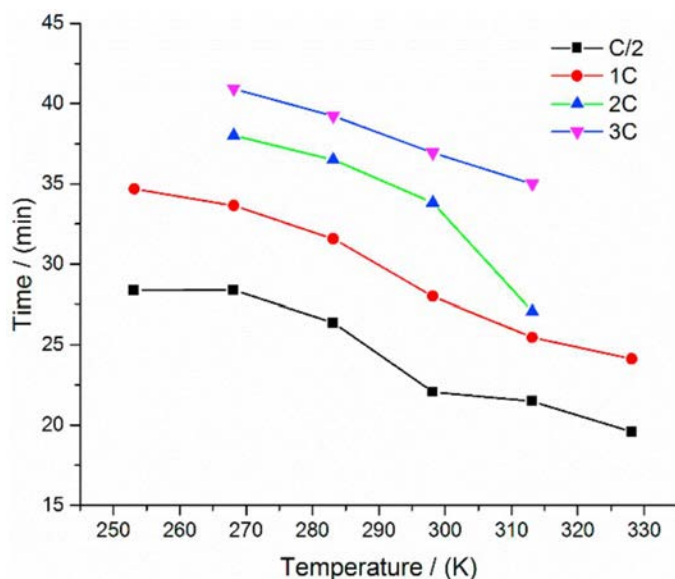
Πίνακας 4 Κατηγοριοποίηση Ερευνών Γήρανσης Μπαταριών Ιόντων Λιθίου (Ιδία Επεξεργασία)

Τομέας Εστίασης	Μεθοδολογία	Τύπος Μπαταρίας	Μοντέλο Υποβάθμισης	Κύρια Ευρήματα	Παραπομπές
Πρόβλεψη διάρκειας ζωής μπαταριών υψηλής ισχύος	Πειραματική διερεύνηση και παραμετροποίηση ημι-εμπειρικού μοντέλου γήρανσης σε συνδυασμό με ηλεκτροθερμικό μοντέλο βασισμένο στην εμπέδηση	NMC/Γραφίτης	Ημι-εμπειρικό μοντέλο γήρανσης	Ακριβής πρόβλεψη διάρκειας ζωής βάσει κύκλων οδήγησης και στρατηγικών διαχείρισης	(Wang & et al., 2011; Ecker & et al., 2012; Saxena, Hendricks, & Pecht, 2016)
Πρόβλεψη διάρκειας ζωής με χρήση γκρι μοντέλου	Δεδομενοκεντρικό γκρι μοντέλο με μεθόδους εξομάλυνσης για πρόβλεψη διάρκειας ζωής	Φωσφορικό Σίδηρο & Οξείδιο Μαγγανίου – Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου	Γκρι μοντέλο για πρόβλεψη τέλους ζωής	Αποτελεσματική πρόβλεψη διάρκειας ζωής με λιγότερους κύκλους, χωρίς ανάγκη λεπτομερούς γνώσης μηχανισμών γήρανσης	(Gu & et al., 2014; Amatucci, Tarascon, & Klein, 1996)
Δοκιμές ημερολογιακής και κυκλικής γήρανσης	Μαθηματικές εξισώσεις βασισμένες σε τάση, θερμοκρασία, βάθος κύκλου και SOC	-	Ηλεκτροθερμικό μοντέλο βασισμένο στην εμπέδηση	Ολοκληρωμένο μοντέλο γήρανσης για βελτιστοποίηση διαφορετικών κύκλων οδήγησης και στρατηγικών διαχείρισης	(Schmalstieg & et al., 2013; Waldmann & et al., 2014)
Επιταχυνόμενες δοκιμές διάρκειας ζωής για εφαρμογές αιολικής ενέργειας	Συνθήκες επιταχυνμένης γήρανσης και επικύρωση μοντέλου υποβάθμισης απόδοσης με προφίλ αποστολής	-	Μοντέλο διάρκειας ζωής υποβάθμισης απόδοσης	Βελτιστοποιημένη επιλογή, λειτουργία και συντήρηση μπαταριών για βελτιωμένη απόδοση και μακροζωία	(Stroe & et al., 2017; Diaó & et al., 2018)
Καθιέρωση πρωτοκόλλων δοκιμών διάρκειας ζωής για μπαταρίες υψηλής ισχύος σε εφαρμογές HEV	Πειράματα γήρανσης σε στοιχεία μεγέθους 18,650· ανάπτυξη επαγωγικών μοντέλων	Μπαταρίες ιόντων λιθίου υψηλής ισχύος	Επαγωγικά μοντέλα για απώλεια ισχύος, απώλεια χωρητικότητας και αύξηση εμπέδησης	Ακριβείς προβλέψεις διάρκειας ζωής υπό ποικίλες συνθήκες λειτουργίας	(Vermeer, Mouli, & Bauer, 2021; Hendricks & et al., 2015; Jungst & et al., 2003)
Δοκιμές γήρανσης σε μπαταρίες NMC για εφαρμογές EV	Επιταχυνόμενες δοκιμές γήρανσης χρησιμοποιώντας τυποποιημένο κύκλο οδήγησης (WLTC) και προφίλ θερμοκρασίας	NMC	-	Συμπεράσματα για την απώλεια χωρητικότητας και την αύξηση εσωτερικής αντίστασης σε μπαταρίες NMC	(Stroe & et al., 2017; Leng, Tan, & Pecht, 2015)
Εκτίμηση διάρκειας ζωής μπαταριών ιόντων λιθίου	Δοκιμές υψηλής τάσης, επιταχυνόμενες δοκιμές γήρανσης με υψηλούς ρυθμούς φόρτισης και αυξημένες θερμοκρασίες	LiCoO_2 /Σκληρός άνθρακας	-	Ανάδειξη της υποβάθμισης πάνω από 4 V, σημασία αποφυγής υψηλής τάσης για ακριβή πρόβλεψη διάρκειας ζωής	(Takei & et al., 2001)

4.2.2 Θερμική Ισορροπία Μπαταριών Ιόντων Λιθίου

Η θερμική ισορροπία στις μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ασφάλεια, την αξιοπιστία και τη διάρκεια ζωής τους. Η διερεύνηση της θερμικής συμπεριφοράς έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα τόσο σε πειραματικό όσο και σε θεωρητικό επίπεδο. Διάφοροι ερευνητές κατά καιρούς έχουν κάνει εκτενή ανάλυση γύρω από το ζήτημα, με μετρήσεις και θεωρητικά μοντέλα που συμβάλλουν στην κατανόηση των θερμικών χαρακτηριστικών και της πορείας προς θερμική ισορροπία (Li & et al., 2019; Maleki & et al., 1999).

Οι (Li & et al., 2019) επικεντρώθηκαν στη μελέτη pouch cells μεγάλης χωρητικότητας. Διαπίστωσαν ότι η άνοδος της θερμοκρασίας κατά την εκφόρτιση εξαρτάται έντονα από την ένταση του ρεύματος και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς αυτά τα δύο μεγέθη καθορίζουν τον ρυθμό παραγωγής θερμότητας από εσωτερικές αντιστάσεις και κινητικές απώλειες (Li & et al., 2019).



Διάγραμμα 27 Μέγιστος χρόνος ψύξης της μπαταρίας με διαφορετικό ρεύμα και διαφορετική θερμοκρασία περιβάλλοντος από τη μελέτη των (Li & et al., 2019)

Το πρόβλημα που αναδείχτηκε ήταν ότι σε πολλές προηγούμενες μελέτες η επιλογή χρόνου ανάπαυσης γινόταν αυθαίρετα, συχνά γύρω στη μία ώρα, χωρίς ποσοτική θεμελίωση. Αποδείχτηκε ότι η θερμοκρασία της επιφάνειας δεν αποτελεί πάντα ασφαλές κριτήριο για την ισορροπία στο εσωτερικό της κυψέλης, διότι μπορεί να παραμένουν ανισότητες θερμοκρασίας στο πάχος του ηλεκτροδίου (Li & et al., 2019). Με τη χρήση θερμοστοιχείων και ενός lumped parameter model, υπολογίστηκαν συντελεστές συναγωγής ανά ζώνη της επιφάνειας και χαρακτηριστικός χρόνος ψύξης. Ο χρόνος ισορροπίας κυμαινόταν από μερικές εκατοντάδες δευτερόλεπτα έως αρκετές ώρες, ανάλογα με το ρεύμα εκφόρτισης και τις συνθήκες περιβάλλοντος. Σημαντικό συμπέρασμα ήταν ότι η θερμική ισορροπία μπορεί να επιβεβαιωθεί όταν η διαφορά θερμοκρασίας στην επιφάνεια είναι μικρότερη από 0.1 °C, οπότε θεωρείται πως και το εσωτερικό της μπαταρίας έχει αποκτήσει ομοιομορφία (Li & et al., 2019).

Σε μελέτες γήρανσης ή αξιολόγησης απόδοσης, η ακριβής σύγκριση των κύκλων απαιτεί ομοιόμορφες αρχικές θερμικές συνθήκες. Το θεωρητικό υπόβαθρο που χρησιμοποίησαν οι συγγραφείς, με εξισώσεις ισοζυγίου ενέργειας και χρήση του αριθμού Biot για την επικύρωση της

(lumped parameters)¹³, αποτελεί πολύτιμο εργαλείο για ερευνητές που αποσκοπούν να ερευνήσουν τους χρόνους ανάπαυσης σε διαφορετικά σενάρια λειτουργίας (Wu, Li, & Zhang, 2015; Panchal & et al., 2016).

Άλλοι ερευνητές μελέτησαν ιδιότητες των στοιχείων ιόντων λιθίου και των επιμέρους συστατικών τους θερμοχωρητικότητα, θερμική διαχυτότητα και θερμική αγωγιμότητα, όπως στην περίπτωση των (Maleki & et al., 1999), όπου έγινε μελέτη κυλινδρικών κελιών Sony 18650 και των υλικών τους, με και χωρίς ηλεκτρολύτη. Βασικό εύρημα ήταν ότι η ειδική θερμοχωρητικότητα του κελιού κυμαίνεται περίπου στα $0.96 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ στο 2.75 V και φτάνει το $1.04 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ στο 3.75 V , δείχνοντας εξάρτηση από το state-of-charge. Αυτή η εξάρτηση συνδέεται με τις αλλαγές στη δομή των ηλεκτροδίων κατά τη λιθίωση και απολιθίωση. Η αγωγιμότητα των υλικών επίσης μεταβάλλεται με την κατάσταση φόρτισης, καθώς το LiCoO_2 μεταβαίνει από ημιαγωγική σε μεταλλική συμπεριφορά, ενώ ο γραφίτης αποκτά χαρακτηριστικά n-type ημιαγωγού με αυξημένη αγωγιμότητα (Reimers & Dahn, 1992). Η μέτρηση της αγωγιμότητας έδειξε ότι η in-plane (κατά μήκος του επιπέδου) θερμική αγωγιμότητα είναι σχεδόν μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την cross-plane (κάθετα στο πεδίο), λόγω της κατεύθυνσης των σωματιδίων και της παρουσίας των συλλεκτών ρεύματος από χαλκό και αλουμίνιο. Επιπλέον, η προσθήκη ηλεκτρολύτη βελτίωσε σημαντικά την αγωγιμότητα στις cross-plane διατάξεις, μειώνοντας την αντίσταση επαφής ανάμεσα στα στρώματα και καθιστώντας πιο ομοιόμορφη τη θερμική διασπορά (Maleki & et al., 1999).

Αυτά τα ευρήματα καθιστούσαν εφικτή την ανάπτυξη μοντέλων θερμικής συμπεριφοράς μεγαλύτερης ακρίβειας, με τη χρήση πραγματικών μετρήσεων για C_p , k και α . Ένα κρίσιμο σημείο είναι ότι η θερμική ισορροπία δεν εξαρτάται μόνο από τον χρόνο αναμονής ή τις συνθήκες περιβάλλοντος, αλλά και από τις εσωτερικές ιδιότητες των υλικών. Η διαφορετική συμπεριφορά των καθοδών και ανόδων με τη φόρτιση σημαίνει ότι η θερμική συμπεριφορά είναι δυναμική και εξελίσσεται με την κατάσταση φόρτισης. Αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε εφαρμογές όπως τα ηλεκτρικά οχήματα, όπου οι συνθήκες λειτουργίας είναι έντονα μεταβαλλόμενες.

Οι (Li & et al., 2019) έδειξαν ότι ο χρόνος επαναφοράς στη θερμική ισορροπία εξαρτάται από εξωτερικές συνθήκες και λειτουργικά σενάρια, ενώ οι (Maleki & et al., 1999) απέδειξαν ότι οι ίδιες οι θερμοφυσικές ιδιότητες των συστατικών εξελίσσονται με την κατάσταση φόρτισης. Έτσι, η θερμική ισορροπία μπορεί να ιδωθεί ως αποτέλεσμα δύο αλληλεπιδρώντων μηχανισμών: αφενός της εξωτερικής ψύξης και αφετέρου των εσωτερικών θερμικών ιδιοτήτων που μεταβάλλονται δυναμικά με τη χημική κατάσταση του κελιού.

Στην ανάπτυξη μπαταριών για ηλεκτρικά οχήματα, η γνώση του χρόνου ανάπαυσης που απαιτείται για πλήρη θερμική ισορροπία είναι απαραίτητη για ακριβείς δοκιμές γήρανσης και αξιολόγησης. Παράλληλα, οι μετρήσεις C_p και k επιτρέπουν την ανάπτυξη πολυδιάστατων μοντέλων θερμικής διαχείρισης, που είναι κρίσιμα για τον σχεδιασμό συστημάτων ψύξης. Σε εφαρμογές υψηλής ισχύος, όπως η ταχεία φόρτιση, η κατανόηση της εσωτερικής θερμικής ανισοτροπίας συμβάλλει στην πρόληψη της θερμικής διαφυγής και βελτιώνει την ασφάλεια. Στη βιομηχανική παραγωγή, τα δεδομένα αυτά οδηγούν στη βελτίωση της κατασκευής μέσω της

¹³ Στην μηχανική (ιδιαίτερα σε θερμικά συστήματα, ηλεκτρικά κυκλώματα και μηχανικά συστήματα), η υπόθεση συγκεντρωμένων παραμέτρων σημαίνει ότι αντιμετωπίζεται ένα σύστημα σαν οι ιδιότητές του (θερμοκρασία, τάση, μάζα κ.λπ.) να είναι ομοιόμορφες μέσα σε κάθε συνιστώσα, αντί να μεταβάλλονται συνεχώς στον χώρο.

επιλογής κατάλληλων υλικών και της χρήσης πιο αποδοτικών μεθόδων συναρμολόγησης που μειώνουν τις θερμικές αντιστάσεις.

Συνολικά, η θερμική ισορροπία των μπαταριών ιόντων λιθίου δεν είναι στατική κατάσταση αλλά ένα μεταβαλλόμενο ισοζύγιο μεταξύ παραγωγής και αποβολής θερμότητας, διαμεσολαβημένο από τις φυσικές ιδιότητες των υλικών και τις εξωτερικές συνθήκες. Η συνεχής πρόοδος στην κατανόηση αυτών των φαινομένων ανοίγει τον δρόμο για ασφαλέστερες, αποδοτικότερες και πιο μακρόβιες εφαρμογές. Μελλοντικές έρευνες οφείλουν να ενσωματώσουν δυναμικά μοντέλα που συνδυάζουν θερμικές, ηλεκτροχημικές και μηχανικές αλληλεπιδράσεις, ώστε να περιγράψουν με μεγαλύτερη ακρίβεια την πολυπλοκότητα των πραγματικών συνθηκών λειτουργίας.

4.3 Αποτελέσματα Γήρανσης Μπαταριών Ιόντων Λιθίου

Η μελέτη της γήρανσης των μπαταριών ιόντων λιθίου αποτελεί κρίσιμο πεδίο έρευνας, καθώς η διάρκεια ζωής και η αξιοπιστία των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας είναι καθοριστικοί παράγοντες για την εξάπλωση της ηλεκτροκίνησης και τη βιώσιμη αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι ερευνητές έχουν αφιερώσει σημαντική προσπάθεια στην κατανόηση τόσο των πειραματικών αποτελεσμάτων όσο και των θεωρητικών μοντέλων που περιγράφουν την υποβάθμιση αυτών των μπαταριών. Η γήρανση των κυψελών ιόντων λιθίου προκύπτει από ένα σύνολο αλληλοσχετιζόμενων φυσικοχημικών διεργασιών που οδηγούν σε απώλεια ενεργού λιθίου, αύξηση της εσωτερικής αντίστασης, μείωση της ικανότητας φόρτισης και επιδείνωση της θερμικής συμπεριφοράς. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας των φαινομένων, απαιτείται συνδυασμός πειραματικών μελετών μεγάλης κλίμακας, μοντελοποίησης και ανασκοπήσεων, ώστε να αποτυπωθεί με σαφήνεια η εξέλιξη της απόδοσης κατά τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας.

Η εργασία του Wheeler και των συνεργατών του (2025) αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα εμπεριστατωμένης πειραματικής μελέτης. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν είκοσι κυψέλες τύπου 18650 με καθόδιο φωσφορικού σιδήρου λιθίου (LFP) και ανόδιο γραφίτη, καταγράφοντας την εξέλιξη της χωρητικότητας από την αρχική κατάσταση μέχρι και την απώλεια του 40% της αρχικής χωρητικότητας. Η μελέτη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι εξετάζει την απόδοση των κυψελών τόσο κατά την πρώτη τους χρήση όσο και κατά τη δεύτερη ζωή, δηλαδή όταν οι ίδιες κυψέλες επαναχρησιμοποιούνται σε εφαρμογές χαμηλότερων απαιτήσεων, όπως είναι η σταθερή αποθήκευση ενέργειας. Οι ερευνητές έδειξαν ότι σε σενάρια που περιλάμβαναν εκφόρτιση με υψηλό ρεύμα, οι απώλειες ήταν αισθητά μεγαλύτερες και πιο γρήγορες, ενώ αντίθετα, σε πιο ήπιες συνθήκες, οι κυψέλες διατήρησαν σημαντικό μέρος της χωρητικότητάς τους για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Τα αποτελέσματα αυτά υπογραμμίζουν την ανάγκη να συνυπολογίζεται η προηγούμενη ιστορία χρήσης κατά τον σχεδιασμό εφαρμογών δεύτερης ζωής, καθώς και να εφαρμόζονται στρατηγικές περιορισμού των απαιτήσεων όταν πρόκειται για επαναχρησιμοποίηση μπαταριών (Wheeler et al., 2025).

Η μελέτη του Stroebel και συνεργατών (2024) κινείται σε ακόμη μεγαλύτερη κλίμακα, αφού οι συγγραφείς συνέλεξαν δεδομένα από 279 κυψέλες τύπου 21700 (Samsung INR21700-50E) υπό 71 διαφορετικές συνθήκες γήρανσης. Η αξία αυτής της εργασίας βρίσκεται στο γεγονός ότι εξετάζει τόσο την γήρανση λόγω κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης (cycle aging) όσο και την γήρανση σε κατάσταση αναμονής με σταθερό επίπεδο φόρτισης (calendar aging). Τα δεδομένα αποτυπώνουν

λεπτομερώς πώς η θερμοκρασία και το επίπεδο φόρτισης κατά την αποθήκευση επιδρούν στον ρυθμό υποβάθμισης. Παρατηρήθηκε ότι σε υψηλές θερμοκρασίες και σε υψηλό επίπεδο φόρτισης, η απώλεια χωρητικότητας ήταν ιδιαίτερα έντονη, ενώ σε συνθήκες χαμηλότερης θερμοκρασίας και SOC η υποβάθμιση εξελισσόταν πολύ πιο αργά. Έτσι επιβεβαιώνεται η καθοριστική σημασία της θερμικής διαχείρισης και της στρατηγικής φόρτισης για τον περιορισμό της γήρανσης. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δεν προσφέρουν μόνο επιστημονική γνώση αλλά παρέχουν και κρίσιμα δεδομένα για τη βελτίωση των μοντέλων πρόβλεψης της διάρκειας ζωής (Stroebl et al., 2024).

Η έννοια των «knees» είχε προηγουμένως διερευνηθεί από τον Attia και συνεργάτες (2022), οι οποίοι μελέτησαν τα σημεία επιτάχυνσης της γήρανσης τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά. Σύμφωνα με τη μελέτη, αυτά τα σημεία συνδέονται με φαινόμενα όπως η εναπόθεση μεταλλικού λιθίου στο ανόδιο, η αύξηση της εσωτερικής αντίστασης λόγω πάχυνσης του στερεού ηλεκτρολύτη διεπιφάνειας (SEI), και οι μηχανικές παραμορφώσεις και ρωγμές που δημιουργούνται στα ηλεκτρόδια κατά την επαναλαμβανόμενη φόρτιση και εκφόρτιση. Όταν αυτά τα φαινόμενα ξεπεράσουν ένα κρίσιμο όριο, η απόδοση της μπαταρίας μειώνεται ραγδαία, οδηγώντας σε απότομη πτώση της χωρητικότητας. Η ανάλυση αυτή εξηγεί γιατί δύο μπαταρίες με παρόμοια ιστορία χρήσης μπορεί να παρουσιάσουν ξαφνικά διαφορετική συμπεριφορά στη διάρκεια ζωής τους και γιατί είναι τόσο δύσκολο να προβλεφθεί με ακρίβεια το τέλος ζωής τους (Attia et al., 2022).

Επιπλέον, η εργασία Barcellona et al., (2025) επικεντρώθηκε στη δημιουργία πρωτοκόλλων επιταχυνόμενης γήρανσης (accelerated aging tests). Μέσα από αυτά τα πειράματα κατέστη δυνατό να εντοπιστούν οι κυριότεροι μηχανισμοί που συμβάλλουν στην απώλεια χωρητικότητας και στην υποβάθμιση της απόδοσης: απώλεια διαθέσιμου λιθίου (Loss of Lithium Inventory), απώλεια ενεργού υλικού ηλεκτροδίου (Loss of Active Material) και αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη. Οι συγγραφείς έδειξαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας και η χρήση μεγάλου βάθους εκφόρτισης ενισχύουν σημαντικά αυτούς τους μηχανισμούς, οδηγώντας σε ταχύτερη γήρανση. Η μελέτη αυτή είναι κρίσιμη, καθώς παρέχει τα εργαλεία για να σχεδιαστούν πρωτόκολλα δοκιμών που μπορούν να προσομοιώσουν σε μικρότερο χρονικό διάστημα τα αποτελέσματα πολυετούς χρήσης (Barcellona et al., 2025).

Ο Fischer (2025) προσέγγισε το θέμα με μια θεωρητική ανάλυση που εστιάζει στους διαφορετικούς μηχανισμούς γήρανσης και στην αλληλεπίδρασή τους. Στην εργασία του περιγράφεται πώς το calendar aging, που αφορά την αργή ανάπτυξη του SEI και την απώλεια λιθίου κατά τη διάρκεια παρατεταμένης αποθήκευσης σε φορτισμένη κατάσταση, συνδυάζεται με το cycle aging, που συνδέεται με τις μηχανικές καταπονήσεις και την καταστροφή υλικών κατά τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης. Ο συγγραφέας επισημαίνει ότι οι δύο αυτοί τύποι γήρανσης δεν δρουν ανεξάρτητα αλλά αλληλοενισχύονται. Για παράδειγμα, μια μπαταρία που έχει ήδη υποστεί σημαντικό calendar aging λόγω μακροχρόνιας αποθήκευσης σε υψηλό SOC θα είναι πιο ευάλωτη σε μηχανικές καταπονήσεις όταν χρησιμοποιηθεί ξανά εντατικά. Αντίστροφα, μια κυψέλη που έχει επιβαρυνθεί με πολλά κύκλους θα εμφανίσει επιταχυνόμενη απώλεια χωρητικότητας ακόμη και σε συνθήκες αποθήκευσης. Αυτή η αλληλεξάρτηση καθιστά δύσκολη τη δημιουργία απλών προβλεπτικών μοντέλων και αναδεικνύει την ανάγκη για πολυπαραμετρικές προσεγγίσεις (Fischer, 2025).

Στην ίδια κατεύθυνση κινείται και η μελέτη των Shi & et al. (2025), οι οποίοι χρησιμοποίησαν καινοτόμες μεθόδους ανάλυσης, όπως χρωματική αναγνώριση στο ανόδιο γραφίτη, περίθλαση ακτίνων X (XRD) και τεχνικές διακριτού χρόνου απόκρισης (Distribution of Relaxation Times – DRT), για να αξιολογήσουν την εξέλιξη της γήρανσης. Η βασική τους συνεισφορά

ήταν η ανάπτυξη ενός νέου μοντέλου εμπέδησης (Transport-Line Model) που αποτυπώνει καλύτερα τη συμπεριφορά της μπαταρίας σε συνθήκες γρήγορης φόρτισης. Μέσα από αυτή την ανάλυση, οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι η πόλωση αυξάνεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της γήρανσης, με το φαινόμενο να επιτείνεται σε κύκλους υψηλής ταχύτητας. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για τον σχεδιασμό στρατηγικών φόρτισης που θα μπορούσαν να περιορίσουν τα δυσμενή φαινόμενα, αποφεύγοντας την υπερβολική συσσώρευση λιθίου και την πρόωρη απώλεια χωρητικότητας (Shi & et al., 2024).

Παράλληλα με τις εξειδικευμένες πειραματικές και μοντελοποιητικές μελέτες, η βιβλιογραφία περιλαμβάνει και ανασκοπήσεις που συνοψίζουν τους παράγοντες και τους μηχανισμούς γήρανσης. Οι Rahman et al. (2024) παρουσίασαν μια περιεκτική ανασκόπηση που εξετάζει όλους τους κύριους παράγοντες γήρανσης: διάσπαση ηλεκτρολύτη, θερμικό στρες, επαναλαμβανόμενους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης, calendar aging και βάθος εκφόρτισης. Στην εργασία αυτή επισημαίνεται ότι η γήρανση οδηγεί σε μείωση της χωρητικότητας, μείωση της ενεργειακής πυκνότητας, αύξηση της εσωτερικής αντίστασης και μείωση της ενεργειακής απόδοσης. Ένα σημαντικό σημείο της ανασκόπησης είναι ότι δεν υπάρχει ένας κυρίαρχος μηχανισμός που να ευθύνεται για όλα τα φαινόμενα γήρανσης· αντίθετα, η υποβάθμιση προκύπτει από την αλληλεπίδραση πολλών παραμέτρων, κάτι που καθιστά εξαιρετικά δύσκολη την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής (Rahman et al., 2024).

Οι Gwayi et al. (2025) έδωσαν έμφαση στις τάσεις της εμπειρικής μοντελοποίησης της γήρανσης. Σε αυτή την ανασκόπηση, περιγράφεται πώς τα εμπειρικά μοντέλα, τα οποία βασίζονται σε εκτενή σύνολα δεδομένων και στατιστικές αναλύσεις, μπορούν να προβλέψουν με σχετική ακρίβεια την απώλεια χωρητικότητας και την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης σε διαφορετικές συνθήκες χρήσης. Ωστόσο, οι συγγραφείς τονίζουν ότι τέτοια μοντέλα συχνά στερούνται φυσικοχημικής βάσης και μπορεί να αποτύχουν σε σενάρια που δεν καλύπτονται από τα αρχικά δεδομένα. Η ανασκόπηση αυτή αναδεικνύει την ανάγκη για συνδυασμό εμπειρικών και μηχανιστικών προσεγγίσεων, ώστε να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ προβλεπτικής ακρίβειας και ερμηνευσιμότητας (Gwayi et al., 2025).

Σε πιο τεχνολογικό επίπεδο, η εργασία των Shi et al.(2025) έδειξε ότι η χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών ανάλυσης μπορεί να προσφέρει βαθύτερη κατανόηση των διαδικασιών γήρανσης. Η εφαρμογή τεχνικών εμπέδησης (EIS) επέτρεψε την αποσύνθεση των συνεισφορών στην αντίσταση και στην πόλωση, παρέχοντας στοιχεία για το πώς η αύξηση της αντίστασης στον ηλεκτρολύτη και στο στρώμα SEI συνεισφέρουν στη μείωση της απόδοσης. Η μελέτη αυτή ανέδειξε ότι η συνεχής παρακολούθηση μέσω EIS θα μπορούσε να αποτελέσει μέσο πρόβλεψης της κατάστασης υγείας μιας μπαταρίας σε πραγματικό χρόνο, προσφέροντας εργαλεία για προληπτική συντήρηση (Shi & et al., 2024).

Η μελέτη των Barcello et al. (2025) συνέβαλε στη διαμόρφωση κατευθυντήριων γραμμών για τη δημιουργία αξιόπιστων πρωτοκόλλων accelerated aging. Ένα από τα συμπεράσματα ήταν ότι η απλή αύξηση της θερμοκρασίας ή η επιβολή ακραίων κύκλων δεν επαρκεί για να προσομοιωθεί ρεαλιστικά η φυσική γήρανση, καθώς ενδέχεται να οδηγήσει σε μηχανισμούς που σπάνια συναντώνται σε πραγματικές εφαρμογές. Αντίθετα, ο συνδυασμός ελεγχόμενης αύξησης θερμοκρασίας με μέτριες συνθήκες κύκλωσης μπορεί να δώσει πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα. Αυτή η παρατήρηση είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ανάπτυξη προτύπων

αξιολόγησης διάρκειας ζωής σε βιομηχανικό επίπεδο (Barcellona & et al., An accelerated aging test procedure for lithium-ion battery based on a dual-temperature approach, 2025).

Οι Rahman & et al. (2024) σημειώνουν στην ανασκόπησή τους ότι η αλληλεπίδραση θερμοκρασίας, SOC και βάθους εκφόρτισης αποτελεί το κλειδί για την κατανόηση της γήρανσης. Για παράδειγμα, μια κυψέλη που λειτουργεί συνεχώς σε υψηλό SOC είναι πιο επιρρεπής στη δημιουργία παχύτερου SEI και σε side reactions, ειδικά αν συνοδεύεται από αυξημένη θερμοκρασία. Αντίστοιχα, οι μεγάλες μεταβολές SOC με υψηλό DOD οδηγούν σε μηχανική κόπωση των ηλεκτροδίων, που τελικά συμβάλλει σε ρωγμές και απώλεια επαφής. Η ανάλυση αυτή αναδεικνύει την ανάγκη για βελτιστοποιημένες στρατηγικές φόρτισης και αποθήκευσης που να ελαχιστοποιούν την έκθεση της μπαταρίας σε ακραίες συνθήκες (Rahman & et al., 2024).

Η συμβολή των μεγάλων βάσεων δεδομένων, όπως αυτή των Stroebel & et al. (2024), είναι ανεκτίμητη γιατί επιτρέπει την εκπαίδευση και τον έλεγχο προβλεπτικών μοντέλων διάρκειας ζωής με τεράστια στατιστική ισχύ. Τα δεδομένα τους έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε πολλές μεταγενέστερες μελέτες για την ανάπτυξη εργαλείων μηχανικής μάθησης που προβλέπουν την κατάσταση υγείας των μπαταριών με βάση μερικές μόνο αρχικές μετρήσεις. Παρόμοια, το dataset του Luh (2024), με τα τρία δισεκατομμύρια σημεία δεδομένων, άνοιξε τον δρόμο για πιο σύνθετες αναλύσεις που εξετάζουν όχι μόνο τη μέση απώλεια χωρητικότητας αλλά και τη διασπορά, τις αποκλίσεις μεταξύ κυψελών και την εμφάνιση «outliers» που υποβαθμίζονται γρηγορότερα ή πιο αργά από τον μέσο όρο. Αυτό είναι κρίσιμο για εφαρμογές ηλεκτρικών οχημάτων, όπου η διάρκεια ζωής ενός πακέτου καθορίζεται από την κυψέλη με τη χειρότερη απόδοση. Επομένως, η κατανόηση της ετερογένειας και των αιτίων της βοηθά στη δημιουργία στρατηγικών διαχείρισης που περιορίζουν το φαινόμενο της πρόωρης αστοχίας (Stroebel & et al., 2024).

Οι Rahman & et al (2024) επισημάναν επίσης ότι η γήρανση δεν είναι μόνο αποτέλεσμα των εσωτερικών διεργασιών της μπαταρίας αλλά και των συνθηκών χρήσης. Παράγοντες όπως οι συχνές μερικές φορτίσεις και εκφορτίσεις, η λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία περιβάλλοντος, και η έκθεση σε συνεχείς διακυμάνσεις φορτίου μπορούν να πολλαπλασιάσουν τις επιπτώσεις των εσωτερικών μηχανισμών. Η ανασκόπησή τους κατέδειξε ότι ο συνδυασμός όλων αυτών των παραγόντων είναι που καθορίζει τελικά τη διάρκεια ζωής. Η μελέτη αυτή τονίζει ότι οι στρατηγικές διαχείρισης ενέργειας και θερμότητας δεν αποτελούν δευτερεύουσα παράμετρο αλλά βασικό εργαλείο επιμήκυνσης της διάρκειας ζωής (Rahman & et al., 2024).

Η συγκριτική εργασία του Gailani και συνεργατών (2020) ανέδειξε τις διαφορές που προκύπτουν από την επιλογή υλικών. Ενώ οι κυψέλες LFP παρουσίασαν εξαιρετική σταθερότητα σε μακροχρόνια χρήση, οι κυψέλες NMC αν και προσέφεραν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, υποβαθμίστηκαν γρηγορότερα. Αυτό το δίλημμα έχει πρακτικές συνέπειες: σε εφαρμογές όπου η διάρκεια ζωής και η ασφάλεια είναι κρίσιμες, όπως σε αποθήκευση ενέργειας δικτύου, οι LFP είναι προτιμότερες. Σε εφαρμογές όπου η ενεργειακή πυκνότητα είναι σημαντικότερη, όπως στα ηλεκτρικά οχήματα, οι NMC κυψέλες παραμένουν δημοφιλείς παρά τα μειονεκτήματα σε διάρκεια ζωής. Η μελέτη αυτή υπογραμμίζει την ανάγκη για βελτιστοποίηση της χημείας και της κατασκευής ώστε να επιτευχθεί ο καλύτερος δυνατός συνδυασμός απόδοσης και αντοχής (Gailani et al., 2020).

Η έρευνα των Barcellona et al.(2025) πρόσφερε πρακτικά δεδομένα για το πώς μπορούν να σχεδιαστούν πρωτόκολλα accelerated aging που προσομοιώνουν ρεαλιστικά τις πραγματικές συνθήκες. Οι συγγραφείς έδειξαν ότι η χρήση υπερβολικά ακραίων θερμοκρασιών ή κύκλων μπορεί να προκαλέσει μηχανισμούς που δεν είναι αντιπροσωπευτικοί της κανονικής γήρανσης,

οδηγώντας σε παραπλανητικά αποτελέσματα. Επομένως, είναι κρίσιμο οι διαδικασίες επιταχυνόμενης γήρανσης να βασίζονται σε προσεκτικά επιλεγμένους συνδυασμούς θερμοκρασίας, DOD και ρυθμού κύκλωσης ώστε να αναπαράγουν πιστά τους κυρίαρχους μηχανισμούς, όπως η ανάπτυξη του SEI και η μηχανική καταπόνηση, χωρίς να ενεργοποιούν δευτερεύοντες μηχανισμούς που σπανίως εμφανίζονται σε κανονική χρήση (Barcellona & et al., 2025).

Οι Gwayi & et al. (2024) αναφέρουν ότι ένα από τα μεγαλύτερα ζητήματα με τα εμπειρικά μοντέλα γήρανσης είναι η γενίκευση. Αν και τα μοντέλα αυτά έχουν καλή απόδοση σε δεδομένα εκπαίδευσης, η εφαρμογή τους σε νέες συνθήκες συχνά αποτυγχάνει. Αυτό οφείλεται στο ότι οι παρατηρούμενοι μηχανισμοί μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με τη χημεία, τον κατασκευαστή και τις συνθήκες χρήσης. Έτσι, προτείνεται η υιοθέτηση υβριδικών προσεγγίσεων που συνδυάζουν φυσικοχημικές γνώσεις με στατιστικά δεδομένα, ώστε να επιτευχθεί καλύτερη ισορροπία μεταξύ ακρίβειας πρόβλεψης και ερμηνείας. Η προοπτική αυτή ανοίγει τον δρόμο για τη χρήση μεθόδων μηχανικής μάθησης σε συνδυασμό με μηχανιστικά μοντέλα, προσφέροντας ισχυρά εργαλεία για την παρακολούθηση και πρόβλεψη της διάρκειας ζωής (Gwayi & et al., 2024).

Η εργασία των Wheeler et al. (2025) επισημαίνει ότι η αξιολόγηση της δεύτερης ζωής των μπαταριών πρέπει να λαμβάνει υπόψη όχι μόνο τη χωρητικότητα αλλά και την ομοιογένεια της γήρανσης. Αν και μια κυψέλη μπορεί να διατηρεί αποδεκτό ποσοστό χωρητικότητας, η παρουσία έντονης ετερογένειας στη φθορά μπορεί να οδηγήσει σε απότομη αστοχία. Αυτό το εύρημα είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τις εφαρμογές σταθερής αποθήκευσης, όπου η ασφάλεια και η αξιοπιστία είναι εξίσου σημαντικές με τη χωρητικότητα. Η μελέτη αυτή προσφέρει ένα πλαίσιο για την αξιολόγηση μπαταριών δεύτερης ζωής, προτείνοντας ότι οι μετρήσεις θα πρέπει να περιλαμβάνουν και δείκτες ετερογένειας πέραν της απλής μέτρησης χωρητικότητας (Wheeler et al., 2025).

Η ανάπτυξη μεγάλων βάσεων δεδομένων όπως αυτών που παρουσίασαν οι Stroebel et al. (2024) έχει επίσης σημαντική σημασία για τη βιομηχανία, διότι επιτρέπει στους κατασκευαστές να εντοπίσουν έγκαιρα πιθανούς μηχανισμούς αστοχίας και να σχεδιάσουν καλύτερα πρωτόκολλα δοκιμών αξιοπιστίας. Οι βάσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αναφορά για να συγκριθούν νέα προϊόντα και να εξακριβωθεί αν συμπεριφέρονται καλύτερα ή χειρότερα από προηγούμενες γενιές. Επίσης, διευκολύνουν την ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης που βασίζονται σε μηχανική μάθηση, κάτι που έχει αρχίσει να αποκτά μεγάλη δυναμική τα τελευταία χρόνια. Για παράδειγμα, αλγόριθμοι βαθιάς μάθησης έχουν χρησιμοποιηθεί για να αναγνωρίσουν μοτίβα στα δεδομένα φόρτισης και εκφόρτισης, προβλέποντας την μελλοντική εξέλιξη της χωρητικότητας με βάση ένα μικρό υποσύνολο αρχικών μετρήσεων. Η χρήση τέτοιων μοντέλων σε συνδυασμό με εμπειρικά δεδομένα προσφέρει δυνατότητες πρόβλεψης σε πραγματικό χρόνο, επιτρέποντας προληπτική συντήρηση και βελτιστοποίηση της χρήσης των μπαταριών (Stroebel & et al., 2024).

Παράλληλα, η κατανόηση των σημείων επιτάχυνσης της γήρανσης όπως περιγράφονται από τους Attia et al. (2022) οδηγεί σε καλύτερη κατανόηση της μη γραμμικότητας της διαδικασίας υποβάθμισης. Εξήγησαν ότι τα «knees» δεν είναι απλώς μια τυχαία ανωμαλία αλλά αποτέλεσμα συσσωρευμένων φαινομένων, όπως η σταδιακή αύξηση της αντίστασης και η αποσταθεροποίηση του ηλεκτρολύτη. Όταν αυτά ξεπεράσουν ένα κρίσιμο όριο, εμφανίζεται απότομη απώλεια χωρητικότητας. Αυτή η κατανόηση μπορεί να αξιοποιηθεί στη δημιουργία αλγορίθμων έγκαιρης προειδοποίησης, οι οποίοι ανιχνεύουν μικρές αλλαγές στα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά και προβλέπουν την επικείμενη απότομη επιδείνωση (Attia & et al., 2022).

Η ανασκόπηση των Rahman et al. (2024) υπογράμμισε ότι η γήρανση δεν είναι αποκλειστικά ηλεκτροχημικό φαινόμενο αλλά περιλαμβάνει και μηχανικές και θερμικές διεργασίες. Για παράδειγμα, η θερμική διαστολή και συστολή των ηλεκτροδίων κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση προκαλεί μηχανική κόπωση και ρωγμές, οι οποίες με τη σειρά τους επιδεινώνουν την ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Επιπλέον, η διάσπαση του ηλεκτρολύτη και οι αντιδράσεις με τα υλικά των ηλεκτροδίων οδηγούν σε δημιουργία παραπροϊόντων που εμποδίζουν τη ροή ιόντων. Η ανασκόπηση αυτή τονίζει ότι η πολυπλοκότητα της γήρανσης δεν επιτρέπει την ύπαρξη ενός καθολικού μοντέλου που να την περιγράφει πλήρως, αλλά απαιτείται συνδυασμός διαφορετικών προσεγγίσεων ανάλογα με την εφαρμογή και τις συνθήκες (Rahman & et al., 2024).

Η εργασία του Gailani (2020) δείχνει πώς η επιλογή της χημείας καθοδίου επηρεάζει δραματικά τη διάρκεια ζωής. Οι LFP κυψέλες που μελέτησαν οι συγγραφείς παρουσίασαν μόνο 5–8% απώλεια χωρητικότητας σε τριάντα μήνες, ενώ οι NMC κυψέλες της Samsung εμφάνισαν σημαντική μείωση στο 80% SOH μετά από περίπου 3000 κύκλους σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Αυτό δείχνει ότι η ενεργειακή πυκνότητα πρέπει να εξετάζεται πάντα σε συνάρτηση με τη διάρκεια ζωής. Η χρήση NMC μπορεί να είναι αναγκαία σε εφαρμογές με περιορισμένο χώρο και αυξημένες απαιτήσεις ενέργειας, αλλά σε εφαρμογές όπου η μακροχρόνια σταθερότητα είναι σημαντικότερη, οι LFP προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα. Το εύρημα αυτό συνδέεται με την αυξανόμενη τάση χρήσης LFP σε σταθμούς αποθήκευσης ενέργειας και σε ορισμένα ηλεκτρικά οχήματα που δίνουν προτεραιότητα στη διάρκεια ζωής και στο χαμηλότερο κόστος έναντι της ενεργειακής πυκνότητας (Gailani et al., 2020).

Η εργασία των Barcellona et al. (2025) για τις δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης επεσήμανε ότι η υπερβολική επιβάρυνση μπορεί να οδηγήσει σε μηχανισμούς που δεν είναι αντιπροσωπευτικοί. Για παράδειγμα, η υπερβολικά υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει διάσπαση του ηλεκτρολύτη με τρόπους που δεν συμβαίνουν σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας. Αντίθετα, πιο ήπια αλλά καλά σχεδιασμένα πρωτόκολλα μπορούν να αναπαράγουν πιο πιστά τους φυσιολογικούς μηχανισμούς γήρανσης. Αυτή η παρατήρηση είναι πολύτιμη για τη βιομηχανία, η οποία συχνά χρειάζεται να αξιολογήσει την αξιοπιστία νέων κυψελών σε σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς να περιμένει χρόνια πραγματικής λειτουργίας. Τα δεδομένα της εργασίας αυτής προσφέρουν οδηγίες για την επιλογή κατάλληλων συνθηκών επιταχυνόμενης γήρανσης που παράγουν ρεαλιστικά αποτελέσματα (Barcellona & et al., 2025).

Οι μελέτες αυτές, όταν εξεταστούν συνολικά, αναδεικνύουν ότι η γήρανση είναι αποτέλεσμα ενός πολύπλοκου πλέγματος φυσικοχημικών, θερμικών και μηχανικών παραγόντων. Τα πειραματικά δεδομένα παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για τις πραγματικές συμπεριφορές των κυψελών, τα θεωρητικά μοντέλα βοηθούν να ερμηνευτούν τα φαινόμενα σε μοριακό και ηλεκτροχημικό επίπεδο, και οι ανασκοπήσεις ενώνουν όλα τα παραπάνω σε ένα πλαίσιο κατανόησης. Η χρήση δεδομένων μεγάλης κλίμακας και μεθόδων μηχανικής μάθησης προσθέτει μια νέα διάσταση, επιτρέποντας την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής και τη βελτιστοποίηση της χρήσης με τρόπους που πριν από λίγα χρόνια δεν ήταν εφικτοί. Το συνολικό μήνυμα της βιβλιογραφίας είναι ότι δεν υπάρχει ένας απλός μηχανισμός ή μία μέθοδος για την κατανόηση της γήρανσης. Αντίθετα, απαιτείται ένας συνδυασμός πειραματικών δεδομένων, θεωρητικής μοντελοποίησης, ανασκοπήσεων και τεχνολογιών ανάλυσης δεδομένων για να δημιουργηθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα.

Η συζήτηση γύρω από τη γήρανση των μπαταριών ιόντων λιθίου ολοκληρώνεται με την κατανόηση της πρακτικής σημασίας όλων των παραπάνω ερευνητικών αποτελεσμάτων. Τα πειραματικά δεδομένα που προσέφεραν οι Stroebl (2024) δείχνουν με σαφήνεια ότι η εξέλιξη της

γήρανσης εξαρτάται όχι μόνο από το χημικό σύστημα και τον κατασκευαστή αλλά και από τις συνθήκες χρήσης, το προφίλ φόρτισης και τις θερμοκρασιακές μεταβολές. Αυτό σημαίνει ότι η διάρκεια ζωής μιας μπαταρίας δεν μπορεί να εκτιμηθεί αξιόπιστα μόνο από τις ονομαστικές προδιαγραφές, αλλά απαιτείται πλήρης ανάλυση των πραγματικών συνθηκών λειτουργίας. Οι μεγάλες βάσεις δεδομένων χρησιμεύουν ως «γέφυρα» ανάμεσα σε εργαστηριακά πειράματα και πραγματικές εφαρμογές, παρέχοντας τη δυνατότητα να δημιουργηθούν μοντέλα που αναπαριστούν με ακρίβεια την απόδοση στο πεδίο (Stroebl & et al., 2024).

Η κατανόηση των σημείων επιταχυνόμενης γήρανσης που περιέγραψε ο Attia (2022) είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ασφάλεια. Μια ξαφνική απώλεια χωρητικότητας ή αύξηση της εσωτερικής αντίστασης μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες θερμικές καταστάσεις και εν τέλει σε θερμική διαφυγή. Η έγκαιρη διάγνωση αυτών των σημείων αποτελεί προτεραιότητα για τα συστήματα διαχείρισης μπαταριών (BMS), τα οποία θα μπορούσαν να ενσωματώσουν αλγόριθμους που παρακολουθούν συνεχώς την αντίσταση, την καμπύλη φόρτισης και εκφόρτισης, και να ενεργοποιούν προειδοποιήσεις όταν εντοπίζονται σημάδια επικείμενης επιδείνωσης (Attia & et al., 2022).

Η ανασκόπηση των Rahman et al. (2024) καταδεικνύει ότι η γήρανση πρέπει να θεωρηθεί ως πολυδιάστατο φαινόμενο. Δεν αφορά μόνο χημικές διεργασίες, αλλά συνδυάζει θερμικά, μηχανικά και ηλεκτροχημικά στοιχεία. Για παράδειγμα, η θερμική καταπόνηση μπορεί να οδηγήσει σε μηχανικές ρωγμές, οι οποίες στη συνέχεια εκθέτουν μεγαλύτερη επιφάνεια σε αντιδράσεις με τον ηλεκτρολύτη, αυξάνοντας έτσι τον ρυθμό δευτερευουσών αντιδράσεων. Η πολυπλοκότητα αυτή σημαίνει ότι κάθε προσπάθεια βελτίωσης της διάρκειας ζωής πρέπει να αντιμετωπίζει ταυτόχρονα περισσότερους από έναν μηχανισμούς. Έτσι, η θερμική διαχείριση, η επιλογή χημείας, οι στρατηγικές φόρτισης και η ποιότητα κατασκευής πρέπει να συνεργάζονται για την επίτευξη του καλύτερου δυνατού αποτελέσματος (Rahman & et al., 2024).

Η εργασία των Barcellona et al. (2025) γύρω από τις δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης καταδεικνύει τη δυσκολία στην ισορροπία μεταξύ ταχύτητας αξιολόγησης και ρεαλισμού. Οι βιομηχανικές ανάγκες απαιτούν γρήγορη επικύρωση νέων κυψελών, ωστόσο η υπερβολική επιτάχυνση μπορεί να προκαλέσει μηχανισμούς που δεν θα εμφανιστούν ποτέ σε κανονική χρήση. Το έργο προσφέρει πρακτικές κατευθυντήριες γραμμές για τον σχεδιασμό πρωτοκόλλων που συντομεύουν τον χρόνο χωρίς να αλλοιώνουν το προφίλ γήρανσης, κάτι που είναι κρίσιμο για την εμπορική επιτυχία των νέων τεχνολογιών (Barcellona & et al., 2025).

Ο Gwayi (2025) επισήμανε ότι τα εμπειρικά μοντέλα, όσο χρήσιμα κι αν είναι, δεν αρκούν για την πλήρη κατανόηση της γήρανσης. Οι συγγραφείς προτείνουν τον συνδυασμό εμπειρικών μοντέλων που προσφέρουν καλή προγνωστική ικανότητα με μηχανιστικά μοντέλα που προσφέρουν κατανόηση των φυσικοχημικών φαινομένων. Η προσέγγιση αυτή ταιριάζει απόλυτα με την κατεύθυνση που ακολουθεί σήμερα η επιστημονική κοινότητα, όπου η μηχανική μάθηση ενσωματώνεται σε φυσικοχημικά μοντέλα για να δημιουργηθούν «υβριδικά» εργαλεία που προσφέρουν και πρόβλεψη και εξήγηση. Η πρόοδος σε αυτό το πεδίο είναι πιθανό να αποτελέσει την επόμενη μεγάλη εξέλιξη στη μελέτη της γήρανσης (Gwayi & et al., 2024).

Συνολικά, η βιβλιογραφία δείχνει ότι η γήρανση των μπαταριών ιόντων λιθίου είναι μια σύνθετη διαδικασία που επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες και δεν μπορεί να προβλεφθεί με απλά γραμμικά μοντέλα. Τα πειραματικά δεδομένα, οι συγκριτικές μελέτες, οι ανασκοπήσεις και οι θεωρητικές αναλύσεις συγκλίνουν στο ότι η διατήρηση της υγείας της μπαταρίας απαιτεί μια ολοκληρωμένη στρατηγική που συνδυάζει θερμική διαχείριση, κατάλληλες στρατηγικές φόρτισης,

επιλογή χημείας και προληπτική παρακολούθηση. Η συμβολή των μεγάλων βάσεων δεδομένων και της μηχανικής μάθησης ανοίγει νέους ορίζοντες στην πρόβλεψη και παρακολούθηση, ενώ οι μελέτες επιταχυνόμενης γήρανσης επιτρέπουν γρήγορη επικύρωση νέων τεχνολογιών. Το κοινό νήμα που συνδέει όλες τις εργασίες είναι ότι δεν υπάρχει μία μόνο αιτία ή ένας μόνο μηχανισμός, αλλά ένα δίκτυο φαινομένων που αλληλεπιδρούν, καθορίζοντας την τελική διάρκεια ζωής. Η μελλοντική πρόοδος στον τομέα θα εξαρτηθεί από τη δυνατότητα ενοποίησης όλων αυτών των παραγόντων σε ενιαία, δυναμικά μοντέλα που θα καθοδηγούν τόσο την έρευνα όσο και τις πρακτικές εφαρμογές.

Κεφάλαιο 5°

Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προτάσεις

Οι πρόσφατες εξελίξεις στη μελέτη της γήρανσης των μπαταριών ιόντων λιθίου αποκαλύπτουν όχι μόνο τους περιορισμούς τους αλλά και τις δυνατότητες για το παρόν και το μέλλον, καθώς και κατευθύνσεις για βελτιώσεις που θα καταστήσουν την τεχνολογία πιο αξιόπιστη, αποδοτική και βιώσιμη. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν δείχνουν ότι οι σημερινές μπαταρίες ιόντων λιθίου βρίσκονται ήδη σε πολύ προχωρημένο στάδιο ωρίμανσης, καλύπτοντας κρίσιμες εφαρμογές όπως ηλεκτρικά οχήματα, αποθήκευση ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και φορητές συσκευές, αλλά ταυτόχρονα ότι η περαιτέρω έρευνα είναι αναγκαία ώστε να ξεπεραστούν τα σημερινά τεχνικά και περιβαλλοντικά εμπόδια.

Οι δυνατότητες τους σήμερα είναι αδιαμφισβήτητες. Η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, η σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής και η δυνατότητα προσαρμογής τους σε διάφορες εφαρμογές τις καθιστούν την κυρίαρχη τεχνολογία αποθήκευσης (Han & et al., 2019). Ωστόσο, η γήρανση επηρεάζει δραστικά την απόδοση τους. Οι μελέτες δείχνουν ότι τόσο η ημερολογιακή όσο και η κυκλική γήρανση οδηγούν σε απώλεια χωρητικότητας, αύξηση της εσωτερικής αντίστασης και τελικά σε μείωση της ασφάλειας (Ali & et al., 2023). Αυτό σημαίνει ότι οι τρέχουσες δυνατότητες των LIBs δεν είναι μόνο συνάρτηση της αρχικής σχεδίασης αλλά και της διαχείρισης χρήσης, της θερμοκρασίας και των πρωτοκόλλων φόρτισης. Οι βελτιωμένες στρατηγικές φόρτισης, όπως η φόρτιση παλμών, και η χρήση κατάλληλων προσθέτων ηλεκτρολύτη, έχουν ήδη δείξει ότι μπορούν να περιορίσουν σημαντικά τους μηχανισμούς γήρανσης και να παρατείνουν τη ζωή τους (Han & et al., 2020; Steinstraeter & et al., 2022).

Από την πλευρά των πρακτικών αξιοποίησης, οι μπαταρίες που αποσύρονται από οχήματα στο 70–80% της χωρητικότητας τους μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές δεύτερης ζωής, όπως σταθερή αποθήκευση ενέργειας και μικροδίκτυα, επεκτείνοντας σημαντικά την αξία τους και μειώνοντας το συνολικό κόστος ιδιοκτησίας (Börner & et al., 2022; Akram & et al., 2024). Αυτό δείχνει μια μελλοντική δυνατότητα για διπλή αξιοποίηση: πρώτα σε απαιτητικές εφαρμογές και έπειτα σε λιγότερο απαιτητικές, κάτι που συμβάλλει τόσο στην οικονομική αποδοτικότητα όσο και στη βιωσιμότητα. Στην ίδια κατεύθυνση, η ανακύκλωση αποτελεί θεμελιώδη μελλοντική πρόταση, καθώς οι τεχνικές πυρομεταλλουργίας, υδρομεταλλουργίας και κυρίως της άμεσης ανακύκλωσης μπορούν να επαναφέρουν υλικά όπως λίθιο, νικέλιο και κοβάλτιο στην παραγωγή νέων στοιχείων, μειώνοντας το περιβαλλοντικό αποτύπωμα και την εξάρτηση από εξορύξεις που χαρακτηρίζονται από αμφίβολη βιωσιμότητα (Dobó & et al., 2023; Wei, Zhang, & Zhao, 2023).

Από επιστημονικής πλευράς, οι προοπτικές συνδέονται με τη βελτίωση της κατανόησης των μηχανισμών γήρανσης. Οι μελέτες που χρησιμοποιούν εργαλεία όπως η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης, η ανάλυση σταδιακής χωρητικότητας και τα νέα μοντέλα εμπέδησης προσφέρουν λεπτομερείς εικόνες της υποβάθμισης σε πραγματικό χρόνο (Shi & et al., 2024; Plattard & et al., 2019). Αυτά τα εργαλεία δημιουργούν τη βάση για έξυπνα συστήματα διαχείρισης μπαταριών (BMS) που στο μέλλον θα είναι σε θέση όχι μόνο να παρακολουθούν αλλά και να προβλέπουν βλάβες, ενεργοποιώντας προληπτικές στρατηγικές που θα αποτρέπουν την πρόωρη αστοχία.

Η τεχνητή νοημοσύνη και η μηχανική μάθηση αναδεικνύονται ως επόμενη μεγάλη δυνατότητα. Η ύπαρξη τεράστιων βάσεων δεδομένων γήρανσης, όπως αυτές των (Stroebl & et al., 2024), επιτρέπει την εκπαίδευση αλγορίθμων που μπορούν να προβλέψουν με υψηλή ακρίβεια την υπολειπόμενη διάρκεια ζωής μιας κυψέλης με βάση λίγες μόνο μετρήσεις. Το μέλλον της διαχείρισης των μπαταριών πιθανότατα θα στηριχθεί σε τέτοιες υβριδικές προσεγγίσεις, που θα συνδυάζουν φυσικοχημικά μοντέλα με δεδομένο-κεντρικές (data-centered) μεθόδους (Gwayi & et al., 2024).

Από πλευράς υλικών, οι μελλοντικές προτάσεις εστιάζουν στη μείωση ή εξάλειψη κρίσιμων μετάλλων όπως το κοβάλτιο, στην ανάπτυξη καθόδων υψηλού νικελίου ή φωσφορικού σιδήρου που συνδυάζουν σταθερότητα και χαμηλότερο κόστος, αλλά και στην ενσωμάτωση ανόδων πυριτίου ή λιθίου με στερεούς ηλεκτρολύτες για να αυξηθεί η ενεργειακή πυκνότητα και η ασφάλεια (Chen & et al., 2020; Zhang & et al., 2020). Η πρόοδος στους στέρεους ηλεκτρολύτες αναμένεται να ανοίξει τον δρόμο για νέες γενιές κυψελών με αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και μικρότερο κίνδυνο θερμικής διαφυγής, κάτι που θα επεκτείνει τις εφαρμογές τους.

Παράλληλα, οι στρατηγικές διαχείρισης της λειτουργίας, όπως η διατήρηση της κατάστασης φόρτισης (SOC) σε ασφαλές εύρος, η αποφυγή υπερβολικά υψηλών ρευμάτων φόρτισης και η θερμική διαχείριση, πρέπει να συνδυάζονται με τον σχεδιασμό πιο ανθεκτικών υλικών. Οι μελέτες δείχνουν ότι η συνδυαστική αντιμετώπιση —κατάλληλη χημεία, προληπτική παρακολούθηση και βέλτιστα πρωτόκολλα χρήσης— μπορεί να πολλαπλασιάσει τη διάρκεια ζωής πέρα από τις τρέχουσες προσδοκίες (Rahman & et al., 2024).

Μελλοντικές προτάσεις περιλαμβάνουν την τυποποίηση πρωτοκόλλων accelerated aging, ώστε τα αποτελέσματα διαφορετικών εργαστηρίων να είναι συγκρίσιμα και να διευκολύνουν την ανάπτυξη παγκόσμιων προτύπων αξιοπιστίας. Η ενσωμάτωση δυναμικών προφίλ χρήσης στις δοκιμές, αντί στατικών ρευμάτων και θερμοκρασιών, είναι απαραίτητη για να αποτυπωθεί η πραγματική συμπεριφορά σε συνθήκες λειτουργίας (Stroe & et al., 2017). Ακόμα, η δημιουργία κλειστών κύκλων ζωής με πλήρη ανακύκλωση και αξιοποίηση δεύτερης ζωής είναι καίρια για τον τομέα κυκλικής οικονομίας και για να περιοριστεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα (Paul & et al., 2024; Domingues, Paiva, & Dias, 2024).

Συνολικά, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν σήμερα τη δυνατότητα να αποτελέσουν τον βασικό άξονα της ενεργειακής μετάβασης, αλλά το μέλλον τους εξαρτάται από τρεις παράλληλες κατευθύνσεις: την πρόοδο στα υλικά και στις αρχιτεκτονικές τους, την εφαρμογή έξυπνων συστημάτων διαχείρισης και πρόγνωσης, και την εγκαθίδρυση κυκλικών πρακτικών που θα διασφαλίσουν ότι οι πρώτες ύλες θα αξιοποιούνται με το μέγιστο δυνατό όφελος. Αν οι προτάσεις αυτές υλοποιηθούν, τότε οι μπαταρίες ιόντων λιθίου θα συνεχίσουν να κυριαρχούν και να εξελίσσονται, προσφέροντας όλο και πιο αποδοτικές, ασφαλείς και βιώσιμες λύσεις για τις μελλοντικές ενεργειακές ανάγκες.

Πίνακας Συντομογραφιών

Συντομογραφία	Αγγλική Επεξήγηση	Ελληνική Επεξήγηση
BMS	Battery Management System	Σύστημα Διαχείρισης Μπαταρίας
CAES	Compressed Air Energy Storage	Αποθήκευση Ενέργειας με Συμπιεσμένο Αέρα
CEI	Cathode Electrolyte Interphase	Καθοδική Διεπιφάνεια Ηλεκτρολύτη
CV	Cyclic Voltammetry	Κυκλική Βολταμμετρία
EDLC	Electric Double Layer Capacitor	Υπερπυκνωτής Διπλού Ηλεκτρικού Στρώματος
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης
EV	Electric Vehicle	Ηλεκτρικό Όχημα
EVs	Electric Vehicles	Ηλεκτρικά Οχήματα
ESR	Equivalent Series Resistance	Ισοδύναμη Σειριακή Αντίσταση
FESS	Flywheel Energy Storage System	Σύστημα Αποθήκευσης Ενέργειας με Σφόνδυλο
FMMEA	Failure Modes, Mechanisms, and Effects Analysis	Ανάλυση Τρόπων, Μηχανισμών και Εππτώσεων Αστοχίας
HEV	Hybrid Electric Vehicle	Υβριδικό Ηλεκτρικό Όχημα
HER	Hydrogen Evolution Reaction	Αντίδραση Εξέλιξης Υδρογόνου
HESS	Hybrid Energy Storage Systems	Υβριδικά Συστήματα Αποθήκευσης Ενέργειας
ICA	Incremental Capacity Analysis	Ανάλυση Σταδιακής Χωρητικότητας
LAM	Loss of Active Material	Απώλεια Ενεργού Υλικού
LCA	Life Cycle Assessment	Αξιολόγηση Κύκλου Ζωής
LCO	Lithium Cobalt Oxide	Οξειδίο Κοβαλτίου Λιθίου
LIBs	Lithium-Ion Batteries	Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου
LFP	Lithium Iron Phosphate	Φωσφορικό Σίδηρο Λιθίου
LLI	Loss of Lithium Inventory	Απώλεια Αποθέματος Λιθίου
LMO	Lithium Manganese Oxide	Οξειδίο Μαγγανίου Λιθίου
LTO	Lithium Titanate	Τιτανικό Λίθιο
NCA	Nickel Cobalt Aluminum (Oxide)	Νικέλιο-Κοβάλτιο-Αλουμίνιο (Οξειδίο)
NMC	Nickel Manganese Cobalt (Oxide)	Νικέλιο-Μαγγάνιο-Κοβάλτιο (Οξειδίο)
OER	Oxygen Evolution Reaction	Αντίδραση Εξέλιξης Οξυγόνου
ORR	Oxygen Reduction Reaction	Αντίδραση Αναγωγής Οξυγόνου
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Κυψέλη Καυσίμου με Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων
PHES	Pumped Hydro Energy Storage	Αντλιοσταμιατική Αποθήκευση Ενέργειας
SEI	Solid Electrolyte Interphase	Στερεά Διεπιφάνεια Ηλεκτρολύτη
SMES	Superconducting Magnetic Energy Storage	Υπεραγωγή Μαγνητική Αποθήκευση Ενέργειας
SOC	State of Charge	Κατάσταση Φόρτισης
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	Στερεοξειδική Κυψέλη Καυσίμου
TBL	Triple Bottom Line	Τριπλό Κριτήριο Βιωσιμότητας (Ανθρωποι, Πλανήτης, Κέρδος)
TR	Thermal Runaway	Θερμική Διαφυγή

Αναφορές

- Akhter, R., & Maktedar, S. S. (2023). MXenes: A comprehensive review of synthesis, properties, and progress in supercapacitor applications. *Journal of Materiomics*, 9(6), 1196–1241.
- Akram, M. N., & Abdul-Kader, W. (2024). Repurposing second-life EV batteries to advance sustainable development: A comprehensive review. *Batteries*, 10(12), 452.
- Ali, H., Beltran, H., Lindsey, N. J., & Pecht, M. (2023). Assessment of the calendar aging of lithium-ion batteries for a long-term—Space missions. *Frontiers in Energy Research*, 11, 1108269.
- Ali, H., Khan, H. A., & Pecht, M. (2021). Circular economy of Li batteries: Technologies and trends. *Journal of Energy Storage*, 40, 102690.
- Ali, H., Khan, H. A., & Pecht, M. (2022). Preprocessing of spent lithium-ion batteries for recycling: Need, methods, and trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, 112809.
- Amatucci, G., Tarascon, J., & Klein, L. (1996). Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 83(1–2), 167–173.
- Anderson, T. R., Hawkins, E., & Jones, P. D. (2016). CO₂, the greenhouse effect and global warming: From the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour*, 40(3), 178–187.
- Andreadis, G., Song, S., Tsiakaras, P., Direct ethanol fuel cell anode simulation model, *Journal of Power Sources* 157 (2), 657-665, 2006
- Andreadis, G.M., Podias, A.K.M., Tsiakaras, P.E., The effect of the parasitic current on the direct ethanol PEM fuel cell operation, *Journal of Power Sources* 181 (2), 214-227, 2008
- Androniceanu, A., & Sabie, O. M. (2022). Overview of green energy as a real strategic option for sustainable development. *Energies*, 15(22).
- Attia, P. M., Bills, A., Brosa Planella, F., Dechent, P., dos Reis, G., Dubarry, M., Gasper, P., Gilchrist, R., Greenbank, S., Howey, D., Liu, O., Khoo, E., Preger, Y., Soni, A., Sripad, S., Stefanopoulou, A. G., & Sulzer, V. (2022). Review—"Knees" in lithium-ion battery aging trajectories. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(6), 060517.
- Azam, S., Aiken, C. P., Meisner, Q., MacLennan, H., Song, W., Liu, Q., Yoo, D.-J., Aftanas, S., Oxner, J. M., Liao, C., Garayt, M. D. L., Hamam, I., Zhang, Z., & Dahn, J. R. (2024). Impact of electrolyte additives on the lifetime of high voltage NMC lithium-ion pouch cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 171(11), 110510.
- Barcellona, S., & Piegari, L. (2020). Effect of current on cycle aging of lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 29, 101310.
- Barcellona, S., Conedera, V., Mazzola, S., & Piegari, L. (2025). An accelerated aging test procedure for lithium-ion battery based on a dual-temperature approach. *Journal of Power Sources*, 644, 237167.
- Barré, A., Deguilhem, B., Grolleau, S., Gérard, M., Suard, F., & Riu, D. (2013). A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. *Journal of Power Sources*, 241, 680–689.
- Bokhari, S. W., Siddique, A. H., Sherrell, P. C., Yue, X., Karumbaiah, K. M., Wei, S., Ellis, A. V., & Gao, W. (2020). Advances in graphene-based supercapacitor electrodes. *Energy Reports*, 6, 2768–2784.
- Bradford, R. (2007). Greenwash Confronted: Misleading Advertisement Regulation in the EU and its Member States. *Friends of the Earth Europe*.
- Brouzgou, A., Song, S., Tsiakaras, P., Carbon-supported PdSn and Pd₃Sn₂ anodes for glucose electrooxidation in alkaline media, *Applied Catalysis B: Environmental* 158, 209-216, 2014

- Börner, M. F., Frieges, M. H., Späth, B., Spütz, K., Heimes, H. H., Sauer, D. U., & Li, W. (2022). Challenges of second-life concepts for retired electric vehicle batteries. *Cell Reports Physical Science*, 3(10), 101095.
- Chapman, D., & Eames, C. (2007). Position paper: Backgrounding new guidelines for EE/EfS.
- Chayambuka, K., Mulder, G., Danilov, D. L., & Notten, P. H. L. (2020). From Li-ion batteries toward Na-ion chemistries: Challenges and opportunities. *Advanced Energy Materials*, 10(38), 2001310.
- Chen, C.-H., Planella, F. B., O'Regan, K., Gastol, D., Widanage, W. D., & Kendrick, E. (2020). Development of experimental techniques for parameterization of multi-scale lithium-ion battery models. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(8), 080534.
- Chen, J., Wang, K., He, X., & Zhang, H. (2005). α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Advanced Materials*, 17(5), 582–586.
- Chi, X., Li, M., Di, J., Bai, P., Song, L., Wang, X., Li, F., Liang, S., Xu, J., & Yu, J. (2021). A highly stable and flexible zeolite electrolyte solid state Li–air battery. *Nature*, 592(7855), 551–557.
- Chiesa, V., Manzini, R., & Noci, G. (1999). Towards a sustainable view of the competitive system. *Long Range Planning*, 32(5), 519–530.
- Chumphongphan, S. (2019). Physical and electrical property of TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors. *Key Engineering Materials*, 798, 91–96.
- Cohen, N., & Robbins, P. (2011). *Green Cities: An A-to-Z Guide*.
- Colarullo, L., & Thakur, J. (2022). Second-life EV batteries for stationary storage applications in local energy communities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112913.
- Consolandi, C., Jaiswal-Dale, A., Poggiani, E., & Vercelli, A. (2008). Global standards and ethical stock indexes: The case of the Dow Jones Sustainability Stoxx Index. *Journal of Business Ethics*, 185–197.
- Daud, W. W., Fartaj, A., & Kleijn, M. (2017). PEM fuel cell system control: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 21–35.
- Diao, W., Xing, Y., Saxena, S., & Pecht, M. (2018). Evaluation of present accelerated temperature testing and modeling of batteries. *Applied Sciences*, 8(10), 1786.
- Dissanayake, K., & Kularatna-Abeywardana, D. (2024). A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications. *Journal of Energy Storage*, 96, 112563.
- Dobó, Z., Phi, T. D., & Kulcsár, T. (2023). A review on recycling of spent lithium-ion batteries. *Energy Reports*, 9(10), 6362–6395.
- Domingues, A. M., Paiva, T., & Dias, A. C. (2024). Review of life cycle assessment on lithium-ion batteries for electric vehicles: An integrated perspective. *Sustainable Technology and Entrepreneurship*, 4(2), 100130.
- Douvartzides, S.L., Coutelieris, F.A., Tsiakaras, P.E., On the systematic optimization of ethanol fed SOFC-based electricity generating systems in terms of energy and exergy, *Journal of Power Sources* 114 (2), 203-212, 2003
- Dubarry, M., & Devie, A. (2018). Battery durability and reliability under electric utility grid operations: Representative usage aging and calendar aging. *Journal of Energy Storage*, 18, 185–195.
- Ecker, M., Gerschler, J. B., Vogel, J., Käbitz, S., Hust, F., Dechent, P., & Sauer, D. U. (2012). Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data. *Journal of Power Sources*, 215, 248–257.

- El Ghossein, N., Sari, A., Venet, P., Genies, S., & Azaïs, P. (2021). Post-mortem analysis of lithium-ion capacitors after accelerated aging tests. *Journal of Energy Storage*, 33, 102039.
- Elkington, J. (1998). Partnerships from cannibals with forks: The triple bottom line of 21st-century business. *Environmental Quality Management*, 37–51.
- Engardio, P., Capell, K., Carey, J., & Hall, K. (2007). Beyond the green corporation. *BusinessWeek*, 50.
- Ertural, C., Stoffel, R. P., Müller, M., Vogt, T., & Dronskowski, R. (2021). First-principles plane-wave-based exploration of cathode and anode materials for Li- and Na-ion batteries involving complex nitrogen-based anions. *ChemRxiv*.
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Francey, R. J., & Langenfelds, R. L. (1998). Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D13), 15979–15993.
- Etude, M. C., Zhao, Y., & Wang, J. (2024). Recycling lithium-ion batteries: A review of current status and challenges. *Sustainable Horizons*, 2, 100025.
- Fan, L., Tu, Z., & Chan, S. H. (2021). Recent development of hydrogen and fuel cell technologies. *Annals of Operations Research*, 310, 507–526.
- Francis, C. F., Kyratzis, I. L., & Best, A. S. (2020). Lithium-ion battery separators for ionic-liquid electrolytes: A review. *Advanced Materials*, 32(18).
- Gaberšček, M. (2021). Understanding Li-based battery materials via electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Communications*, 12, 6513.
- Gao, T., Jiang, L., Liu, K., Xiong, D., Lin, Z., Bu, W., & Chen, Y. (2021). Field exploration and analysis of power grid side battery energy storage system. *IEEE Access*, 9, 63213–63218.
- Geiger, S., & Keller, J. (2017). Shopping for clothes and sensitivity to the suffering of others. *Environment and Behavior*.
- Getzner, M. (1999). Weak and strong sustainability indicators and regional environmental resources. *Environmental Management and Health*, 10(3), 170–177.
- Gorbova, E., Maragou, V., Medvedev, D., Demin, A., Tsiakaras, P., Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate, *Solid State Ionics* 179 (21-26), 887-890, 2008
- Goula, M.A., Kontou, S.K., Tsiakaras, P.E., Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2), 135-144, 2004
- Grimaud, A., May, K. J., Carlton, C. E., Lee, Y.-L., Risch, M., Hong, W. T., Zhou, J., & Shao-Horn, Y. (2013). Double perovskites as a family of highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution. *Nature Communications*, 4, 2439.
- Gu, W., Sun, Z., Wei, X., & Dai, H. (2014). A new method of accelerated life testing based on the Grey System Theory for a model-based lithium-ion battery life evaluation system. *Journal of Power Sources*, 267, 366–379.
- Gwayi, I., Ayeng'o, S. P., & Kimambo, C. Z. M. (2025). Selection of electrochemical and electrical energy storage systems for off-grid renewable energy mini-grids: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 25, 100906.
- Hahn, M., Wieboldt, D., & Ruff, I. (2015). Techniques for Raman analysis of lithium-ion batteries. *Spectroscopy*, 30, 1–3.

- Hamidah, N. L., Wang, F. M., & Nugroho, G. (2019). Understanding SEI formation as the effect of FMI additive on lithium-ion battery. *Surface and Interface Analysis*, 51(3), 345–352.
- Han, J.-G., Hwang, C., Kim, S., Park, C., Kim, J., Jung, G. Y., Baek, K., Chae, S., Kang, S. J., Cho, J., Kwak, S. K., Song, H.-K., & Choi, N.-S. (2020). An antiaging electrolyte additive for high-energy-density lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 10(20), 2000563.
- Han, X., Lu, L., Zheng, Y., Feng, X., Li, Z., Li, J., & Ouyang, M. (2019). A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle. *eTransportation*, 1, 100005.
- Hendricks, C., Williard, N., Mathew, S., & Pecht, M. (2015). A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 297, 113–120.
- IPCC. (2021). Sixth Assessment Report. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Iro, Z. S., Subramani, C., Kesavan, T., Dash, S. S., Sasidharan, M., & Sundramoorthy, A. K. (2017). MnO₂ nanorods/SiO₂ sphere coated on single-wall carbon nanotubes as supercapacitor electrode for high energy storage applications. *Materials Research Express*, 4(12), 124004.
- James, B., Katie, G., Jitendra, M., & Bharat, M. (2015). The sustainable economy and the TBL. *Advances in Management*, 8(1), 1–8.
- Jayakumar, A. (2019). *Frontiers in Energy*, 13, 325.
- Jha, V., & Krishnamurthy, B. (2022). Modeling the SEI layer formation and its growth in lithium-ion batteries during cycling. *Ionics*, 28, 3661–3670.
- Jing, S., Wang, D., Yin, S., Lu, J., Shen, P.K., Tsiakaras, P., P-doped CNTs encapsulated nickel hybrids with flower-like structure as efficient catalysts for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica acta* 298, 142-149, 201
- Jungst, R. G., Nagasubramanian, G., Case, H. L., Liaw, B. Y., Urbina, A., Paez, T. L., & Doughty, D. H. (2003). Accelerated calendar and pulse life analysis of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 119–121, 870–873.
- Kabir, M., & Demirocak, D. E. (2017). Degradation mechanisms in Li-ion batteries: A state-of-the-art review. *International Journal of Energy Research*, 41(14), 1963–1986.
- Kalyakin, A., Fadeyev, G., Demin, A., Volkov, A., Brouzgou, A., & Tsiakaras, P. (2015). A simple and low-cost amperometric sensor for measuring H₂, CO, and CH₄. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 879–883.
- Kalyakin, A., Lyagaeva, J., Medvedev, D., Volkov, A., Demin, A., & Tsiakaras, P. (2016). Characterization of proton-conducting electrolyte based on La_{0.9}Sr_{0.1}YO₃–δ and its application in a hydrogen amperometric sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 225, 446–452.
- Kalyakin, A., Volkov, A., Lyagaeva, J., Medvedev, D., Demin, A., & Tsiakaras, P. (2016). Combined amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O₃–δ proton-conducting ceramic. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 231, 175–182.
- Kashkooli, A. G., Fathiannasab, H., Mao, Z., & Chen, Z. (2019). Application of artificial intelligence to state-of-charge and state-of-health estimation of calendar-aged lithium-ion pouch cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(4), A605–A615.
- Kassinis, G., & Vafeas, N. (2006). Stakeholder pressures and environmental performance. *Academy of Management Journal*, 145–159.
- Kim, J. G., Son, B., Mukherjee, S., Schuppert, N., Bates, A., Kwon, O., Choi, M. J., Chung, H. Y., & Park, S. (2015). A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. *Journal of Power Sources*, 282, 299–322.

- Kim, J. M., Park, H.-S., Park, J.-H., Kim, T.-H., Song, H.-K., & Lee, S.-Y. (2014). Conducting polymer-skinned electroactive materials of lithium-ion batteries: Ready for monocomponent electrodes without additional binders and conductive agents. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(15), 12789–12797.
- Kim, S. P., Van Duin, A. C., & Shenoy, V. B. (2011). Effect of electrolytes on the structure and evolution of the SEI in Li-ion batteries: A molecular dynamics study. *Journal of Power Sources*, 196(20), 8590–8597.
- Kim, T., Ono, L. K., & Qi, Y. (2022). Understanding the active formation of a cathode–electrolyte interphase (CEI) layer with energy level band bending for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(1), 1–12.
- Kirubasankar, B., Balan, B., Yan, C., & Angaiah, S. (2021). Recent progress in graphene-based microsupercapacitors. *Energy Technology*, 9(5), 2000844.
- Koech, A. K., Mwandila, G., Mulolani, F., & Mwaanga, P. (2024). Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review. *South African Journal of Chemical Engineering*, 50, 321–339.
- Kumar, A., & Bhattacharyya, S. (2017). Porous NiFe-oxide nanocubes as bifunctional electrocatalysts for efficient water-splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(48), 41906–41915.
- Lacis, A. A., Schmidt, G. A., Rind, D., & Ruedy, R. A. (2010). Atmospheric CO₂: Principal control knob governing Earth's temperature. *Science*, 330(6002), 356–359.
- Lai, X., Li, J., & Chen, J. (2022). Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles. *eTransportation*, 11, 100152.
- Latini, D., Simonetti, M., & Pagnanelli, F. (2022). A comprehensive review and classification of unit operations in lithium-ion battery recycling. *Journal of Power Sources*, 537, 231457.
- Lawson, R., & Beckmann, S. (2010). Contemporary perspectives on sustainability and marketing. *Australasian Marketing Journal*, 18(3), 179–180.
- Leng, F., Tan, C. M., & Pecht, M. (2015). Effect of temperature on the aging rate of Li-ion battery operating above room temperature. *Scientific Reports*, 5, 12967.
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Shen, Z., & Sugiura, N. (2009). Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode. *Electrochemistry Communications*, 11(10), 1853–1856.
- Li, Y., Chen, M., Bai, F., Song, W., & Feng, Z. (2019). Thermal equilibrium characteristic of large-size lithium-ion pouch battery: Resting time between charge and discharge. *Energy Procedia*, 158, 2623–2630.
- Li, Y., Guo, W., Stroe, D.-I., Zhao, H., Kristensen, P. K., Jensen, L. R., Pedersen, K., & Gurevich, L. (2024). Evolution of aging mechanisms and performance degradation of lithium-ion battery from moderate to severe capacity loss scenarios. *Chemical Engineering Journal*, 498, 155588.
- Lin, Z., Goikolea, E., Balducci, A., Naoi, K., Taberna, P.-L., Salanne, M., Yushin, G., & Simon, P. (2018). Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough. *Materials Today*, 21(4), 419–436.
- Liu, C., Neale, Z. G., & Cao, G. (2016). Understanding the electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2), 109–123.
- Liu, D., Barbar, A., Najam, T., Javed, M.S., Shen, J., Tsiakaras, P., Cai, X., Single noble metal atoms doped 2D materials for catalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 297, 120389, 2021
- Liu, K., Ashwin, T., Hu, X., Lucu, M., & Widanage, W. D. (2020). An evaluation study of different modelling techniques for calendar ageing prediction of lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131, 110017.

- Liu, K., Wang, Y., & Lai, X. (2022). Key stages for battery full-lifespan management. In K. Liu, Y. Wang, & X. Lai, *Data Science-Based Full-Lifespan Management of Lithium-Ion Battery: Manufacturing, Operation and Reutilization* (pp. 27–47). Springer.
- Liu, Y., Huang, B., Chen, X., Tian, Z., Zhang, X., Tsiakaras, P., Shen, P.K., Electrocatalytic production of ammonia: biomimetic electrode–electrolyte design for efficient electrocatalytic nitrogen fixation under ambient conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 271, 118919, 2020
- Liu, Y., Wei, Z., & He, H. (2023). Review on degradation mechanism and health state estimation of lithium-ion batteries. *Green Energy & Environment*, 8(2), 513–537.
- Liu, Y., Zhang, R., Wang, J., & Wang, Y. (2021). Current and future lithium-ion battery manufacturing. *iScience*, 24(4), 102332.
- Logan, E. R., Eldesoky, A., Liu, Y., Lei, M., Yang, X., Hebecker, H., Luscombe, A., Johnson, M. B., & Dahn, J. R. (2022). The effect of LiFePO_4 particle size and surface area on the performance of $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(5), 050524.
- Long, B., Yang, H., Li, M., Balogun, M.S., Mai, W., Ouyang, G., Tong, Y., Tsiakaras, P., Song, S., Interface charges redistribution enhanced monolithic etched copper foam-based Cu_2O layer/ TiO_2 nanodots heterojunction with high hydrogen evolution electrocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 243, 365-372, 2019
- Long, G., Wan, K., Liu, M., Liang, Z., Piao, J., Tsiakaras, P., Active sites and mechanism on nitrogen-doped carbon catalyst for hydrogen evolution reaction, *Journal of Catalysis* 348, 151-159, 2017
- Lu, J., Tang, Z., Luo, L., Yin, S., Shen, P.K., Tsiakaras, P., Worm-like S-doped RhNi alloys as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 255, 117737, 2019
- Lu, T., Luo, Y., Zhang, Y., Luo, W., Yan, L., & Xie, J. (2017). Degradation analysis of commercial lithium-ion battery in long-term storage. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(4), A775–A780.
- Lyagaeva, J., Vdovin, G., Hakimova, L., Medvedev, D., Demin, A., Tsiakaras, P., $\text{BaCeO}_{0.5}\text{ZrO}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_{x}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta* 251, 554-561, 2017
- Ma, L., Xia, J., & Dahn, J. R. (2014). Improving the high voltage cycling of $\text{NMC442}/\text{graphite}$ pouch cells using electrolyte additives. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(14), A2250–A2254.
- Madani, S. S., Shabeer, Y., Allard, F., Fowler, M., Ziebert, C., Wang, Z., Panchal, S., Chaoui, H., Mekhilef, S., Dou, S. X., See, K., & Khalilpour, K. (2025). A comprehensive review on lithium-ion battery lifetime prediction and aging mechanism analysis. *Batteries*, 11(4), 127.
- Maheshwari, S., Li, Y., Agrawal, N., & Janik, M. J. (2018). Density functional theory models for electrocatalytic reactions. In C. Song (Ed.), *Advances in Catalysis* (Vol. 63, pp. 117–167). Academic Press.
- Maleki, H., Al-Hallaj, S., Selman, J. R., Dinwiddie, R. B., & Wang, H. (1999). Thermal properties of lithium-ion battery and components. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(3), 947–954.
- Manthiram, A. (2020). A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications*, 11, 1550.
- Mao, Z., Farkhondeh, M., Pritzker, M., Fowler, M., & Chen, Z. (2017). Calendar aging and gas generation in commercial $\text{graphite}/\text{NMC-LMO}$ lithium-ion pouch cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(14), A3469–A3483.
- McBrayer, J. D., Rodrigues, M., Schulze, M. C., Abraham, D. P., Apblett, C. A., Bloom, I., Carroll, G. M., Colclasure, A. M., Fang, C., Harrison, K. L., Liu, G., Minteer, S. D., Neale, N. R., Veith, G. M., Johnson, C. S.,

- Vaughey, J. T., Burrell, A. K., & Cunningham, B. (2021). Calendar aging of silicon-containing batteries. *Nature Energy*, 6(9), 866–872.
- McCreery, R. L. (2008). Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical Reviews*, 108(7), 2646–2687.
- Meadows, D. H. (1972). *The Limits of Growth*. Universe Books.
- Meda, U. S., Sutradhar, S., & Kundu, M. (2022). Solid electrolyte interphase (SEI): Boon or bane for Li-ion batteries. *Current Opinion in Electrochemistry*, 34, 100920.
- Mehran, A., Song, H., & Shen, C. (2023). Advancements in material durability and degradation mechanisms in solid oxide fuel cells. *Applied Energy*, 308, 118290.
- Meshkian, R., Dahlqvist, M., Lu, J., Wickman, B., Halim, J., Thörnberg, J., Tao, Q., Li, S., Intikhab, S., Snyder, J., Barsoum, M., Yildizhan, M., Palisaitis, J., Hultman, L., Persson, P. O. Å., & Rosén, J. (2018). W-based atomic laminates and their 2D derivative W1.33C MXene with vacancy ordering. *Advanced Materials*, 30(21), 1706409.
- Molochas, C., Tsiakaras, P., Carbon Monoxide Tolerant Pt-Based Electrocatalysts for H₂-PEMFC Applications: Current Progress and Challenges, *Catalysts* 11 (9), 1127, 2021
- Neigum, K., Kwon, T. H., & Kang, S. H. (2024). Technology, economic, and environmental analysis of second-life batteries in renewable energy integration. *Journal of Energy Storage*, 63, 106907.
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today*, 18(5), 252–264.
- Ottakath Cholakkal, S. R., Shepherd, S., Kellner, Q., & Curnick, O. (2024). Non-linear frequency response analysis for assessment of the ageing history of lithium-ion batteries: A combined simulation and experimental approach. *Journal of Energy Storage*, 86(Part B), 111265.
- Ou, Y., Iyer, G., Fawcett, A., Hultman, N., McJeon, H., Ragnauth, S., Smith, S. J., & Edmonds, J. (2022). Role of non-CO₂ greenhouse gas emissions in limiting global warming. *One Earth*, 5(12), 1312–1315.
- Ouyang, D., Weng, J., Chen, M., Wang, J., & Wang, Z. (2022). Electrochemical and thermal characteristics of aging lithium-ion cells after long-term cycling at abusive-temperature environments. *Process Safety and Environmental Protection*, 159, 1215–1223.
- Panchal, S., Dincer, I., Agelin-Chaab, M., Fraser, R., & Fowler, M. (2016). Experimental and theoretical investigation of temperature distributions in a prismatic lithium-ion battery. *International Journal of Thermal Sciences*, 99, 204–212.
- Pandey, D., Agrawal, M., & Pandey, J. S. (2011). Carbon footprint: Current methods of estimation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 178(1–4), 135–160.
- Panero, S. (2009). *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier.
- Park, H. W., & Roh, K. C. (2023). Recent advances and perspectives on pseudocapacitive materials for supercapacitors—A review. *Journal of Power Sources*, 557, 232558.
- Paul, D., Pechancová, V., Saha, N., Pavelková, D., Saha, N., Motiei, M., Jamatia, T., Chaudhuri, M., Ivanichenko, A., Venher, M., Hrbáčková, L., & Saha, P. (2024). Life cycle assessment of lithium-based batteries: Review of sustainability dimensions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 206, 114860.

- Pender, J. P., Jha, G., Youn, D. H., Ziegler, J. M., Andoni, I., Choi, E. J., Heller, A., Dunn, B. S., Weiss, P. S., Penner, R. M., & Mullins, C. B. (2020). Electrode degradation in lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 14(2), 1243–1295.
- Peters, G. P. (2010). Carbon footprints and embodied carbon at multiple scales. *Current Opinion in Environmental Sustainability*.
- Pihkola, H. (2010). Carbon footprint of products—A pilot study on methodologies and guidelines. *Journal of Cleaner Production*.
- Plattard, T., Barnel, N., Assaud, L., Franger, S., & Duffault, J.-M. (2019). Combining a fatigue model and an incremental capacity analysis on a commercial NMC/graphite cell under constant current cycling with and without calendar aging. *Batteries*, 5(1), 36.
- Preger, Y., Barkholtz, H. M., Fresquez, A., Campbell, D. L., Juba, B. W., Román-Kustas, J., Ferreira, S. R., & Chalamala, B. (2020). Degradation of commercial lithium-ion cells as a function of chemistry and cycling conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(12), 120532.
- Qiao, D., Zhou, B., Song, H., Mo, T., Li, J., Li, Z., Fan, X., Guan, H., Wang, S., Huang, Q., Jiao, B., & Li, H. (2025). Mechanism of battery expansion failure due to excess SEI films in lithium-ion cells. *eTransportation*, 17, 100239.
- Qu, L., Liu, Y., Baek, J.-B., & Dai, L. (2010). Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 4(3), 1321–1326.
- Raj, T., Wang, A. A., Monroe, C. W., & Howey, D. A. (2020). Investigation of path-dependent degradation in lithium-ion batteries. *Batteries & Supercaps*, 3(12), 1377–1385.
- Reimers, J. N., & Dahn, J. R. (1992). Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in LiCoO_2 . *Journal of The Electrochemical Society*, 139(8), 2091–2097.
- Roduner, E. (2018). Selected fundamentals of catalysis and electrocatalysis in energy conversion reactions—A tutorial. *Catalysis Today*, 309, 263–268.
- Rouholamini, M., Wang, C., Nehrir, H., Hu, X., Hu, Z., Aki, H., Zhao, B., Miao, Z., & Strunz, K. (2022). A review of modeling, management, and applications of grid-connected Li-ion battery storage systems. *IEEE Transactions on Smart Grid*, 13(6), 4505–4524.
- Saad, A., Gao, Y., Owusu, K.A., Liu, W., Wu, Y., Ramiere, A., Guo, H., Tsiakaras, P., Ternary Mo_2NiB_2 as a Superior Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting, *Small* 18 (6), 2104303, 2022
- Sajid, H., Erikson, H., Kongi, N., Merisalu, M., Rahn, M., Sammelselg, V., Maia, G., & Tammeveski, K. (2017). Pt particles electrochemically deposited on multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in acid media. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(9), F1014–F1021.
- Sandhu, S., McKenzie, S., & Harris, H. (2014). *Linking Local and Global Sustainability*. Springer.
- Saxena, S., Hendricks, C., & Pecht, M. (2016). Cycle life testing and modeling of graphite/ LiCoO_2 cells under different state of charge ranges. *Journal of Power Sources*, 327, 394–400.
- Schmalstieg, J., Käbitz, S., Ecker, M., & Sauer, D. U. (2013). From accelerated aging tests to a lifetime prediction model: Analyzing lithium-ion batteries. In *World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)* (pp. 1–12).
- Shah, R., & Um, W. (2025, February 3). Comment: India's renewables push holds lessons for the world. *Reuters*.

- Sharaf, O. Z., & Orhan, M. F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 810–853.
- Sharma, S., & Chand, P. (2023). Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results in Chemistry*, 5, 100885.
- Shi, J., Zhang, H., Yu, H., Xu, Y., Xu, S., Sheng, L., Feng, X., & Wang, X. (2024). Experimental determinations of thermophysical parameters for lithium-ion batteries: A systematic review. *eTransportation*, 20, 100321.
- Shodiev, A., Primo, E., Arcelus, O., Chouchane, M., Osenberg, M., Hilger, A., Manke, I., & Franco, A. A. (2021). Insight on electrolyte infiltration of lithium ion battery electrodes by means of a new three-dimensional-resolved lattice Boltzmann model. *Energy Storage Materials*, 38, 80–92.
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845–854.
- Soud, Y., Herlin-Boime, N., Franger, S., & Le Caër, S. (2024). Radiation chemistry as a tool to accelerate and predict calendar ageing in lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 171(9), 090527.
- Spitthoff, L., Shearing, P. R., & Burheim, O. S. (2021). Temperature, ageing and thermal management of lithium-ion batteries. *Energies*, 14(5), 1248.
- Stroe, D. I., Swierczynski, M. J., Stan, A.-I., Teodorescu, R., & Andreassen, S. J. (2014). Accelerated lifetime testing methodology for lifetime estimation of lithium-ion batteries used in augmented wind power plants. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 50(6), 4006–4017.
- Stroe, D. I., Świerczyński, M. J., Kær, S. K., Martinez-Laserna, E., & Sarasketa-Zabala, E. (2017). Accelerated aging of lithium-ion batteries based on electric vehicle mission profile. In 2017 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE) (pp. 5631–5637). IEEE.
- Stroebl, F., Petersohn, R., Schricker, B., Schaeufl, F., ... (2024). A multi-stage lithium-ion battery aging dataset using various experimental design methodologies. *Scientific Data*, 11, 1020.
- Svensson, G., & Wagner, B. (2015). Implementing and managing economic, social and environmental efforts of business sustainability. *Management of Environmental Quality*, 195–213.
- Takei, K. (2001). Cycle life estimation of lithium secondary battery by extrapolation method and accelerated aging test. *Journal of Power Sources*, 97–98, 697–701.
- Takenaka, N., Bouibes, A., Yamada, Y., Nagaoka, M., & Yamada, A. (2021). Frontiers in theoretical analysis of solid electrolyte interphase formation mechanism. *Advanced Materials*, 33(37), 2100574.
- Tan, A., Wang, Y., Fu, Z., Tsiakaras, P., Liang, Z., Highly effective oxygen reduction reaction electrocatalysis: Nitrogen-doped hierarchically mesoporous carbon derived from interpenetrated nonporous metal-organic frameworks, *Applied Catalysis B: Environmental* 218, 260-266, 2017.
- Tiwari, S., Tripathi, D. M., Srivastava, U., & Yadav, P. K. (2011). Green marketing—Emerging dimensions. *Journal of Business Excellence*, 18–23.
- Tsai, W.-Y., Lin, R., Murali, S., ..., & Gogotsi, Y. (2013). Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from –50 to 80 °C. *Nano Energy*, 2(3), 403–411.
- Tsiakaras, P., Athanasiou, C., Marnellos, G., Stoukides, M., ten Elshof, J.E., Bouwmeester, H.J.M., Methane activation on a LaO. 6SrO. 4CoO. 8FeO. 2O3 perovskite: Catalytic and electrocatalytic results, *Applied catalysis A: General* 169 (2), 249-261, 1998
- Tsiakaras, P., Vayenas, C.G., Oxidative coupling of CH4 on Ag catalyst-electrodes deposited on ZrO2 (8 mol% Y2O3), *Journal of Catalysis* 144 (1), 333-347, 1993

United Nations. (2025). Raising ambition: Renewable energy. <https://www.un.org/en/climatechange/raising-ambition/renewable-energy>

Varey, R. (2011). Sustainable society logic for marketing. *Social Business*, 69–83.

Vayenas, C.G., Bebelis, S., Yentekakis, I.V., Tsiakaras, P., Karasali, H., Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity reversible promotion of platinum metals catalysts, *Platinum Metals Rev* 34 (3), 122, 1990

Verde, M. G., Baggetto, L., Balke, N., Veith, G. M., Seo, J. K., Wang, Z., & Meng, Y. S. (2016). Elucidating the phase transformation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithiation at the nanoscale. *ACS Nano*, 10(4), 4312–4321.

Vermeer, W., Mouli, G. C., & Bauer, P. (2021). A comprehensive review on the characteristics and modeling of lithium-ion battery aging. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 8(3), 2205–2232.

Vetter, J., Novák, P., Wagner, M. R., Veit, C., Möller, K.-C., Besenhard, J. O., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C., & Hammouche, A. (2005). Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 147(1–2), 269–281.

Waldmann, T., Wilka, M., Kasper, M., Fleischhammer, M., & Wohlfahrt-Mehrens, M. (2014). Temperature dependent ageing mechanisms in lithium-ion batteries—A post-mortem study. *Journal of Power Sources*, 262, 129–135.

Wang, J., Liu, P., Hicks-Garner, J., Sherman, E., Soukiazian, S., Verbrugge, M., Tataria, H., Musser, J., & Finamore, P. (2011). Cycle-life model for graphite- LiFePO_4 cells. *Journal of Power Sources*, 196(8), 3942–3948.

Wang, K., Wang, Y., Liang, Z., Liang, Y., Wu, D., Song, S., Tsiakaras, P., Ordered mesoporous tungsten carbide/carbon composites promoted Pt catalyst with high activity and stability for methanol electrooxidation, *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 518-525, 2014

Wang, R., Feng, L., Zhang, Y., Bai, W., Liu, B., Zhang, W., Du, Y., Li, J., & Yang, W. (2017). Effect of different binders on the electrochemical performance of metal oxide anode for lithium-ion batteries. *Nanoscale Research Letters*, 12, 1–11.

Wang, Y., & Zhong, W. H. (2015). Development of electrolytes towards achieving safe and high performance energy storage devices: A review. *ChemElectroChem*, 2(1), 22–36.

Wang, Y., He, C., Brouzgou, A., Liang, Y., Fu, R., Wu, D., Tsiakaras, P., Song, S., A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation, *Journal of power sources* 200, 8-13, 2012

Wei, G., Zhang, L., & Zhao, W. (2023). Direct recycling of spent Li-ion batteries: Challenges and prospects. *iScience*, 26(5), 106635.

Wiedmann, T., & Minx, J. (2008). A definition of ‘carbon footprint’. *Ecological Economics*.

Winter, M., Barnett, B., & Xu, K. (2018). Before Li ion batteries. *Chemical Reviews*, 118(23), 11433–11456.

Wooldridge, M., & Stolzman, J. (2024). Meeting the moment: Reducing methane emissions and the need for better diagnostics. *Proceedings of the Combustion Institute*, 40, 105637.

Wu, B., Li, Z., & Zhang, J. (2015). Thermal design for the pouch-type large-format lithium-ion batteries I. Thermo-electrical modeling and origins of temperature non-uniformity. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(1), A181–A191.

Wu, H. B., Xia, B. Y., Yu, L., Yu, X.-Y., & Lou, X. W. (David). (2015). Porous molybdenum carbide nano-octahedrons synthesized via confined carburization in metal–organic frameworks for efficient hydrogen production. *Nature Communications*, 6, 6512.

Wu, R., Tsiakaras, P., Shen, P.K., Facile synthesis of bimetallic Pt-Pd symmetry-broken concave nanocubes and their enhanced activity toward oxygen reduction reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 251, 49-56, 2019

Xiong, R., Pan, Y., Shen, W., & Sun, F. (2020). Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications: Recent advances and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131, 110048.

Xu, M., Zhou, L., Hao, L., Xing, L., Li, W., & Lucht, B. L. (2011). Investigation and application of lithium difluoro(oxalate) borate (LiDFOB) as additive to improve the thermal stability of electrolyte for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(16), 6794–6801.

Xu, P., Qiu, L., Wei, L., Liu, Y., Yuan, D., Wang, Y., Tsiakaras, P., Efficient overall water splitting over Mn doped Ni₂P microflowers grown on nickel foam, *Catalysis Today* 355, 815-821, 2020

Xu, Q., Qian, G., Yin, S., Yu, C., Chen, W., Yu, T., Luo, L., Xia, Y., Tsiakaras, P., Design and synthesis of highly performing bifunctional Ni-NiO-MoNi hybrid catalysts for enhanced urea oxidation and hydrogen evolution reactions, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (18), 7174-7181, 2020

Xu, X., Yang, L., Zheng, W., Zhang, H., Wu, F., Tian, Z., Zhang, P., & Sun, Z. M. (2022). MXenes with applications in supercapacitors and secondary batteries: A comprehensive review. *Materials Reports: Energy*, 2(1), 100080.

Yan, L., Zhang, B., Zhu, J., Li, Y., Tsiakaras, P., Shen, P.K., Electronic modulation of cobalt phosphide nanosheet arrays via copper doping for highly efficient neutral-pH overall water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental* 265, 11855, 2020

Yan, L., Zhang, B., Zhu, J., Li, Y., Tsiakaras, P., Shen, P.K., Electronic modulation of cobalt phosphide nanosheet arrays via copper doping for highly efficient neutral-pH overall water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental* 265, 118555, 2020

Yang, S., Song, Y., & Tong, S. (2017). Sustainable retailing in the fashion industry: A systematic literature review. *Sustainability*, 12–66.

Yousaf, M., Lu, Y., Akbar, M., Lei, L., Jing, S., & Tao, Y. (2024). Advances in solid oxide fuel cell technologies: Lowering the operating temperatures through material innovations. *Materials Today Energy*, 44, 101633.

Yu, C., Lu, J., Luo, L., Xu, F., Shen, P.K., Tsiakaras, P., Yin, S., Bifunctional catalysts for overall water splitting: CoNi oxyhydroxide nanosheets electrodeposited on titanium sheets, *Electrochimica Acta* 301, 449-45, 2019

Yu, C., Xu, F., Luo, L., Abbo, H.S., Titinchi, S.J.J., Shen, P.K., Tsiakaras, P., Yin, S., Bimetallic Ni–Co phosphide nanosheets self-supported on nickel foam as high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 317, 191-198, 2019

Zaragoza-Asensio, J. A., Pindado, S., & Pérez-Álvarez, J. (2021). Li-ion battery for space missions based on COTS cells: Mechanical analysis and design. *Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Sciences*, 24(2), 311–317.

Zeng, Q., Li, C., & Magazzino, C. (2024). Impact of green energy production for sustainable economic growth and green economic recovery. *Heliyon*, 10(17), e36643.

- Zhai, Z., Zhang, L., Du, T., Ren, B., Xu, Y., Wang, S., Miao, J., & Liu, Z. (2022). A review of carbon materials for supercapacitors. *Materials & Design*, 221, 111017.
- Zhang, B., Shan, J., Wang, W., Tsiakaras, P., Li, Y., Oxygen Vacancy and Core–Shell Heterojunction Engineering of Anemone-Like CoP@ CoOOH Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Overall Water Splitting, *Small*, 2106012, 2022
- Zhang, L., Lu, J., Yin, S., Luo, L., Jing, S., Brouzgou, A., Chen, J., Shen, P.K., Tsiakaras, P., One-pot synthesized boron-doped RhFe alloy with enhanced catalytic performance for hydrogen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 230, 58-64, 2018
- Zhang, L., Wang, H., Zhang, X., & Tang, Y. (2021). A review of emerging dual-ion batteries: Fundamentals and recent advances. *Advanced Functional Materials*, 31(20), 2010958.
- Zhao, Y., Nakamura, R., Kamiya, K., Nakanishi, S., & Hashimoto, K. (2013). Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation. *Nature Communications*, 4, 2390.
- Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., & Sun, Z. (2018). A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries. *Engineering*, 4(3), 361–370.
- Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., & Sun, Z. (2018). A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries. *Engineering*, 4(3), 361–370.
- Zilberman, I., Ludwig, S., & Jossen, A. (2019). Cell-to-cell variation of calendar aging and reversible self-discharge in 18650 nickel-rich, silicon–graphite lithium-ion cells. *Journal of Energy Storage*, 26, 100900.
- Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M., & Pasaoglu, G. (2018). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 292–308.