



UNIVERSITY OF THESSALY

SCHOOL OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING

«ELECTROCHEMICAL DEVICES CONVERT AND STORAGE ENERGY AT THE ELECTRICAL
VEHICLES»

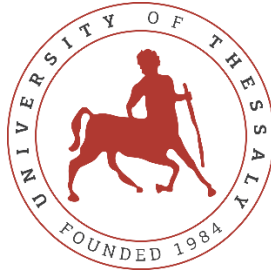
Postgraduate Diploma Thesis

by

VOUSVOURAS DIMOS

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

Volos, 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

«ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ
ΟΧΗΜΑΤΑ»

Διπλωματική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος

υπό

ΔΗΜΟ ΒΟΥΣΒΟΥΡΑ

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του Διπλώματος
Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, 2021

© 2021 Βούσβουρας Δήμος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνική Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα(N. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

1st Examiner: Dr. Tsiakaras Panagiotis

(Supervisor) Professor of Department of Mechanical Engineering

School of Engineering

University of Thessaly

2nd Examiner: Dr. Haralabous Georgios

Assistant Professor

School of Engineering

University of Thessaly

3rd Examiner: Dr. Aggeliki Brouzgou

Assistant Professor

Department of Energy Systems

University of Thessaly

ACKNOWLEDGMENTS

I want to thank my supervisor of my master's thesis Professor Tsiakara Panagiotis, for the assignment of the work, the opportunity that gave me to deal with the subject of electrochemical energy conversion and storage devices in electric vehicles, the trust he showed me as well as the guidance and valuable advice he provided me during the preparation of this postgraduate thesis.

I want to thank Professor Haralabous Georgios and Professor Aggeliki Brouzgou for the valuable help, the targeted remarks during the elaboration of my master's thesis and for the careful reading of my master's thesis. Many thanks also to Dr. Sotiria Kontou and Dr Fotini Tzorbatzoglou for the corrections they provided and for the careful reading.

Special thanks to my family for supporting me to complete my studies.

Vousvouras Dimos

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακή εργασίας μου, Καθηγητή κ. Τσιακάρα Παναγιώτη, για την ανάθεση της εργασίας, τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο των ηλεκτροχημικών συσκευών μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας στα ηλεκτρικά οχήματα, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς επίσης για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή κ. Χαραλάμπους Γεώργιο και την καθηγήτρια κα Μπρούζγου Αγγελική για την πολύτιμη βοήθεια τους, τις εύστοχες παρατηρήσεις κατά την εκπόνηση της εργασίας και για την προσεκτική ανάγνωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Ευχαριστώ επίσης την Δρ. Τζορμπατζόγλου Φωτεινή και την Δρ. Σωτηρία Κόντου για την βοήθεια που μου παρείχαν στις διορθώσεις της εργασίας.

Κυρίως, οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη που μου παρείχε κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

Δήμος Βούσβουρας

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	9
Περίληψη.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	10
2.1. Ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής ενέργειας	10
2.2. Διάφοροι τύποι ηλεκτρολυτών	12
2.3. Περιγραφή ιοντικής αγωγιμότητας	13
2.4. Ιόντα οξειδίου και η αγωγιμότητά τους (O_2^-)	15
2.5. Η αγωγιμότητα του πρωτονίου (H^+).....	16
2.6. Η ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών.....	17
2.7. Οι αγωγοί των ιόντων οξυγόνου, αργύρου Ag^+ , νατρίου Na^+ , λίθιου Li^+ , πρωτονίου H^+	17
2.8. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη	20
2.9. Η εξίσωση του Nernst και νόμος του Faraday.....	21
2.10.Υπέρταση, η εξίσωση Butler-Volmer και τα διαγράμματα Tafel.....	21
2.10 Η δομή της μπαταρίας	24
2.11. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες στις μπαταρίες	24
2.12. Κυψέλες καυσίμων	24
2.13. Μπαταρίες	26
2.14. Υπερπυκνωτές -πυκνωτές.....	28
2.15. Μπαταρίες Νατρίου	31
2.16. Νέα μπαταρία ιόντων Νατρίου ($Na_2C_6O_6$).....	32
2.17. Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου.....	34
2.18. Ηλεκτροχημικές αρχές μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου	36
2.19. Υλικά στην άνοδο	38
2.20. Οι ηλεκτρολύτες.....	42
2.21. Οι συλλέκτες του ρεύματος	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	45
Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών	45
3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	45
3.1.1. Ηλεκτροχημικές τεχνικές.....	45
3.1.2. Η συμβατική κυψέλη των τριών ηλεκτροδίων	45
3.1.3. Κυκλική βολταμετρία (CV)	46
3.1.4. Βολταμετρία γραμμικής σάρωσης (LSV).....	47
3.1.5 Χρονοαμπερομετρία	48
3.1.6. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS)	49
3.1.7 Περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου (RDE).....	51

3.2 Φυσικοχημικές τεχνικές	53
3.2.1 Μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM)	53
3.2.2 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων μετάδοσης (TEM)	54
3.2.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών X (XPS)	55
3.2.4 Φασματοσκοπία Raman (RS).....	56
3.2.5 Περίθλαση με ακτίνες X	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	57
4.1. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου LiO_2 . Ο σημαντικός και σπουδαίος ρόλος τους, η λύση του προβλήματος στην αποθήκευση ενέργειας. Li-air battery.	57
4.2. Το στοιχείο Li-O ₂ σε απρωτικούς ηλεκτρικούς ηλεκτρολύτες.....	58
4.3. Τα συστατικά και η δομή της στερεής ενδιάμεσης φάσης του ηλεκτρολύτη.....	59
4.4. Η ανάπτυξη της μπαταρίας Li-air, Li_2O	61
4.5. Η μπαταρία Li-air, Li_2O	62
4.6. Μέταλλο λιθίου (Li-metal)	63
4.7. Βελτίωση της μπαταρίας λιθίου-μετάλλου.....	63
4.8. Η ένταση της χημικής αντίδρασης του Li Metal ανόδου.	64
4.9. Οι μεταβολές του όγκου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του Li metal.....	65
4.10. Μπαταρίες λιθίου στερεάς κατάστασης.....	67
4.11. Ο ηλεκτρολύτης στερεάς φάσης λιθίου Li perovskite	67
4.12. Solid, οι στερεοί ηλεκτρολύτες	68
4.13. Μπαταρία λιθίου-θείου (Li-S)	69
4.14. Ο πολλαπλασιασμός της απόδοσης.....	71
4.15. Εμπορευματοποίηση των μπαταριών.....	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο	74
Ηλεκτρικά οχήματα.....	74
5.1 ΥΒΡΙΔΙΚΟ (BAT-MEK)	75
5.2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟ ΜΕ FUEL CELLS	78
5.3 TRIPLE HYBRID (BAT-FLUEL CELLS-SUPERCAPACITORS)	79
5.4 Υβριδική αρχιτεκτονική.....	79
5.5 Τεχνολογία ηλεκτρικών οχημάτων.....	80
5.6. Ηλεκτρικοί κινητήρες σε ηλεκτρικά οχήματα.....	81
5.7. Κινητήρες συνεχούς ρεύματος (DC).	81
5.8. Ροπή στρέψης που αναπτύσσεται στους κινητήρες συνεχούς ρεύματος	82
5.9. Περιστροφική ταχύτητα του κινητήρα Σ.Ρ. συνεχούς ρεύματος (D.C.)	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο	83
6.1. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές	83
Αναφορές-Reference.....	87

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Περίληψη

Στην σύγχρονη εποχή είναι γνωστό πως υπάρχει η ανάγκη της αποθήκευσης ενέργειας για την χρήση της στις καθημερινές εφαρμογές και εργασίες. Μια λύση σε αυτό το πρόβλημα έως ένα βαθμό, δίνει η χρήση των μπαταριών. Οι μπαταρίες είναι ηλεκτροχημικές συσκευές στις οποίες αποθηκεύεται η ενέργεια. Στην νεότερη εποχή η μορφή της μπαταρίας παρουσιάστηκε από τον Ιταλό Alessandro Volta και στη συνέχεια ακολούθησαν και άλλοι που βελτίωσαν την εφεύρεση του Volta ή παρουσίασαν άλλες δικές τους εφευρέσεις. Η χρήση των μπαταριών στην καθημερινότητα, δίνει λύσεις σε αρκετές εφαρμογές όπως στα κινητά τηλέφωνα, στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, κλπ. Οι μπαταρίες έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών στην σύγχρονη εποχή και κατά συνέπεια η ανάγκη για την βελτίωση και αποτελεσματικότερη λειτουργία των μπαταριών είναι σίγουρα ένας από τους βασικούς στόχους των σύγχρονων κοινοτήτων. Άλλο ένα βασικό κίνητρο για την βελτίωση των μπαταριών είναι η προστασία του περιβάλλοντος μέσα από την προώθηση του ηλεκτροκίνητου αυτοκινήτου, με στόχο την μείωση των τοξικών και βλαβερών ατμοσφαιρικών ρύπων που οδηγούν στη μείωση της τρύπας του όζον της γης και της γενικότερης προστασίας του περιβάλλοντος. Τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα έχουν βελτιωθεί και δεν υστερούν σε τίποτα από τα υπόλοιπα που λειτουργούν με συμβατικά καύσιμα. Η ανακάλυψη της μπαταρίας των ιόντων λιθίου, αποτελεί την καλύτερη λύση έως τώρα. Οι εφαρμογές της μπαταρίας ιόντων λιθίου είναι τα κινητά τηλέφωνα, τα οχήματα, οι φορητοί ηλεκτρονικοί υπολογιστές, οι φορητές κάμερες κ.α. Η εξέλιξη αυτών των συσκευών, απαιτεί την ελαχιστοποίηση του βάρους και η μέγιστη απόδοση, σε μεγάλη διάρκεια κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας από τους κατασκευαστές, έτσι ώστε να είναι όσο πιο εύχρηστες γίνετε. Στην εργασία γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση μοντέλων μπαταριών υγρών και ξηρών στοιχείων, παρουσιάζονται τα στοιχεία τους, οι πειραματικές διαδικασίες και μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την βελτίωση της απόδοσης τους. Επίσης περιγράφεται η χρήση των μπαταριών στα ηλεκτρικά οχήματα. Αναλύονται οικονομικά στοιχεία που σχετίζονται με την χρήση των μπαταριών σε διάφορους τομείς στην οικονομία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.1. Ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής ενέργειας

Οι ανάγκες του ανθρώπου για αποθήκευση ενέργειας, με σκοπό να χρησιμοποιηθεί στο μέλλον, δημιούργησαν τις κατάλληλες συνθήκες και επικέντρωσαν το ενδιαφέρον των ερευνητών να δώσουν λύση σε αυτό το πρόβλημα. (1)

Οι μπαταρίες είναι συσκευές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική και το αντίστροφο. Έχουν συνεχή βελτίωση εξέλιξη και χαρακτηρίζονται σαν μια πολύ καλή εφαρμογή για την αποθήκευση ενέργειας (15). Η αποθηκευμένη ενέργεια στην καθημερινή ζωή είναι απαραίτητη, γιατί πάρα πολλές εφαρμογές χρησιμοποιούν ενέργεια από τις μπαταρίες. Οι ανάγκες της αποθήκευσης ενέργειας είναι σημαντική και σε άλλους πολλούς τομείς. Ανάλογα τη χρήση και εφαρμογή της ενέργειας, επιλέγετε και η κατάλληλη μπαταρία. Οι μονάδες παραγωγής ενέργειας έχουν στην διάθεση τους μπαταρίες που αποθηκεύουν την ενέργεια για να την χρησιμοποιήσουν όταν σταματήσει η λειτουργεί τους ή αν δεν επαρκεί η παραγόμενη ενέργεια, να καλύψουν τις ανάγκες του καταναλωτικού δικτύου από αυτή που έχει αποθηκευτεί.

Τα ηλεκτρονικά συστήματα ρυθμίζουν τις μπαταρίες, για να εξασφαλίσουν την ομαλή και ομοιόμορφη αποφόρτιση της ενέργειας των μπαταριών. Η αποθηκευμένη ενέργεια δεν μπορεί καλύψει τις ανάγκες του δικτύου κατανάλωσης για πολλές ώρες. Απαιτούνται τεράστιες εγκαταστάσεις αποθήκευσης ενέργειας και είναι πολύ ακριβές. Η αποθηκευμένη ενέργεια των μπαταριών που διατίθεται, ρυθμίζεται από το ηλεκτρονικό και αυτόματο σύστημα, ώστε να μην προκύψουν βλάβες στο δίκτυο κατανάλωσης. Συνεπώς οι μπαταρίες δίνουν άλλη μια χρήσιμη λύση στο θέμα της αντιμετώπισης των προβλημάτων στο να αποφευχθούν ζημιές στο δίκτυο κατανάλωσης. (1)

Οι μπαταρίες είναι ηλεκτροχημικές συσκευές και αποτελούν επίσης πηγή ενέργειας, σε ηλεκτρικά δίκτυα, ή σε ηλεκτρονικά και ψηφιακά κυκλώματα.

Η βελτίωση των μπαταριών διαφόρων ειδών όπως ηλεκτρολυτικών, ξηρών στοιχείων, ή των μπαταριών ιόντων λιθίου είναι ένας από τους κυριότερους στόχους, που στηρίζουν βάσιμα πολλές ελπίδες, ότι θα επιτύχουν το επιθυμητό αποτέλεσμα, να μειωθεί η μόλυνση και η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας.

Είναι απαραίτητο να γίνεται η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες και οικολογικές πηγές ηλεκτρικής ενέργειας. Οι μονάδες που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας καύσιμες ύλες πετρέλαιο, άνθρακα, βιομάζα και άλλες ρυπογόνες ουσίες πρέπει να αντικατασταθούν με μονάδες παραγωγής από ανεμογεννήτριες, ηλιακούς συλλέκτες, γεωθερμία, φωτοβολταϊκά στοιχεία και άλλες παρόμοιες εφαρμογές από τις οποίες δεν υπάρχουν εκπομπές ρύπων προς το περιβάλλον. (1)

Όλες οι εφαρμογές χρησιμοποιούν μπαταρίες για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας. Κατά συνέπεια θα υπάρχει και σε αυτή την περίπτωση η ανάπτυξη των μπαταριών για κάθε μια περίπτωση ανάλογα με τις ανάγκες. Έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στην κατασκευή ηλεκτρικών αυτοκινήτων που αποτελούν και τον μεγαλύτερο αριθμό των μέσων μετακίνησης και μεταφορών. Τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα λειτουργούν με ηλεκτρικό κινητήρα και η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για να κινηθεί το όχημα αποθηκεύεται σε μπαταρίες. Οι μπαταρίες των ηλεκτρικών οχημάτων είναι συνήθως ιόντων λιθίου. Αυτού του τύπου οι μπαταρίες έχουν την δυνατότητα επαναφόρτισης για αυτό το λόγο έχουν την ευρεία αποδοχή από τους κατασκευαστές ηλεκτρικών οχημάτων. (2)

Η ανάγκη να αποδοθεί ιδιαίτερη αξία στην προστασία του περιβάλλοντος, προκύπτει από την άνοδο της θερμοκρασίας που έχει έως τώρα η ατμόσφαιρα. Η καταγραφή των στατιστικών για την ρύπανση του περιβάλλοντος, δείχνουν αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας κατά 2 °C για κάθε δέκα χρόνια. Για το λόγο αυτό πρέπει να ληφθούν μέτρα για την αντιμετώπιση του προβλήματος της υπερθέρμανσης της ατμόσφαιρας. Το αποτέλεσμα θα είναι οι συνθήκες διαβίωσης να είναι ακατάλληλες, για τον άνθρωπο, τα ζώα και τη βλάστηση φυτών και των δένδρων. Πρέπει να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα για να μην οδηγηθεί ο πλανήτης σε κατάσταση ερημοποίησης. Η ανάπτυξη των οικολογικών, ανανεώσιμων συστημάτων παραγωγής ενέργειας, θα βελτιώσει την κατάσταση, όπου είναι απαραίτητη η χρήση μπαταριών για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας (20).

Με αφορμή την αντιμετώπιση του προβλήματος της μόλυνσης του περιβάλλοντος, η έρευνα για την βελτίωση των μπαταριών προσελκύει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Η αντιμετώπιση της ρύπανσης είναι η αντικατάσταση των έως σήμερα μονάδων παραγωγής ενέργειας με αντίστοιχες οικολογικές μονάδες παραγωγής. Η μετάβαση θα επηρεάσει τα οικονομικά δεδομένα από τις μονάδες παραγωγής που υπάρχουν αυτή τη περίοδο σε λειτουργία. Η δημιουργία ενός νέου

οικονομικού σχεδίου στον τομέα της ενέργειας, πρέπει να ανταποκρίνεται στις ανάγκες των πολιτών και τις νέες οικολογικές μονάδες παραγωγής με το κύριο χαρακτηριστικό τους να είναι η αειφόρος ανάπτυξη. (4)

Οι μπαταρίες λιθίου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική (2). Οι μπαταρίες λιθίου είναι πολύ γνωστές για τις εφαρμογές τους στα κινητά τηλέφωνα, σε φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές, σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα και άλλες πολλές χρήσεις. Δίνουν στοιχεία ότι θα αποτελέσουν λύση στο θέμα της αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. (3)

Τα οφέλη από την επίτευξη των στόχων για την κλιματική αλλαγή αφορούν στο σύνολο του πληθυσμού σε παγκόσμια κλίμακα, για την βιωσιμότητα του πλανήτη. Είναι βέβαιο ότι ένα σοβαρό κίνητρο για την επίτευξη των στόχων και την δημιουργία της νέας ενεργειακής πολιτικής, θα αποφέρουν τα εύσημα την αναγνώριση και θα γράψει η ιστορία το επίτευγμα της αποκατάστασης της βιωσιμότητας για το μέλλον του πλανήτη και της ανθρωπότητας καθώς είναι αρκετά δύσκολο να προχωρήσει η γρήγορη μετάβαση σε αυτό τον τομέα. Η επιδείνωση των προβλημάτων από το πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος, θα αναγκάσει τις ηγεσίες πολιτικές και οικονομικές να προχωρήσουν στην ενεργειακή οικολογική μετάβαση. (18)

2.2. Διάφοροι τύποι ηλεκτρολυτών

Είναι απαραίτητο να λειτουργούν μέσα στα όρια ασφαλείας οι στερεοί ηλεκτρολύτες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρικές συσκευές. Αυτό γίνεται όταν έχουν χημική και θερμοδυναμική ευστάθεια, όταν είναι υπό την επίδραση αναγωγής και οξειδωσης με απαραίτητη προϋπόθεση να έχει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για το λόγο αυτό πρέπει και ο αριθμός μεταβίβασης Hittorf να είναι ίσος με την μονάδα. Ο αριθμός Hittorf είναι αυτός που δείχνει την ποσότητα του φορτίου που μετακινείται από ένα ιοντικό στοιχείο προς τον ηλεκτρολύτη. (5) (6) (2) Ο αριθμός αυτός ορίζεται ως:

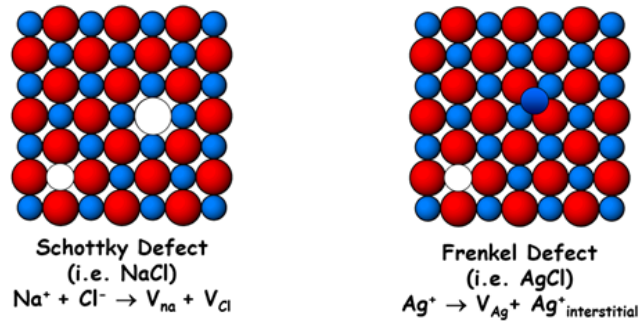
$$t_i = \sigma_i / \sigma_{total} \quad (2.1)$$

όπου t_i ο αριθμός Hittorf, σ_i η ιοντική αγωγιμότητα, σ_{total} η καθολική ιοντική αγωγιμότητα. Για να είναι ένα υλικό κατάλληλο ως ηλεκτρολύτης, πρέπει να έχει την ιδιότητα να αφήνει μια διαδρομή στα ιόντα, αλλά παράλληλα να μην επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων. Αυτή η ροή του ρεύματος μέσα από κάποια

συγκεκριμένη διαδρομή, διαμορφώνει ένα δυναμικό λόγω της κίνησης των ιόντων και αποτελεί την αγωγιμότητα, ($S \cdot cm^{-1}$, $ohm^{-1}cm^{-1}$, (Siemens)). Μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται προς τα ηλεκτρόδια. Τα ιόντα κατευθύνονται προς το ηλεκτρόδιο, που έχει αντίθετο φορτίο κινούμενα μέσα από τον ηλεκτρολύτη για να υπάρχει η ισορροπία του φορτίου, ενώ τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται εξωτερικά του κυκλώματος για κατανάλωση ηλεκτρικού φορτίου. Η ιοντική αγωγιμότητα στους στερεούς ηλεκτρολύτες, παίρνει τιμές από 10 έως $1 S \cdot cm^{-1}$ σε μεγάλες θερμοκρασίες. Το εύρος της ιοντικής αγωγιμότητας είναι πολύ καλύτερο από τα υλικά που είναι οι μονωτές, αλλά είναι πολύ χειρότερο για υλικά όπως τα μέταλλα. Έχουν όμως περίπου το ίδιο εύρος τιμών ιοντικής αγωγιμότητας, με αυτό των υγρών ηλεκτρολυτών και των ημιαγώγιμων υλικών. Ο μηχανισμός που δημιουργεί την αγωγιμότητα των ιόντων στους στερεούς ηλεκτρολύτες, είναι η μετακίνηση σε μια άδεια θέση του οξειδίου. Οι άδειες θέσεις δημιουργούνται από το αρχικό οξείδιο με ένα άλλο οξείδιο κατιόντων μικρότερου σθένους, από αυτά τα κατιόντα του οξειδίου. Η αγωγιμότητα ιόντων των ηλεκτρολυτών σε θερμοκρασία λειτουργίας, έχουν ελάχιστες τιμές 10 έως $3 S \cdot cm^{-1}$. (2)

2.3. Περιγραφή ιοντικής αγωγιμότητας

Η ιοντική αγωγιμότητα στα στερεά οφείλεται στην μετατόπιση των ιόντων όταν εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού, τάση. Τα ιόντα για να μετατοπιστούν πρέπει να έχουν κενά σημεία στην διαδρομή τους και μια διαφορά δυναμικού η οποία θα τα εξαναγκάσει να κινηθούν. Η ανάλυση της ιοντικής αγωγιμότητας δείχνει ότι έχει πολλές ελαττωματικές συνδέσεις, αλλά δύο από αυτές είναι οι πιο σημαντικές και παρατηρούνται στις περισσότερες περιπτώσεις. Η μια περίπτωση ιοντικής αγωγιμότητας είναι αυτή όπου υπάρχουν άδειες θέσεις του δικτυωτού πλέγματος (αταξίες Schottky) με τα ιόντα να μετατοπίζονται από την μια άδεια θέση σε μια άλλη άδεια θέση. Η δεύτερη περίπτωση αφορά τα ιόντα που μετατοπίζονται και σταθεροποιούνται ανάμεσα σε κανονικές τοποθεσίες, σε σημεία «παρενθετικά» (αταξίες Frenkel).



Σχ.2.1. Οι αταξίες Schottky σε NaCl και οι αταξίες Frenkel σε AgCl.

Στο (σχ. 1) φαίνονται οι αταξίες Frenkel και Schottky σε δύο είδη στερεών, το AgCl και το NaCl. Σύμφωνα με τις εξισώσεις, όταν οι θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερες από το μηδέν, οι αταξίες θα είναι σε κατάσταση ισορροπίας. Η μέθοδος υπολογισμού των αταξιών μέσα σε κρύσταλλο περιγράφεται από τις εξισώσεις:

$$\text{Εξίσωση Schottky: } n_s = N \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{2 \cdot k \cdot T}\right) \quad (2.2).$$

$$\text{Εξίσωση Frenkel: } n_s = (N \cdot Ni)^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{2 \cdot k \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

Το αριθμητικό μέγεθος των ελαττωμάτων n_s , N και Ni , το αριθμητικό μέγεθος των παρενθετικών τοποθεσιών, το αριθμητικό μέγεθος των δικτυακών πλεγμάτων και η ενθαλπία σχηματισμού των αταξιών Frenkel ή Schottky, είναι αντίστοιχα ΔH_f , ΔH_s .

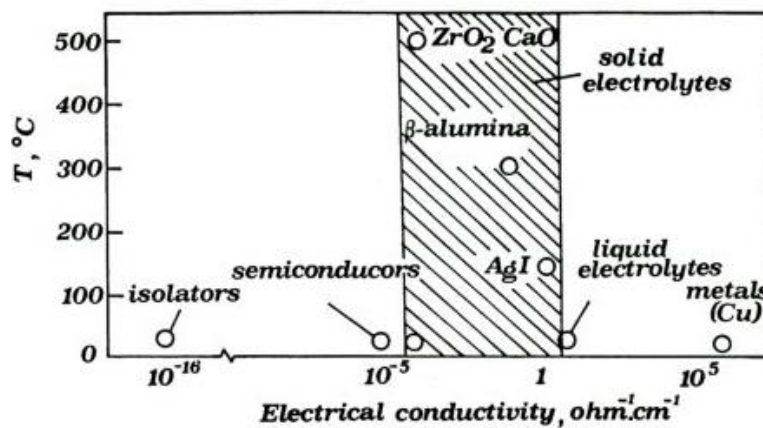
Στην περίπτωση των αταξιών Frenkel, η μετατόπιση των ιόντων γίνεται από το ένα παρενθετικό σημείο σε ένα άλλο παρενθετικό σημείο και έτσι καταλαμβάνουν ένα μέρος, μια περιοχή στο πλέγμα (6). Οι στερεοί ηλεκτρολύτες, όπως φαίνονται στο σχήμα (σχ.2.1.) έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, δηλαδή μεγαλύτερη θερμοκρασία από την τιμή 400 °C, έτσι έχουν ανάλογη λειτουργία με αυτή των υγρών ηλεκτρολυτών (6). Κατά συνέπεια η ιοντική αγωγιμότητα (σ) μεγαλώνει, όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία διατυπώνεται με την συνάρτηση Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \frac{-\Delta E_a}{k \cdot T} \quad (2.4)$$

Η μεταβλητή σ_0 , εκφράζει το ιοντικό φορτίο, την απόστασης της μετατόπισης του ιόντος, της συχνότητας, της συγκέντρωσης των κινούμενων ιόντων, με την σταθερά k όπου είναι η σταθερά Boltzmann, η θερμοκρασία T σε κατάσταση λειτουργίας σε κλίμακα Kelvin και η ενέργεια ενεργοποίησης ΔE_a , όπου το εύρος της αρχίζει από την τιμή 0,7 eV έως την τιμή 1,4 eV (7).

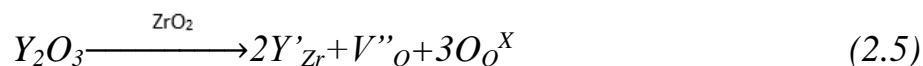
2.4. Ιόντα οξειδίου και η αγωγιμότητά τους (O_2^-)

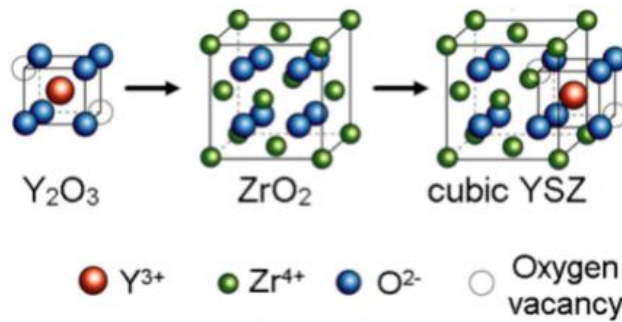
Η κίνηση των ιόντων οξειδίου που γίνεται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα των στερεών, καθορίζει την αγωγιμότητα του οξυγόνου. Λόγω της επίδρασης της θερμότητας τα ιόντα οξυγόνου μετατοπίζονται από την αρχική τους θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στις υπάρχουσες οπές. Η θερμοκρασία είναι αυτή που καθορίζει σε μεγάλο ποσοστό την αγωγιμότητα των ιόντων. Μια από τις ιδιότητες που εμφανίζουν οι κεραμικοί ηλεκτρολύτες είναι η σχεδόν καθόλου αγωγιμότητα τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η οποία είναι παρόμοια με αυτή των υγρών ηλεκτρολυτών, περίπου σε τιμή $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.



Σχ. 2.2. Στο σχήμα είναι η σχέση της θερμοκρασίας προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες, με αγωγιμότητα από 10^{-5} έως $1 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ όπως διακρίνεται έχουν τη μεγαλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας με την ZrO_2 και CaO με θερμοκρασία λειτουργίας $500 \text{ }^\circ\text{C}$, ακολουθεί η ομάδα β -alumina στους $300 \text{ }^\circ\text{C}$, το AgI στους $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Έπειτα οι υγροί ηλεκτρολύτες με αγωγιμότητα $1 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, τα μέταλλα Cu $10^5 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ και οι ημιαγωγοί $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ οι μονωτές $10^{-16} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, έχουν θερμοκρασία λειτουργίας $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Οι δομές που είναι σχεδόν ίδιες με τη ζιρκόνια η οποία έχει σταθεροποιηθεί με την υτρία (YSZ)(σχ.2.3) τα κατιόντα (Y^{3+}) παίρνουν τη θέση του ξενιστή (Zr^{4+}) με αποτέλεσμα τα κενά ιόντων οξειδίου, έτσι ώστε να παραμείνει η ηλεκτρική ουδετερότητα. Από τη στιγμή που αρχίσει η αλληλεπίδραση με το Y_2O_3 , τα κενά σημεία των ιόντων του ZrO_2 , προκύπτουν από την αντίδραση:





Σχ. 2.3. Σε κυβική μορφή η ζirkονία με προσθήκη 12% ή και περισσότερης υττρίας.

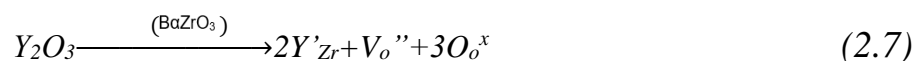
Το ιόν του υττρίου Y στο αρχικό σημείο του κατιόντος, η είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης με το κενό σημείο του οξυγόνου ή και είναι το κανονικό σημείο στο πλέγμα των ιόντων του οξυγόνου. (2)

2.5. Η αγωγιμότητα του πρωτονίου (H^+).

Τα ιόντα υδρογόνου ή τα πρωτόνια, εξ αιτίας της αλληλεπίδρασης με τα ιόντα οξυγόνου που είναι αρνητικά φορτισμένα, δεν γίνεται να υπάρχουν ελεύθερα σε στερεά μορφή σε κατάσταση ισορροπίας. Ο μηχανισμός Grotthuss, είναι ένας μηχανισμός που μετακινεί τα πρωτόνια από το ένα σημείο σε ένα άλλο, υπό την επίδραση μεγάλης θερμοκρασίας (HTPCs). Ο μηχανισμός λειτουργεί με την αύξηση της θερμότητας και λόγω αυτής, έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση των πρωτονίων. Για να γίνει αυτή η δραστηριότητα, είναι απαραίτητο να γίνει διάσπαση του στοιχείου της ένωσης O-H. Ο μηχανισμός της αγωγιμότητας πραγματοποιείται μέσω δυο διαφορετικών διαδικασιών. Ο ένας τρόπος είναι να συνδεθεί το πρωτόνιο με ένα διπλανό του ιόν οξυγόνου και ο άλλος τρόπος είναι η περιστροφή του πρωτονίου γύρω από ένα ιόν οξυγόνου. Η διαδικασία που συνδέεται το πρωτόνιο με ένα διπλανό ιόν οξυγόνου είναι αυτό που διαμορφώνει το ρυθμό της διαδικασίας. Η ενέργεια που απαιτείται είναι 0,5 eV για τεθεί σε λειτουργία ο μηχανισμός Grotthuss δηλαδή να συνδεθεί το πρωτόνιο με ένα διπλανό ιόν οξυγόνου, ενώ για την διαδικασία όπου το πρωτόνιο κάνει περιστροφή γύρω από το ιόν οξυγόνου η ενέργεια ενεργοποίησης είναι 0,1 eV (8). Σχεδόν όλα τα στερεά υλικά που είναι αγώγιμα δίνουν ένα νέο δομικό υλικό, όταν υπάρχει αλληλεπίδραση, και είναι σύμφωνα με την αντίδραση,



που εκφράζει την αταξία του πρωτονίου και ρυθμίζει την αγωγιμότητά του. Στο στοιχείο BaZrO₃ όταν προστεθεί ο αγωγός πρωτονίων τότε οι σπές του οξυγόνου διαμορφώνονται από τον χημικό τύπο,

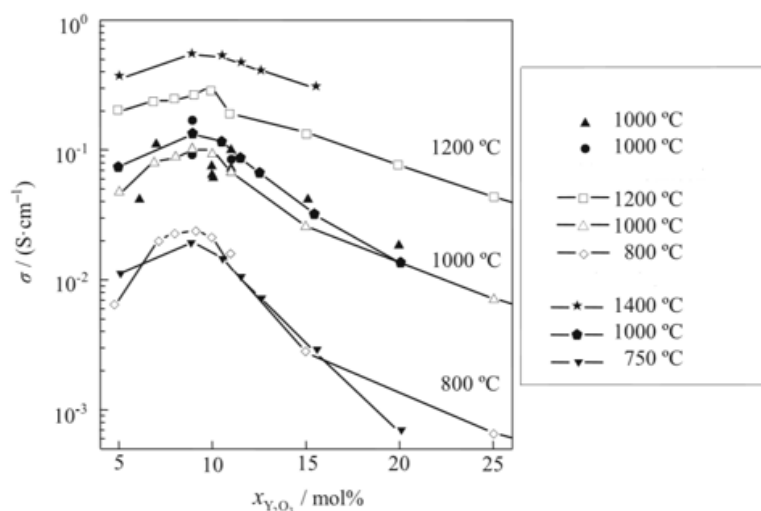


2.6. Η ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες δεν συνηθίζεται να έχουν καλή ιοντική αγωγιμότητα. Έχει ανακαλυφθεί ότι υπάρχουν αρκετοί στερεοί ηλεκτρολύτες με μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα σαν μονωτές στα ηλεκτρόνια. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες έχουν χαρακτηριστεί υπερηχητικοί, γιατί μπορούν να συγκριθούν με τους υγρούς ηλεκτρολύτες. Υπάρχουν διαφορετικοί τρόποι για να ταξινομηθούν οι στερεοί ηλεκτρολύτες και χαρακτηρίζονται ανάλογα με το μετατοπισμένο ιόν. Τα διάφορα είδη των ιόντων H⁺, O₂⁻, Ag⁺, Li⁺, Na⁺, χαρακτηρίζονται ότι έχουν γρήγορη κίνηση μέσα σε κρυσταλλικούς αγωγούς ιόντων (7) . (2)

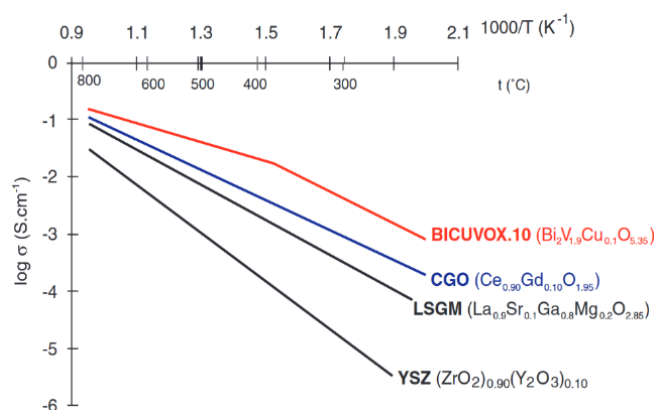
2.7. Οι αγωγοί των ιόντων οξυγόνου, αργύρου Ag⁺, νατρίου Na⁺, λίθιου Li⁺, πρωτονίου H⁺.

Στα στερεά διαλύματα η ιοντική αγωγιμότητα γίνεται μέσω ιοντικών κενών οξειδίου (V_o) τα οποία έγιναν με τη διαδικασία της ενίσχυσης του κρυστάλλου ξενιστή, χρησιμοποιώντας ένα οξείδιο με μικρότερο σθένος όπως είναι τα CaO, MgO, Y₂O₃, Sc₂O₃. Με αυτόν τον τρόπο (σχ.2.4) δημιουργείται μια νέα στερεά δομή του κυβικού φθορίου η οποία χαρακτηρίζεται ως σταθερή.



Σχ.2.4. Οι καμπύλες από το διάγραμμα της αγωγιμότητας της σταθερής υττρίας ζirkόνια προς το Y₂O₃ σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Για να επιτευχθεί μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα (13) στα στερεά οξειδία, χρειάζεται μεγάλη θερμοκρασία. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες των αερίων, όπως είναι οι αντλίες του οξυγόνου, οι διαχωριστές του οξυγόνου, οι ηλεκτρολύτες του ατμού ή το διοξειδίου του άνθρακα και σε αρκετούς τύπους κυψελίδων καυσίμου (10). Στο (σχ. 2.5) παρουσιάζεται η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη YSZ σε διάφορες θερμοκρασίες και διάφορες συγκεντρώσεις του Y_2O_3 . Ο πιο ευρέως διαδεδομένος ηλεκτρολύτης είναι η YSZ ο οποίος εφαρμόζεται σε διάφορες περιπτώσεις κατά κύριο λόγο με προσμίξεις του με ZrO_2 . Για την σταθεροποίηση του ZrO_2 γίνεται προσθήκη από κάποιο άλλο στοιχείο. Τα στοιχεία πρόσμιξης αποτελούν δυο κατηγορίες, τα οξειδία των σπανίων γαιών και το οξείδιο αλκαλικής γαίας. Για την κατηγορία με το οξείδιο των σπανίων γαιών με τα στοιχεία Ce και Sc και ζirkονία, για την κατηγορία των οξειδίων αλκαλικής γαίας με MgO και CaO (9). Τα οξειδία του περοβσκίτη χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες σε εφαρμογές θερμοκρασιών μεταξύ $600\text{ }^\circ\text{C}$ και $800\text{ }^\circ\text{C}$. Από την ομάδα των υλικών του φθορίτη το LSGM σε ενδιάμεση θερμότητα έχει ακόμα μεγαλύτερη αγωγιμότητα και δημιουργεί προσδοκίες ως ηλεκτρολύτης για να λειτουργήσει σε μικρότερες θερμοκρασίες έτσι ώστε να εφαρμοστεί σε συσκευές που έως τώρα χρησιμοποιούταν στην βάση τους το YSZ. Άλλη μια ομάδα αγωγών οξειδίου-ιόντος είναι η ομάδα BIMEVOX που έχει ως χαρακτηριστικό οξείδιο το Bi_2O_3 . Οι αγωγοί με βάση το Bi_2O_3 σε ένα μέταλλο μετάβασης (ή ο χαλκός Cu ή το μαγνήσιο Mg) ή το στοιχείο βανάδιο (V) παρουσιάζουν ιοντική αγωγιμότητα μεγέθους $0,15\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία $600\text{ }^\circ\text{C}$ (13). Στο (σχ. 2.5.) παρουσιάζονται ομάδες από ιοντικές αγωγιμότητες από τους αγωγούς οξειδίου-ιόντος. (2)



Σχ.2.5. Η ιοντική αγωγιμότητα προς την αντίστροφη θερμοκρασία των τεσσάρων αγωγών BICUVOX.10, CGO, LSGM, και YSZ.

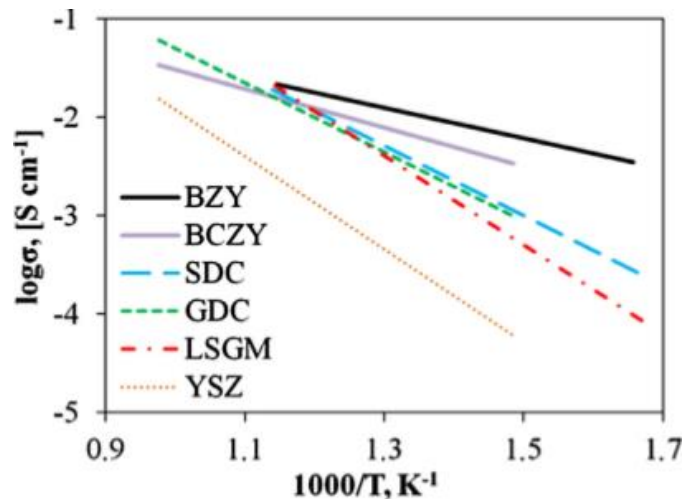
Οι στερεοί ηλεκτρολύτες μπορεί να παρουσιάσουν ικανοποιητικά ιόντα σε θερμοκρασία περίπου 20 °C, δηλαδή στη θερμοκρασία δωματίου. Οι E. Lorentz, και C. Tubandt, το 1914 ανακάλυψαν τον αγωγό (Ag^+ άργυρος) και τον $\alpha\text{-AgI}$. Έχει παρατηρηθεί ότι τα πιο πολλά είδη αγωγών αργύρου (Ag^+) παρουσιάζουν μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα σε μεγάλες θερμοκρασίες. Για μερικές φάσεις, το RbAgI_5 με δομή περίπου ίδια με αυτή του $\alpha\text{-AgI}$ παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αγωγή Ag^+ σε μικρότερες θερμοκρασίες (9)

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, έχουν πολλές εφαρμογές σε φορητές συσκευές και σε ηλεκτρικά οχήματα εξ αιτίας της μεγάλης πυκνότητας ενέργειας. Τα μεταλλικά οξείδια του λιθίου, έχουν κεραμικό ηλεκτρολύτη στον οποίο γίνεται η μεταφορά των ιόντων του λιθίου διαπερνώντας το στερεό χωρίς ιδιαίτερη αντίσταση εξ αιτίας του λιθίου. Σε θερμοκρασίες δωματίου οι συγκεκριμένοι ηλεκτρολύτες αποδίδουν μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα (9).

Ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας των στερεών ηλεκτρολυτών αυτοί διακρίνονται σε δύο βασικές ομάδες: τα οξείδια του περοβσκίτη που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και στην ομάδα των β – αλουμινίων που λειτουργούν σε μικρότερες θερμοκρασίες. (9) (13). Οι ηλεκτρολύτες υψηλών θερμοκρασιών, είναι οι αγωγοί πρωτονίων μεγάλης θερμοκρασίας ή HTPCs έχουν την δυνατότητα να λειτουργούν σε δύσκολες συνθήκες όπως αυτές των αισθητήρων των ηλεκτροχημικών αερίων, ή σε κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου. Ένας ηλεκτρολύτης για να θεωρείται κατάλληλος σε κάποια εφαρμογή, πρέπει να έχει μικρή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, αγωγιμότητα πρωτονίων, καλές κεραμικές και χημικές ιδιότητες, σε διαβρωτικό ή οξειδωτικό περιβάλλον (13).

Κάποιοι αγωγοί ηλεκτρολύτες πρωτονίων, BaZrO_3 και BaCeO_3 σύμφωνα με τις συνθήκες λειτουργίας, μπορεί να παρουσιάζουν ηλεκτρονική (p-type ή n-type), ιοντική αγωγιμότητα πρωτονίων ή οξυγόνου, ενώ τις περίπου ίδιες αγωγιμότητες παρουσιάζουν και τα SrZrO_3 και τα CaZrO_3 . Ανάμεσα στις δυο πλευρές των ηλεκτρολυτών η διαφορά δυναμικού του ηλεκτρικού πεδίου, επηρεάζεται λόγω της μεγάλης ηλεκτρονικής αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η απόκριση του αισθητήρα. Είναι απαραίτητο να έχουν πολύ καλή σταθερότητα στη διάβρωση της ατμόσφαιρας, την οξείδωση και στην αναγωγή.

Οι αγωγοί πρωτονίων και οι αγωγοί ιόντων, είναι οι ηλεκτρολύτες σε αρκετές ηλεκτροχημικές συσκευές. Στη ομάδα των αγωγών των ιόντων του οξυγόνου, η πιο γνωστή είναι η σταθεροποιημένη ζirkονία, με (YSZ) (9) (σχ. 2.6).



Σχ.2.6. Στον κάθετο άξονα οι ιοντικές αγωγιμότητες από έξι διαφορετικούς ηλεκτρολύτες προς τη θερμοκρασία T . Διακρίνετε στο σχήμα του κάθε ηλεκτρολύτη η διαφορετική γραμμή που αντιστοιχεί και ποια είναι η κλίση που έχει στους άξονες σ προς τη θερμοκρασία T .

2.8. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη

Όταν κινούνται τα ιόντα μέσα σε ένα ηλεκτρολύτη ή κινούνται τα ηλεκτρόνια μέσα σε ένα σύρμα απαιτείται έργο. Είναι περίπου η ίδια διαδικασία με την άντληση νερού από ένα σημείο σε ένα άλλο σημείο. Αυτή η μεταφορά του νερού για να γίνει, απαιτείται διαφορά πίεσης, δηλαδή από το σημείο μεγαλύτερης πίεσης κατευθύνετε στο σημείο μικρότερης πίεσης. Κατά τον ίδιο τρόπο, για το ηλεκτρικό φορτίο απαιτείται μια διαφορά δυναμικού για να μετατοπιστεί από το ένα σημείο σε ένα άλλο σημείο. Τα ηλεκτρόνια μετατοπίζονται από την μεγαλύτερη τάση σε μια μικρότερη τάση. Κατά συνέπεια η κίνηση των ηλεκτρονίων σε ένα κλειστό κύκλωμα, γίνεται υπό την επίδραση της διαφοράς δυναμικού για την μετατόπιση του φορτίου. Η τάση είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο σημείων. Η μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού ονομάζεται Ηλεκτρεγερτική Δύναμη (EMF), E_{cell} . Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός γαλβανικού στοιχείου, η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια είναι χαμηλότερη. Όσο αυξάνεται το ηλεκτρικό ρεύμα, ελαττώνεται η διαφορά δυναμικού, οπότε η μεγαλύτερη τιμή της διαφοράς δυναμικού εμφανίζεται όταν δεν υπάρχει ρεύμα στο ηλεκτρικό κύκλωμα (ανοικτό κύκλωμα). Η ηλεκτρεγερτική δύναμη σε ένα κελί, υπολογίζεται αφαιρώντας από το δυναμικό της καθόδου το δυναμικό της ανόδου

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} \quad (2.8)$$

2.9. Η εξίσωση του Nernst και νόμος του Faraday.

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρήσιμης ενέργεια μιας χημικής αντίδρασης, είναι η ενέργεια του Gibbs, (ΔG^0):

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E_{cell}^0 \quad (2.9)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται και F η σταθερά Faraday που έχει την τιμή $F=96.485 \text{ Cb} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (2.10)$$

Η εξίσωση του Nernst είναι το αποτέλεσμα των δυο προηγούμενων εξισώσεων, και βοηθάει στον υπολογισμό του EMF του κελιού,

$$E_{cell} = E_{cell}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (2.11)$$

σε κανονικές συνθήκες, $R=8.314/ \text{ kmol}$ είναι η γνωστή σταθερά των αερίων, η απόλυτη θερμοκρασία T και $[Red]$, οι συγκεντρώσεις του οξειδωτικού και του αναγωγικού (13).

Ο νόμος του Faraday έχει σχέση με το ολικό μέγεθος, Q [C], δηλαδή την ποσότητα, του φορτίου που έχει περάσει μέσα από ένα κελί, N [mol].

$$Q = n \cdot F \cdot N \quad (2.12)$$

Είναι γνωστό, ότι ο νόμος του Faraday στον τομέα της ηλεκτροχημείας έχει χρησιμοποιηθεί με πολλούς και διάφορους τρόπους. Όταν η ηλεκτρική ενέργεια που διαπερνάει μέσα από ένα στοιχείο είναι γνωστή, υπολογίζετε και το μέγεθος της ουσίας που παράγετε στο ένα από τα ηλεκτρόδια ή υπάρχει η δυνατότητα να γίνει ο υπολογισμός της ολικής ηλεκτρικής ενέργειας που χρειάζεται για να γίνει μια ολόκληρη ηλεκτρόλυση. Επίσης γίνεται να υπολογισθεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων που αντιδρούν σε μια ηλεκτρολυτική διεργασία (13).

2.10.Υπέρταση, η εξίσωση Butler-Volmer και τα διαγράμματα Tafel.

Η διαφορά της εφαρμοζόμενης τάσης από την ηλεκτρεγερτική δύναμη του συστήματος, δίνει την υπέρταση η , που ορίζετε από τον τύπο, $\eta = U - E_{cell}^0$.

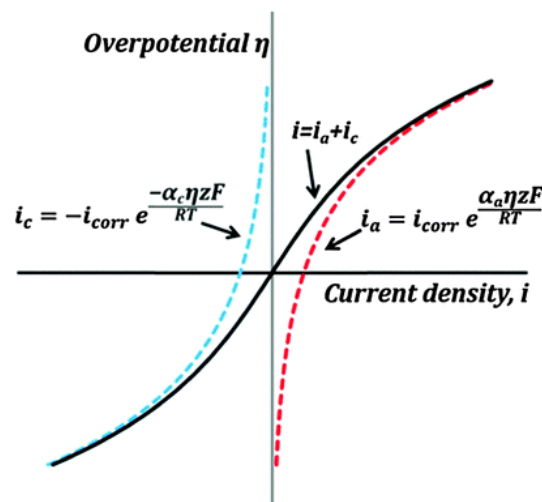
Η εξίσωση του ρεύματος-δυναμικού Butler – Volmer οδηγεί στον υπολογισμό του ρεύματος από ένα μεγάλο δυναμικό, στην περίπτωση που δεν υπάρχει ο περιορισμός της μαζικής μεταφοράς.

$$i=i_0\left(\exp\left(\frac{\alpha_a\cdot\eta\cdot F}{R\cdot T}z\right)-\exp\left(-\frac{\alpha_c\cdot\eta\cdot F}{R\cdot T}z\right)\right) \quad (2.13)$$

Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται η ολική πυκνότητα ρεύματος i . Στη σχέση (2.13) i_0 είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, α_a ο ανοδικός συντελεστής της μεταφοράς του φορτίου και α_c ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση συμβολίζεται με z . Για τα δυο μεγέθη α_a , α_c , ισχύει $\alpha_a+\alpha_c=1$. Έχουν σχέση πως εφαρμόζεται το δυναμικό όταν είναι ευνοϊκό για τις καθοδικές αντιδράσεις σε σχέση με τις ανοδικές αντιδράσεις ή και το αντίθετο (13). Η ολική πυκνότητα ρεύματος από την εξίσωση των Butler – Volmer είναι αποτέλεσμα της διαφοράς των δυο μεγεθών, το ρεύμα της ανόδου i_a και ρεύμα της καθόδου i_c (σχ.2.7). (2)

$$I_a=i_0\cdot\left(\exp\left(\frac{\alpha_a\cdot\eta\cdot F}{R\cdot T}z\right)\right) \quad (2.14)$$

$$I_c=i_0\cdot\left(\exp\left(-\frac{\alpha_c\cdot\eta\cdot F}{R\cdot T}z\right)\right) \quad (2.15)$$



Σχ.2.7. Η εξίσωση Butler-Volmer, το υπερβολικό δυναμικό μέγεθος η , προς το ρεύμα i . Ανάμεσα στις ευθείες i_c και i_a είναι η περιοχή Tafel.

Οι δυο εξισώσεις του ρεύματος (2.14) και (2.15) γίνεται να διατυπωθούν με τη χρήση των λογαρίθμων,

$$\ln(i_o) = \ln(i_o) + \frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta \cdot z}{R \cdot T} \quad \text{για } \eta > 0 \quad (2.16)$$

$$\ln(i) = \ln(i_o) + \frac{\alpha_c \cdot F \cdot \eta \cdot z}{R \cdot T} \quad \text{για } \eta < 0 \quad (2.17)$$

Η εξίσωση Tafel είναι:

$$H = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \ln(i_o) + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \ln(i) \quad (2.18)$$

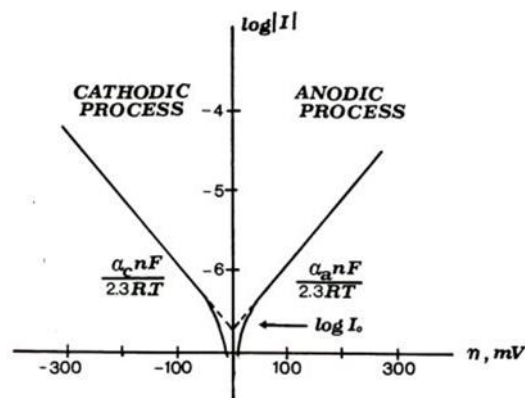
Η εξίσωση (2.18) σε ποια απλή μορφή είναι:

$$\eta = a + b \ln(i) \quad (2.19)$$

Οι σταθερές a και b της εξίσωσης (2.19) προέρχονται από την εξίσωση (2.18). Η διατύπωση της εξίσωσης Butler – Volmer ονομάζεται περιοχή Tafel και παρουσιάζεται με την γραφική του παράσταση $\log(i)$ - η (σχ. 2.8.). Στο διάγραμμα Tafel οι κλίσεις της γραφικής παράστασης για την οξείδωση την αναγωγή στην γραμμική περιοχή εκφράζονται από τις δυο εξισώσεις,

$$\text{Κλίση αναγωγής} = - \frac{\alpha_c \cdot \eta \cdot F}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (2.20)$$

$$\text{Κλίση οξείδωσης} = \frac{\alpha_a \cdot \eta \cdot F}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (2.21)$$



Σχ. 2.8. Οι δυο περιοχές Tafel.

Με την χρήση των γραφημάτων Tafel, μπορεί κάποιος να υπολογίσει την πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, τους καθοδικούς και ανοδικούς συντελεστές μεταφοράς του φορτίου και την κλίση της οξείδωσης και της αναγωγής (9).

Για την περιοχή του χαμηλού δυναμικού της δεύτερης εξίσωσης Butler – Volmer ορίζεται το ωμικό τμήμα της υπέρτασης.

$$i = \frac{i \cdot (\alpha_a + \alpha_c) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \quad (2.22)$$

2.10 Η δομή της μπαταρίας

Οι μπαταρίες είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Η δομή μιας μπαταρίας, τα μέρη που αποτελείται είναι το ηλεκτρόδιο της ανόδου, το ηλεκτρόδιο της καθόδου, ο ηλεκτρολύτης, υγρός ή στερεός και το δοχείο, περίβλημα της μπαταρίας. Όταν συνδεθεί η μπαταρία με το κύκλωμα που καταναλώνει ρεύμα, τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στον ηλεκτρολύτη κατευθύνονται προς το ηλεκτρόδιο της ανόδου, όπου γίνεται η αντίδραση της οξείδωσης, και από εκεί κατευθύνονται προς το κύκλωμα. Στη συνέχεια από το κύκλωμα κατευθύνονται προς το ηλεκτρόδιο της καθόδου, όπου γίνεται η αντίδραση της αναγωγής (1).

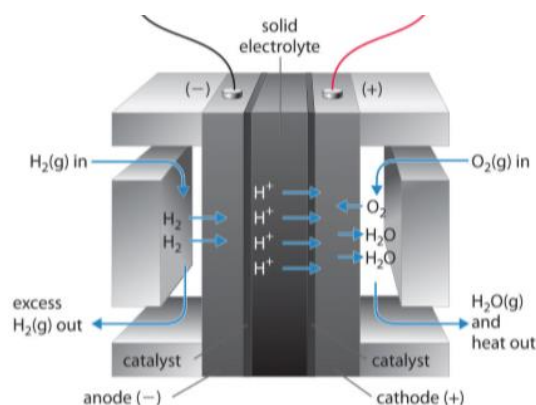
2.11. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες στις μπαταρίες

Στις μπαταρίες οι ηλεκτρολύτες έχουν τον πιο σημαντικό ρόλο. Μετά τους υγρούς ηλεκτρολύτες, ανακαλύφθηκαν οι στερεοί ηλεκτρολύτες με ένα βασικό χαρακτηριστικό τη μεγάλη ταχύτητα του ρεύματος στους ιοντικούς αγωγούς, για αυτό και χαρακτηρίζονται υπερηχητικοί. Είναι υλικά στερεά με μεγάλη αγωγιμότητα ανιόντων ή καιόντων με πολύ μικρή ή και καθόλου ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι μπαταρίες με μεγάλη πυκνότητα ενέργειας, σε διάφορους αισθητήρες μεγάλης θερμοκρασίας, κυψέλες καυσίμου μεγάλης θερμοκρασίας, υπερπυκνωτές, είναι περιπτώσεις που έχουν εφαρμογές οι στερεοί ηλεκτρολύτες. Λόγω των πολλών εφαρμογών που έχουν οι στερεοί ηλεκτρολύτες, έχουν προκαλέσει την ανάπτυξη ερευνητικών προγραμμάτων και χρηματοδοτήσεις, με στόχο την καλύτερη απόδοση των στερεών ηλεκτρολυτών. (1)

2.12. Κυψέλες καυσίμων

Ο sir W.R. Grove, είναι αυτός που για πρώτη φορά κατασκεύασε την κυψέλη καυσίμου η οποία αποτελείται από διάλυμα θειικού, αραιού οξέος, τα ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη. Οι κυψέλες καυσίμου μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, μετατρέπουν τη χημική ενέργεια που υπάρχει στην κυψέλη, σε ηλεκτρική. Η απλή μορφή της κυψέλης καυσίμου, αποτελείται από δυο πορώδη ηλεκτρόδια το ηλεκτρόδιο της ανόδου και το ηλεκτρόδιο της καθόδου και ανάμεσα στα δυο

ηλεκτρόδια υπάρχει ο ηλεκτρολύτης. Η άνοδος τροφοδοτείται με αέρια τα οποία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρογόνο, ή και καθαρό υδρογόνο, ενώ η κάθοδος τροφοδοτείται με αέρα, ή με καθαρό οξυγόνο. Μια κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη πρωτονιακής αγωγιμότητας (PEMFC) φαίνεται στο (Σχ. 2.9). Το είδος αυτό της κυψέλης καυσίμου έχει καύσιμο αέριο H_2 και ως οξειδωτικό οξυγόνο ή αέρα. Τα ηλεκτρόνια κινούνται στο εξωτερικό κύκλωμα.



Σχ.2.9. Κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής των πρωτονίων.

Τα πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου είναι πολλά. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών σε φορητές συσκευές, σε σταθερές και σε εφεδρικές εφαρμογές. Ο βαθμός απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου είναι 60% μεγαλύτερος σε σχέση με τους κινητήρες καύσης όπου ο βαθμός απόδοσης είναι από 30% έως και 40%, ενώ δεν έχουν εκπομπές ρυπογόνων ουσιών στο περιβάλλον. Στην περίπτωση που η κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιεί για καύσιμο το καθαρό υδρογόνο, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι θερμότητα και νερό. Άρα δεν υπάρχει μόλυνση του περιβάλλοντος. Οι κατηγορίες των κυψελών καυσίμου διακρίνονται ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργείας, τον ηλεκτρολύτη και το χρησιμοποιούμενο καύσιμο. Οι τεχνολογίες των βασικών κυψελών καυσίμου υπάρχουν στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Τα χαρακτηριστικά για τους βασικούς τύπους από κυψέλες καυσίμου.

	Θερμοκρασία °C	Ηλεκτρο-λύτης	Ίοντα στον ηλεκτρολύτη	Εφαρμογές	Released power
AFC	<100	KOH	OH^-	οχήματα, φορητά, αποθήκευση ενέργειας, χώρος	5-150kW
PEMFC	20-80	Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων	H^+		5-250kW
DMFC	60-120	Μεμβράνη Nafion	H^+		<5kW
PAFC	160-220	ακίνητοποιημένο υγρό φωσφορικό οξύ	H^+	στατικά συστήματα ισχύος	50kW- 11MW
MCFC	600-800	ακίνητοποιημένο υγρό λιωμένο ανθρακικό άλας	CO_3^{2-}	Σταθερά συστήματα και μεταφορά (τρένο, σκάφη,...)	100kW- 2MW
SOFC	800-1000	YSZ	O^{2-}		100-250kW

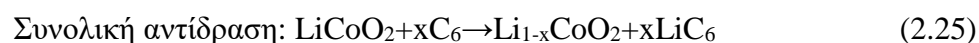
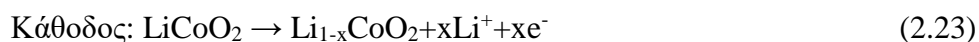
Οι αναγωγικές και οι οξειδωτικές αντιδράσεις για να επιταχυνθούν χρησιμοποιούν καταλύτες. Οι καταλύτες που δίνουν το καλύτερο αποτέλεσμα στις κυψέλες καυσίμου είναι τα ευγενή μέταλλα όπως η πλατίνα, ο μόλυβδος ή το ιρίδιο. Ο καταλύτης που αποτελείται από ευγενές μέταλλο αυξάνει το κόστος της κυψέλης (15). Το υδρογόνο που σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιούν οι κυψέλες καυσίμου έχει υψηλό κόστος, γιατί δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα το δίκτυο διανομή του. Η αποθήκευση του υδρογόνου γίνεται σε φιάλες υψηλής πίεσης και έτσι ανεβαίνει το κόστος. Το υδρογόνο είναι εύφλεκτο, άοσμο, άορατο, εκρηκτικό αέριο και σε συνδυασμό με την αποθήκευσή του σε φιάλες υψηλής πίεσης, αποτελεί ένα αρκετά επικίνδυνο καύσιμο (13).

2.13. Μπαταρίες

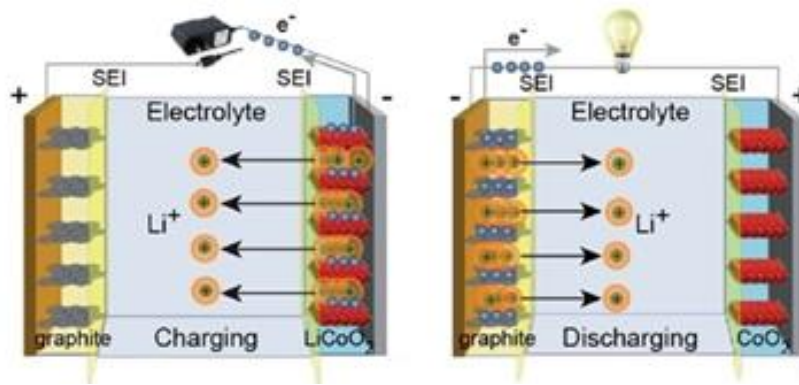
Οι μπαταρίες είναι συσκευές ή χημικά στοιχεία που αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια. Στο εσωτερικό της μπαταρίας γίνεται χημική αντίδραση για να αποδοθεί η ηλεκτρική ενέργεια. Ο Michael Faraday περίπου το 1834 για πρώτη φορά έκανε ένα βασικό βήμα με την εφεύρεση ιόντων στερεάς κατάστασης των στερεών ηλεκτρολυτών που αποτελούνται από (Pb μόλυβδο) και από (Ag άργυρο). Οι μπαταρίες στερεάς κατάστασης στην πρώτη εφαρμογή τους χρησιμοποίησαν αγωγούς από (Ag^+ άργυρο), την δεκαετία του 1950. Είχαν πολύ μεγάλη εσωτερική αντίσταση και χαμηλή πυκνότητα ρεύματος. Σχεδόν όλες οι μπαταρίες που είχαν ηλεκτρολύτες από Ag^+ (άργυρο), έπρεπε να χρησιμοποιήσουν στην άνοδο άργυρο με αποτέλεσμα η απόδοση σε δυναμικό να είναι μικρή και να παρουσιάζουν μικρή

πυκνότητα ενέργειας. Έχουν όμως καλή σταθερότητα μηχανική και μεγάλη διάρκεια ζωής (9) (15). Η μπαταρία αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο της ανόδου και το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Μέσα στην μπαταρία γίνονται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα την παραγωγή ιόντων και ηλεκτρονίων.

Τα ηλεκτρόνια κινούνται στο εξωτερικό κύκλωμα που είναι συνδεδεμένη η μπαταρία και τα ιόντα κινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Όταν μια από τις δύο αντιδράσεις του συστήματος δεν πραγματοποιείται, τότε σταματάει η ροή των ηλεκτρονίων. Οι αντιδράσεις που γίνονται στις μπαταρίες κατατάσσονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς. Οι πρωτογενείς αντιδράσεις είναι αυτές που δεν γίνεται να αναστραφούν, ενώ οι δευτερογενείς αντιδράσεις αναστρέφονται. Οι μπαταρίες που οι αντιδράσεις τους είναι αναστρέψιμες, έχουν την δυνατότητα της επαναφόρτισης (2). Οι μπαταρίες των ιόντων του λιθίου έχουν την δυνατότητα της επαναφόρτισης, δίνουν βάσιμες ελπίδες για ακόμα καλύτερη βελτιστοποίηση, έχουν μεγάλο εύρος χρήσης σε πολλές εφαρμογές φορητές συσκευές και σε αρκετά ηλεκτρικά οχήματα. Σε μια μπαταρία ιόντων λιθίου, τα ηλεκτρόδια της αποτελούνται από γραφίτη, οξείδιο του μετάλλου του λιθίου (LiCoO_2), και ο ηλεκτρολύτης από πολυμερές. Σε μια μπαταρία ιόντων λιθίου, που φορτίζεται και αποφορτίζεται οι αντιδράσεις είναι,



Η αντίδραση της εξίσωσης (2.25) δείχνει ότι τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια αποσυνδέονται αποκόπτονται από το μεταλλικό οξείδιο και κινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη και μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, δηλαδή στην άνοδο. Η χημική αντίδραση (2.24) πραγματοποιείται στην άνοδο, αλλά από την στιγμή που δεν είναι συνδεδεμένη με την πηγή, τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα βρίσκονται εγκλωβισμένα σε κατάσταση αστάθειας. Στην περίπτωση που συνδεθεί το φορτίο, τα στοιχεία που έχουν φορτιστεί και όσες αντιδράσεις γίνονται κατευθύνονται αντίθετα. Η κατάσταση της φόρτισης και η κατάσταση της εκφόρτισης από μια μπαταρία ιόντων λιθίου φαίνεται στο (Σχήμα 2.10).



Σχ.2.10. Παρουσιάζονται τα ηλεκτρόδια της μπαταρίας ιόντων λιθίου, που αποτελούνται από γραφίτη και LiCoO_2 κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της αποφόρτισης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα το οξείδιο του μεταλλικού λιθίου LiCoO_2 είναι η κάθοδος δηλαδή το θετικό ηλεκτρόδιο, ενώ η άνοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Οι μπαταρίες στερεάς κατάστασης αποτελούνται από στερεούς ηλεκτρολύτες και στερεά ηλεκτρόδια, ενώ οι πιο απλές μπαταρίες έχουν υγρούς ηλεκτρολύτες ή πολυμερή ηλεκτρολύτες. Οι μπαταρίες στερεάς κατάστασης έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες μπαταρίες. Έχουν μεγάλη πυκνότητα ενέργειας δεν έχουν μεγάλο κίνδυνο ανάφλεξης, ή αστοχίας υλικού και είναι πολύ σταθεροί. Οι μπαταρίες στερεάς κατάστασης έχουν καλύτερη απόδοση και είναι ασφαλέστερες σε σχέση με αυτές που αποτελούνται από πολυμερικούς ή υγρούς ηλεκτρολύτες (15).

2.14. Υπερπυκνωτές -πυκνωτές

Η απλή μορφή των πυκνωτών αποτελείται από δυο πλάκες παράλληλες μεταξύ τους, με ένα διηλεκτρικό ανάμεσά τους. Το διηλεκτρικό λειτουργεί σαν μονωτής ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και δεν πρέπει να έχει ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Όταν είναι σε ουδέτερη κατάσταση, υπάρχει το ίδιο ποσό των ηλεκτρονίων στις δύο πλάκες και κατά συνέπεια είναι ουδέτερες. Όταν υπάρχει διαφορά δυναμικού δηλαδή τάση, τότε αρχίζει η κίνηση των ηλεκτρονίων από την μια πλάκα προς την άλλη και δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο, ανάμεσα στις δυο φορτισμένες πλάκες. Τα ηλεκτρόνια δεν κινούνται μέσω του διηλεκτρικού από τη στιγμή που αποσυνδεθεί η τάση στα άκρα. Ο πυκνωτής παραμένει φορτισμένος γιατί τα ηλεκτρόνια είναι ακινητοποιημένα στις πλάκες. Η αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας στους πυκνωτές γίνεται ως ηλεκτρικό πεδίο και εξαρτάται από τις δυο πλάκες που έχουν αντίθετο φορτίο. Το ποσό της αποθηκευμένης ενέργειας ονομάζεται χωρητικότητα, είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μήκος του διηλεκτρικού ανάμεσα στις δυο

αγώγιμες πλάκες και είναι ανάλογη με το εμβαδό της επιφάνειας της πλάκας (15) (9).

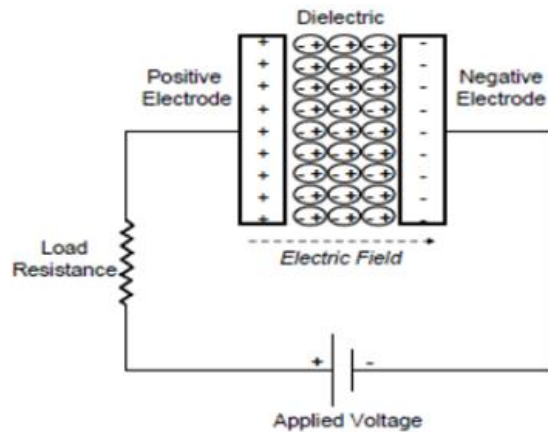
Η χωρητικότητα υπολογίζεται με την εξίσωση (2.26)

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{D} \quad (2.26)$$

Το μονωτικό υλικό των ηλεκτροδίων είναι τα ϵ_r και ϵ_0 , το εμβαδόν της επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι A και η απόσταση ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια είναι D . Η ενέργεια E που έχει αποθηκευτεί μέσα σε έναν πυκνωτή δίνεται από την εξίσωση 2.27,

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (2.27)$$

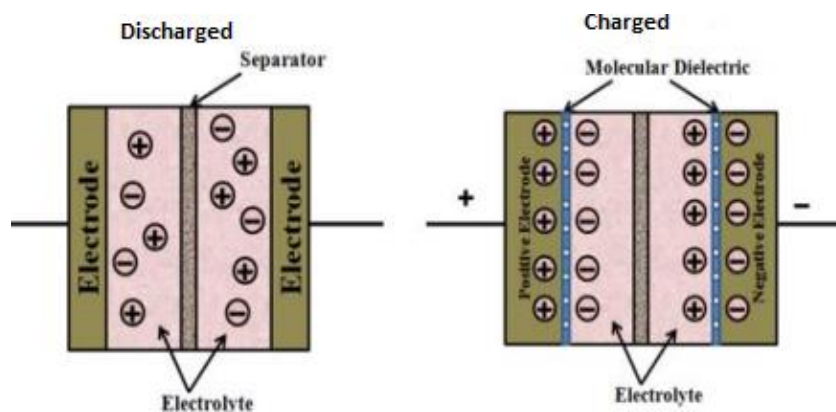
Η τάση που είναι απαραίτητη για την φόρτιση του πυκνωτή είναι V . Στις περισσότερες περιπτώσεις οι πυκνωτές σε ένα κύκλωμα έχουν και μια αντίσταση R . Στο (σχήμα 2.11) διακρίνετε η διάταξη των θετικών και αρνητικών φορτίων σε ένα φορτισμένο πυκνωτή.



Σχ.2.11. Το σχήμα από έναν πυκνωτή φορτισμένο.

Οι πυκνωτές έχουν την ιδιότητα να αποδίδουν μεγάλες ποσότητες ισχύος, για το λόγο ότι δεν παρατηρείται ηλεκτροχημική αντίδραση για όσο διαρκεί η διαδικασία της εκφόρτισης και της φόρτισης. Αν όμως συγκριθούν με τις μπαταρίες και τα στοιχεία των υπερπυκνωτών υστερούν αρκετά στην αποθήκευση της ενεργειακής τους πυκνότητας. Η βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας των πυκνωτών γίνεται με χρήση ενός πιο λεπτού διηλεκτρικού ή με την εφαρμογή ενός ηλεκτροδίου που έχει μεγαλύτερη επιφάνεια. Οι συσκευές που είναι υπερσυμπιεστές, ή οι ηλεκτρικοί πυκνωτές με διπλό στρώμα, ή οι πυκνωτές υπερπυκνωτών, είναι συσκευές με μεγάλη χωρητικότητα. Για τους υπερπυκνωτές τα βασικά μέρη που αποτελούν τον υπερπυκνωτή είναι ο ηλεκτρολύτης, ένα υλικό πολύ λεπτό που ονομάζεται διαχωριστής και δύο ηλεκτρόδια με αρκετά μεγάλη και πορώδη επιφάνεια. Οι υπερπυκνωτές εξαρτάται σε ποια εφαρμογή θα χρησιμοποιηθούν, όποτε

επιλέγονται να χρησιμοποιήσουν υδατικό ηλεκτρολύτη οργανικού τύπου, ή ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης. Στις εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται αισθητήρες, δεν υπάρχει μέσα διηλεκτρικό. Ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται ανάμεσα στις δυο πλάκες, όπου το μείγμα του αποτελείται από αρνητικά και θετικά στοιχεία όταν συνδεθεί σε κύκλωμα, τότε δημιουργείται ένα φορτίο αντίθετης πολικότητας και στους δύο πόλους και έτσι διαμορφώνεται ένα διπλό ηλεκτρικό στρώμα όπως αυτό στο (Σχήμα 2.12), και για αυτό λόγο ο πυκνωτής ονομάζεται, πυκνωτής διπλού στρώματος (15) (2).



Σχήμα 2.12: Σχήμα της βασικής αρχής του διπλού στρώματος σε ένα φορτισμένο πυκνωτή. Στον ηλεκτρολύτη παρατηρούνται τα αρνητικά και τα θετικά φορτία ποια είναι η διάταξή τους, όταν είναι συνδεδεμένος σε κύκλωμα και όταν δεν είναι συνδεδεμένος σε κύκλωμα.

Οι πυκνωτές του εμπορίου έχουν υγρούς οργανικούς ηλεκτρολύτες. Είναι ηλεκτρολύτες με μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, φορτίζονται και εκφορτίζονται σε μικρό χρονικό διάστημα. Σε αρκετές περιπτώσεις για να αποφευχθούν διάφορα προβλήματα, στην θέση των υγρών ηλεκτρολυτών τοποθετούνται στερεοί ηλεκτρολύτες. Αυτοί είναι πιο ανθεκτικοί σε πιο δύσκολο περιβάλλον και δίνουν περισσότερες δυνατότητες σε θέματα σχεδιασμού (13). Είναι γνωστό ότι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας τα τελευταία χρόνια προωθείται μέσα από την ανάπτυξη των πηγών από τον ήλιο, τον άνεμο και άλλες τέτοιου είδους πηγές. Η απόδοση αυτών των πηγών, δηλαδή των ανανεώσιμων πηγών δεν είναι σταθερή ολόκληρο το εικοσιτετράωρο. Όταν η απόδοση του συστήματος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι στο μέγιστο, πρέπει ένα μέρος της ενέργειας να αποθηκεύεται και όταν μειώνεται η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας, εάν υπάρχει ζήτηση στο δίκτυο, θα καλύπτεται από την αποθηκευμένη ενέργεια. Για να αποθηκευτεί η ηλεκτρική ενέργεια, χρειάζονται πυκνωτές. Οπότε η βελτίωση

της απόδοσης των ηλεκτροχημικών στοιχείων όπως μπαταρίες, κυψέλες καυσίμου, υπερσυμπιεστές, θα διατελέσουν σημαντικό ρόλο μελλοντικά στην ανάπτυξη της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας φιλικής προς το περιβάλλον.

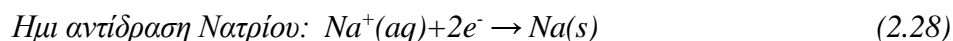
2.15. Μπαταρίες Νατρίου

Οι μπαταρίες νατρίου ανήκουν στην κατηγορία των μπαταριών μολύβδου οξέος. Είναι οι συσσωρευτές όπου η τάση λειτουργίας κυμαίνεται από 1,9 έως 2,1V ανά στοιχείο και η πυκνότητα ρεύματος είναι 30 Wh/kg. Για έναν συσσωρευτή αυτοκινήτου που η απαραίτητη τάση λειτουργίας είναι 12 V. Η μπαταρία αποτελείται από έξη στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά. (σχ.2.13)



Σχ.2.13. Τα έξη στοιχεία μιας μπαταρίας μολύβδου-οξέος. .

Το κάθε στοιχείο της μπαταρίας έχει κυβικές διαστάσεις, όπου μέσα σε αυτόν τον χώρο υπάρχει το υδατικό διάλυμα του ηλεκτρολύτη, υδροξύλιο του νατρίου. Μέσα στο υδατικό διάλυμα έχουν τοποθετηθεί τα στοιχεία του μολύβδου. Τα στοιχεία του μολύβδου είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους και καταλήγουν στον ακροδέκτη (πόλος της μπαταρίας). Η μπαταρία για να λειτουργήσει πρέπει να δημιουργηθούν οι κατάλληλες προϋποθέσεις ώστε να δημιουργηθεί η ημι αντίδραση:



Σε αυτή την ημι αντίδραση προκύπτει η οξείδωση του νατρίου, με αποτέλεσμα να αποδίδει το κάθε στοιχείο του νατρίου δυο ηλεκτρόνια 2e^- δημιουργώντας μια ροή προς το στοιχείο του μολύβδου. Το στοιχείο του μολύβδου με τη σειρά του ανάγει τα ηλεκτρόνια που αποδίδονται από το στοιχείο του νατρίου και έτσι δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού στους πόλους του ηλεκτρολυτικού συσσωρευτή. Οπότε αν τοποθετηθούν οι ακροδέκτες του βολτόμετρου στους πόλους της μπαταρίας θα καταγράφει η διαφορά δυναμικού από την αναγωγή των ηλεκτρονίων που

προσλαμβάνει ο μόλυβδος από την δι' επιφάνεια του υδατικού διαλύματος του στοιχείου του νατρίου με το στοιχείο του μόλυβδου. Ο δότης ηλεκτρονίων $2 e^-$ προς τον παραλήπτη μόλυβδο αποτελεί το ένα στοιχείο της μπαταρίας και η τάση του είναι περίπου 1,9 V έως 2,1 V. Η απαραίτητη τάση στους πόλους που θα γίνει η συνδεσμολογία προς το κύκλωμα κατανάλωσης, χρειάζεται έξη στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά με αποτέλεσμα τα απαραίτητα 12 V ονομαστικής τάσης για να τροφοδοτηθεί το κύκλωμα. Τα υλικά που άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα έχουν εσωτερική αντίσταση. Δηλαδή τα ηλεκτρόνια από τη στιγμή που θα ξεκινήσει η κίνησή τους και θα αρχίσουν να κατευθύνονται προς τους πόλους έως και το σημείο της εξόδου τους προς τον αγωγό του κυκλώματος, συναντούν αντίσταση και αυτή η αντίσταση ονομάζεται εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας. Τα ηλεκτρόνια κινούνται προς τους πόλους και από εκεί μέσω των αγωγών προς τους καταναλωτές, (φορτίο κατανάλωσης). Καθώς κινούνται προς τους πόλους τα ηλεκτρόνια η κίνηση αυτή απαιτεί ενέργεια κινητική, η οποία ένα μέρος αυτής μετατρέπεται και σε θερμική. Όταν η μπαταρία φορτίζεται και εκφορτίζεται, παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας του στοιχείου της μπαταρίας.

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα διάλυμα οξέων, βάσεων (άλας). Οι ηλεκτρολύτες άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και κατά την διάρκεια της αγωγής αποσυντίθεται τα ιόντα. Η αγωγιμότητα είναι αποτέλεσμα της μετακίνησης των ιόντων (κατιόντων και ανιόντων) μέσα στο διάλυμα με αποτέλεσμα την ροή ηλεκτρικού ρεύματος και την έξοδό τους προς τους καταναλωτές ρεύματος, μέσω των πόλων.(σχ.2.14) (2) (18)

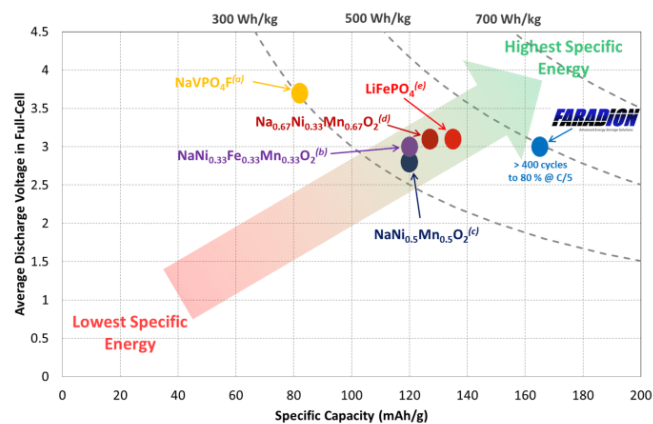


Σχ. 2.14 Μπαταρία οξέος μόλυβδου με διαφανές περίβλημα.

2.16. Νέα μπαταρία ιόντων Νατρίου ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$).

Η έρευνα στην εξέλιξη και βελτίωση των μπαταριών συνεχίζεται στα ερευνητικά εργαστήρια όπως αυτό του Stanford. Σήμερα η μπαταρία που έχει την καθολική αποδοχή για τις περισσότερες εφαρμογές είναι η μπαταρία ιόντων

λιθίου.. Το πρόγραμμα στην έρευνα των μπαταριών από το πανεπιστήμιο του Stanford έχει έως τώρα πολύ καλά αποτελέσματα, για τη νέα μπαταρία ιόντων νατρίου, με τα τεστ να δείχνουν ότι πιθανόν να εκτοπίσει την μπαταρία ιόντων λιθίου. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι η μπαταρία ιόντων-Νατρίου, αναμένεται να έχει τις ίδιες δυνατότητες με αυτή των ιόντων λιθίου, αλλά η τιμή της θα είναι πολύ χαμηλότερη κατά 80% . Δεν υπάρχει κάποια επίσημη πληροφορία για το θέμα της παραγωγής της συγκεκριμένης μπαταρίας. Η μπαταρία στο στοιχείο τις καθόδου χρησιμοποιεί υλικό με βάση το νάτριο ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$, disodium rhodizonate). Τα ηλεκτρόνια κινούνται προς το ηλεκτρόδιο και συσσωρεύονται σε αυτό πριν κατευθυνθούν προς την άνοδο, με αποτέλεσμα το ηλεκτρικό ρεύμα. Η άνοδος αποτελείται από φώσφορο. Η μπαταρία ιόντων Νατρίου έχει χωρητικότητα 90 Wh/kg, με ονομαστική τάση λειτουργίας 3,6 V ανά στοιχείο. Έχει τη δυνατότητα να αποφορτίζεται πλήρως χωρίς να προκαλούνται επιπλέον τάσεις. Τα υλικά που αποτελούν την μπαταρία επιτρέπουν τη άνετη μετακίνηση τους χωρίς ειδική άδεια, καθώς δεν χαρακτηρίζονται επικίνδυνα. Η μπαταρία όταν είναι σε κατάσταση πλήρους φόρτισης διογκώνεται αρκετά, κάτι που πρέπει να λυθεί ώστε να μην υπάρχει μεγάλη διαστολή (σχ.2.15) (σχ.2.16) (2).



Σχ. 2.15 Ειδική χωρητικότητα προς τη μέση τάση εκ φόρτισης, σε έξι νέα ιόντα νατρίου. Οι τιμές είναι μεταξύ 300 Wh/kg και 500 Wh/kg. Οι τιμές τους αποτυπώνονται με διαφορετικούς χρωματισμούς από το κίτρινο σημείο τη χαμηλότερη τιμή, έως το μπλε σημείο την υψηλότερη τιμή.



Σχ. 2.16 Νέα μπαταρία ιόντων νατρίου

2.17. Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου

Υπάρχουν πολλοί και διαφορετικοί τύποι μπαταριών ιόντων λιθίου, με την βασική ονομασία της μπαταρίας να προέρχεται από το ενεργό υλικό ιόν λιθίου του χημικού στοιχείου. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούνται από την άνοδο την κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη. Ένας τύπος μπαταρίας είναι το οξείδιο του κοβαλτίου λιθίου, με χημικό συμβολισμό τον χημικό τύπο LiCoO_2 . Επίσης μπορεί να γραφεί και σαν συντομογραφία Li-cobalt (2). Το βασικό ενεργό υλικό αυτής της μπαταρίας είναι το κοβάλτιο και για αυτό το λόγο δίνεται και η ονομασία λιθίου-κοβαλτίου. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χαρακτηρίζονται για την μεγάλη χωρητικότητά τους, όμως δεν έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και γρήγορη επαναφόρτιση. Η μπαταρία του οξειδίου του κοβαλτίου λιθίου LiCoO_2 έχει βασικές εφαρμογές σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, φωτογραφικές μηχανές, λόγω της μεγάλης πυκνότητας ενέργειας που την χαρακτηρίζει. Η άνοδος της μπαταρίας αποτελείται από γραφίτη και η κάθοδος αποτελείται από οξείδιο του κοβαλτίου. Κατά την διάρκεια που η μπαταρία εκφορτίζεται μετατοπίζονται τα ιόντα λιθίου από την άνοδο προς την κάθοδο, με αποτέλεσμα την ροή ηλεκτρονίων. Η ροή ηλεκτρονίων κινείται προς την αντίθετη πλευρά όταν η μπαταρία φορτίζεται. Η μπαταρία του οξειδίου λιθίου κοβαλτίου δεν έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, δεν έχει μεγάλες δυνατότητες φορτίου και δεν έχει μεγάλη θερμική σταθερότητα (2).

Πίνακας 2. Στο 1&2 η γρήγορη φόρτιση αποφόρτιση, το 3 το ισοδύναμο μέγεθος 1 C η φόρτιση γίνεται σε 1 h και ακολουθούν οι πιο αργές φορτίσεις κλιμακωτά σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. (C η συνολική χωρητικότητα του πυκνωτή) (1).

Αύξον αριθμός	C-rate	Time, χρόνος (s)
1	5 C	12 min
2	2 C	30 min
3	1 C	1 h
4	0,5 C → C/2	2 h
5	0,2 C → C/5	5 h
6	0,1 C → C/10	10 h
7	0,05 C → C/20	20 h

Πιο συγκεκριμένα η δομή της αποτελείται από στρώσεις. Από την διαδικασία της εκ φόρτισης τα ιόντα λιθίου κατευθύνονται από την άνοδο προς την κάθοδο, ενώ όταν συνδεθεί φορτίο κατανάλωσης, τότε η ροή ηλεκτρονίων κινείται με αντίθετη φορά από την κάθοδο προς την άνοδο. Κατά τον ίδιο τρόπο που έχουν κατασκευαστεί ιόντα κοβαλτίου λιθίου, η άνοδος του οξειδίου λιθίου του κοβαλτίου αποτελείται από γραφίτη. Λόγο αυτού δεν έχει μεγάλη διάρκεια ζωής κατά την εκ φόρτιση και την φόρτιση μεταξύ δι επαφής του στερεού ηλεκτρολύτη που μεταβάλετε, διογκώνετε στην άνοδο με ήλεκτρο-απόθεση λιθίου. Η φόρτιση και η εκ φόρτιση, γίνεται πιο γρήγορα όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή. Για να αποκτήσει καλύτερη διάρκεια ζωής, χρειάζεται προσθήκη νικελίου, αλουμινίου ή μαγγανίου για καλύτερη επίδοση στην επαναφόρτιση όπως επίσης να μειωθεί το κόστος. Η φόρτιση και η εκφόρτιση για μια μπαταρία οξειδίου κοβαλτίου λιθίου είναι απαραίτητο το ρεύμα να μην είναι μεγαλύτερο από το C-rating, δηλαδή όταν σε ένα κελί με 2,4 Ah η διαδικασία της αποφόρτισης και της φόρτισης γίνεται με μέγιστη τιμή στο ρεύμα είναι 2,4 Ah. Αν για κάποιο λόγο όπως η γρήγορη φόρτιση, ή το φορτίο του που καταναλώνεται από την μπαταρία είναι μεγαλύτερο από την τιμή του ρεύματος 2,4 Ah θα επακολουθήσει υπερθέρμανση και μεγαλύτερη πίεση. Ο κατασκευαστής της μπαταρίας δίνει την τιμή της γρήγορης φόρτισης όταν εφαρμόζεται ρεύμα περίπου 2 A (2).(C*)

Τα χαρακτηριστικά της μπαταρίας ιόντων λιθίου είναι η υψηλή πυκνότητα ενέργειας, η πολύ καλή απόδοση, το βάρος του δεδομένου ότι το λίθιο είναι το ελαφρύτερο μεταλλικό στοιχείο και κατά συνέπεια, παρουσιάζει καλύτερο

αποτέλεσμα στην σχέση πυκνότητας ενέργειας βάρους. Επίσης το λίθιο Li^+ σαν στοιχείο είναι το περισσότερο ηλεκτροθετικό μέταλλο, μετρώντας τη διαφορά δυναμικού της ημι αντίδρασης E^0 στα άκρα του $-3,04 \text{ V}$ και σε σύγκριση με ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου αποτελεί ένα ηλεκτροχημικό σύστημα αποθήκευσης με μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα. Η πρώτη εφαρμογή των συσσωρευτών ιόντων λιθίου αποτελούταν από LiCoO_2 με πρόσμιξη γραφίτη και αυτό οδήγησε σε ένα μεγάλο άλμα σε εφαρμογές κινητής τηλεφωνίας, φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές, σε πηγές ισχύος κ.α.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποθηκεύουν την ενέργεια τους, γιατί δεν έχουν απόδοση σε εικοσιτετράωρη βάση. Για αυτό το λόγο οι μπαταρίες ιόντων λιθίου δίνουν την λύση σε αυτό το πρόβλημα αποθηκεύοντας την ενέργεια που έχει παραχθεί, για να την αποδώσουν στο δίκτυο τις ώρες που δεν γίνεται παραγωγή, οπότε διατηρείται το δίκτυο σταθερό. Το μέγεθος της ηλεκτρικής ενέργειας ανά μονάδα βάρους (1Wh/kg) ή ανά μονάδα όγκου (1Wh/lt) μίας μπαταρίας όταν εκφορτίζεται και σε συνάρτηση με το δυναμικό (V) η χωρητικότητα είναι (1Ah/kg). Στον **πίνακα 3** έχουν καταγραφεί οι αποδόσεις των μπαταριών ιόντων λιθίου σε σχέση με άλλους τύπους μπαταριών.

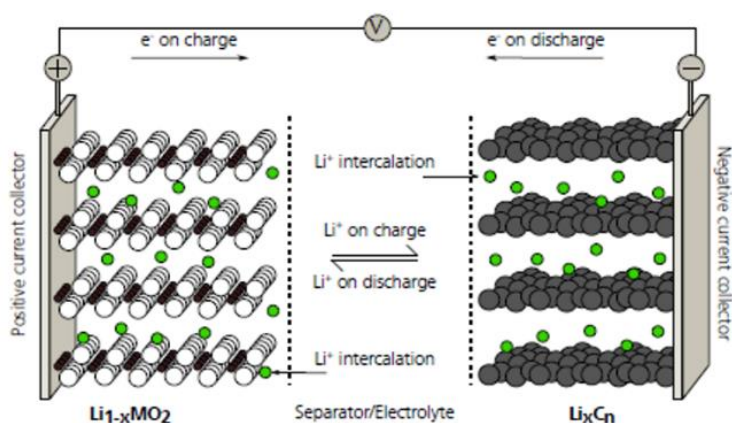
Πίνακας 3. Η μπαταρία ιόντων λιθίου για να καθιερωθεί στα οχήματα είναι απαραίτητο να βελτιώσει την απόδοση της και να γίνουν σημαντικά βήματα στο θέμα της ασφάλειας. Έχει γίνει μελέτη και έχει αποδειχθεί ότι οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν το μειονέκτημα να είναι πολύ εύφλεκτες σε περίπτωση κρούσης. Επίσης, είναι απαραίτητο να μειωθεί το κόστος κατασκευής τους έτσι ώστε να είναι προσιτές στην αγορά. Η βελτίωση της μπαταρίας με αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας είναι πολύ σημαντικό στοιχείο. Επίσης πρέπει να βελτιωθεί η αντοχή της, στην αύξηση της θερμοκρασία της κατά την φόρτιση και αποφόρτισή της. Η τάση λειτουργίας και η πυκνότητα ενέργειας για πέντε είδη μπαταριών. (17)

Τύπος μπαταρίας	Λειτουργίας τάσης (V)	Πυκνότητα ενέργειας (1Wh /kg)
<i>Μόλυβδος-οξύ</i>	1,9	30
<i>Αλκαλικό</i>	1,5	50-80
<i>Ni-Cadmium</i>	1,2	50
<i>Ni-μέταλλο υδρογονούχο</i>	1,2	60
<i>Λιθίου-ιόντων</i>	4.0	150

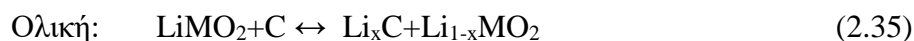
2.18. Ηλεκτροχημικές αρχές μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου

Τα βασικά μέρη που αποτελούν την μπαταρία λιθίου είναι η άνοδος από γραφίτη και η κάθοδος μεταλλικού λιθίου δηλαδή LiCoO_2 . Εάν χρησιμοποιηθεί ο ηλεκτρολύτης από άλας λιθίου, ενισχύεται η μετάβαση των ιόντων λιθίου από το θετικό προς το

αρνητικό ηλεκτρόδιο, εισάγονται ποιο πολλά ιόντα Li και εξάγονται από μία στερεή μήτρα χωρίς να καταστραφεί το υλικό. Παράλληλα τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από το ένα ηλεκτρόδιο και κατευθύνονται μέσα στο άλλο. Με αυτόν τον τρόπο αποθηκεύουν και αποδίδουν την ηλεκτρική ενέργεια. Τα μέρη μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου, που υπάρχουν στην κάθοδο, είναι το οξειδίο μεταλλικού λιθίου και το υλικό της ανόδου είναι γραφίτης. Όσο διαρκεί ο χρόνος φόρτισης της μπαταρίας το θετικό ηλεκτρόδιο οξειδώνεται, το αρνητικό ηλεκτρόδιο δραστηριοποιείται και κάνει αναγωγή. (σχ.2.17) Κατά την εκφόρτιση γίνεται η αντίστροφη διαδικασία (17).



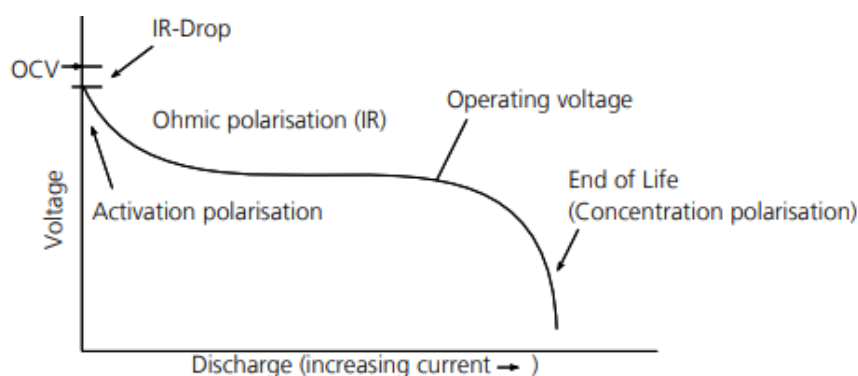
Σχ.2.17. Οι αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο των ιόντων λιθίου. (17).



Η ενέργεια που αποδίδεται είναι βασικό αποτέλεσμα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που γίνονται στα δύο ηλεκτρόδια του κυττάρου. (σχ.2.17) Η απόδοση της ενέργειας είναι αποτέλεσμα και άλλων παραγόντων. Ο ρυθμός διάχυσης και το ποσό των απωλειών ενέργειας εξαρτάται, από τα στοιχεία των ηλεκτρολυτών, ποια είναι η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών και του διαχωριστή. Αποτελούν βασικές αιτίες που διαμορφώνουν την πορεία της αντίδρασης, την ταχύτητα διάχυσης όπως και το μέγεθος των απωλειών ενέργειας (17).

Στις περισσότερες μπαταρίες, τα αντιδρώντα πρέπει να διαχέονται ή να απομακρύνονται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι ιδιότητες του διαχωριστή διαμορφώνονται από το υλικό που αποτελείται το ηλεκτρόδιο, αν η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι πορώδης και από το μέγεθος που έχουν οι πόροι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Χρειάζεται προσοχή να μην προκληθούν προβλήματα διάβρωσης από τον ηλεκτρολύτη στα υλικά των ηλεκτροδίων. Για μην προκύψουν αυτού του

είδους προβλήματα, πρέπει να είναι συμβατοί οι συλλέκτες ρεύματος με τον ηλεκτρολύτη και το υλικό των ηλεκτροδίων. Τα προϊόντα της αντίδρασης πρέπει να διευκολύνουν τις αναστρέψιμες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της φόρτισης και την εκφόρτιση, καθώς πρέπει να έχουν μηχανική και χημική σταθερότητα με τον ηλεκτρολύτη. Σύμφωνα με τη γραφική παράσταση όταν η τάση είναι μέγιστη, κατά την εκκίνηση σημειώνετε μια μικρή πτώση τάσης και στην περιοχή επικρατεί πόλωση ενεργοποίησης. Η πτώση τάσης κατά την αρχική λειτουργία, έχει σχέση με την ωμική πόλωση της μπαταρίας.



Σχ.2.18 Η καμπύλη αποφόρτισης μιας μπαταρίας λιθίου (17).

Ακολουθεί μια μικρή μείωση της τάσης λειτουργίας όπως περιγράφει η καμπύλη και στη συνέχεια κινείται παράλληλα στον οριζόντιο άξονα, δηλαδή η τάση λειτουργίας παραμένει σταθερή για κάποιο χρονικό διάστημα. Έπειτα ξεκινάει πάλι η πτωτική πορεία της καμπύλης της τάσης λειτουργίας έως η τάση να γίνει μηδέν, δηλαδή έχει τελειώσει η αποθηκευμένη ενέργεια στην μπαταρία(σχ.18) (17).

2.19. Υλικά στην άνοδο

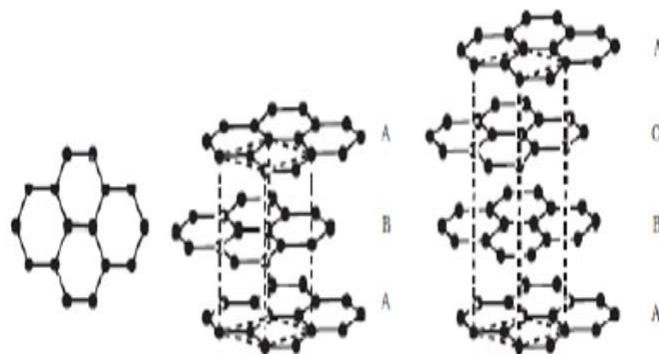
Σε μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων λιθίου, το μεταλλικό λίθιο ως άνοδος αντικαταστάθηκε από ανθρακούχο υλικό, λόγω ότι το ανθρακούχο υλικό είναι πιο ασφαλές. Στην πρώτη εφαρμογή ιόντων λιθίου χρησιμοποιήθηκε το ανθρακούχο υλικό, εμπορίας της μπαταρίας για χρήση υλικού ανόδου. Τα μέσο-ανθρακικά μικρό σφαιρίδια έγιναν πιο γνωστά ως αποτέλεσμα της υψηλότερης ειδικής χωρητικότητας (300 mAh/g), ενώ έχουν υψηλότερο δείκτη ασφάλειας κατά τη χρήση τους. Εάν επιλεγεί για υλικό ανόδου ο γραφίτης έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, χαμηλό επίπεδο δυναμικό λειτουργίας, ως υλικό υπάρχει σε αφθονία και αρκετά χαμηλό κόστος. Σε σύγκριση με τα μέσο ανθρακικά μικρό σφαιρίδια, ο γραφίτης μπορεί να αυξήσει την χωρητικότητα του στα (372 mAh/g). Αρκετοί τύποι υλικών άνθρακα είναι βιομηχανικά διαθέσιμοι και στη

δομή του ο άνθρακας επηρεάζει σημαντικά τις ηλεκτροχημικές του ιδιότητες, μαζί με την παρεμβολή του λιθίου σε ικανότητες και δυνατότητες.

Η πιο εμπλουτισμένη με Li παρεμβολή γραφίτη έχει στοιχειομετρία LiC_6 , που σημαίνει ένα ιόν λιθίου ανά έξι άτομα άνθρακα που παρεμβάλλονται, με αποτέλεσμα τη χωρητικότητα (372 mAh/g). Ωστόσο, σε σύγκριση με άλλα υλικά παρεμβολής (όπως τα σύνθετα Si/C), η ικανότητα αυτή είναι πιο μικρή από αυτή που είναι απαραίτητη, η απαιτούμενη ενέργεια ή η πυκνότητα ενέργειας είναι πολύ χαμηλή. Συνήθως δύο είναι οι κατηγορίες του άνθρακα, οι ασθενής και οι όξινοι άνθρακες. Η περίπτωση που τα υλικά που μπορούν να υποστούν επεξεργασία όπως ο γραφίτης σε υψηλή θερμοκρασία ονομάζονται ασθενής άνθρακες, ενώ οι όξινοι άνθρακες δεν είναι εύκολη η κατεργασία τους. Οι όξινοι γραφίτες έχουν την ιδιότητα να έχουν μεγαλύτερη ελεύθερη ροή ηλεκτρονίων σε σχέση με το γραφίτη, οπότε και η χωρητικότητά τους είναι μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη. Οι συνθήκες επεξεργασίας δημιουργούν ένα μεγάλο εύρος των δυνατοτήτων στους όξινους και ασθενούς άνθρακες. Για να αυξηθεί η πυκνότητα ενέργειας και ισχύος των μπαταριών ιόντων λιθίου, κατασκευάζονται ανθρακούχα υλικά ανόδου σε κλίμακα ($\text{nano}10^{-9}$) για να δημιουργηθούν ποιο ενεργοί και περισσότεροι χώροι, τοποθεσίες αποθήκευσης του λιθίου. Σε 1D νάνο-δομημένα υλικά άνθρακα περιλαμβάνουν νάνο-σωλήνες. Οι νανοσωλήνες και οι νανοϊνες, δίνουν εξαιρετικές επιφανειακές δραστηριότητες και υψηλή επιφανειακή χωρητικότητα. Υπάρχουν αρκετές προσδοκίες από τον ηλεκτρονικό φλοιό του άνθρακα, καθώς παρατηρείται ότι είναι ταχύτερη η εισαγωγή λιθίου, όπως και η βελτιωμένη αναστρέψιμη χωρητικότητα περίπου (450 mAh/g). Στην ανάλυση της δομής στη μια μονόστιβάδα του πλέγματος του άνθρακα, διαπιστώθηκε ότι ο δισδιάστατος άνθρακας περιέχει γραφίτη καθώς το λίθιο μπορεί να δεσμεύεται και στις δύο πλευρές του. Ένα φύλλο γραφένιο, με τις αταξίες του θεωρείται ότι έχει υψηλή ικανότητα αποθήκευσης στο Li και επιτυγχάνει απόδοση άνω των (500 mAh/g). Τέλος, οι πορώδεις άνθρακες έχουν προταθεί ως πολλά υποσχόμενα υλικών ανόδου, λόγω των μεγάλων επιφανειών τους και των δομών, των ανοιχτών πόρων.

Παρατηρείται μεγάλο ενδιαφέρον το τελευταίο χρονικό διάστημα όπου γίνονται έρευνες για να ανακαλυφθούν νέα υλικά ανόδου στους μπαταρίες ιόντων λιθίου. Τα ιόντα λιθίου είναι σε θέση να μεγαλώσουν την χωρητικότητά του υλικού και αυτό οφείλεται στη διασύνδεση των νανοπόρων με αποτέλεσμα τις καλύτερες διαδρομές διάχυσης προς τα ιόντα. Στην περίπτωση που είναι (πορώδεις άνθρακες 1D, 2D) ο

βαθμός απόδοσης των νάνοανθράκων και η ηλεκτροχημική τους απόδοση, εξαρτάται από τη δομή και την μορφολογία τους. Για την καλύτερη λειτουργία του συστήματος των μπαταριών ιόντων λιθίου, χρειάζονται υλικά με μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα, σε τιμή ποιο οικονομική για να έχουν μεγαλύτερη ασφάλεια λειτουργείας, όπως επίσης και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. (σχ.2.19) (17)



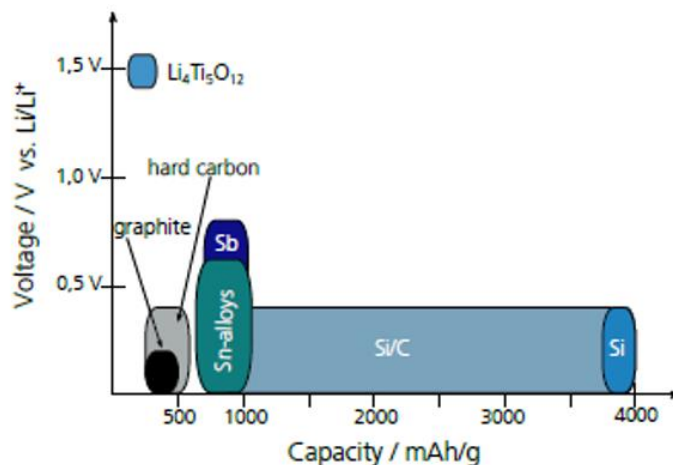
Σχ.2.19 Η μορφή του γραφίτη σε τρεις διαφορετικές μορφές. Η απλή εξαγωνική δομή του γραφίτη σε κλίμακα nano 10-9, σε 1D επιφάνεια, αριστερά. Στο κέντρο η δομή ABAB, από την απεικόνιση σε κλίμακα 2D, τοποθετημένα φύλλα γραφίτη το ένα επάνω στο άλλο, ο ποιο κοινός εξαγωνικός γραφίτης. Στην δεξιά πλευρά είναι τοποθετημένα φύλλα από γραφίτη το ένα επάνω στο άλλο, με αποτέλεσμα την στοίβα ABCABC, τον ρομβοεδρικό γραφίτη. (17).

Πίνακας 4. Έξι υλικά ανόδου, καταγράφονται τα χαρακτηριστικά τους (17).

Υλικά	Li*	C	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Si	Sn	Sb
πυκνότητα	0.53	2.25	3.5	2.33	7.29	6.7
Λιθωμένη φάση	Li	LiC ₆	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4,4} Si**	Li _{4,4} Sn**	Li ₃ Sb
Θεωρητική ειδική χωρητικότητα	3862	372	175	4200	994	660
Θεωρητική ειδική πυκνότητα	2047	837	613	9786	7246	4422
Ένταση όγκου	100	12	1	320	260	200
Δυνητικός	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9

Στην προσπάθεια αυτής της βελτίωσης ο Moller, πρότεινε να χρησιμοποιηθεί εκτός από τον άνθρακα, το πυρίτιο, ο κασσίτερος και το γερμάνιο, να προσαρμοστούν για να δημιουργήσουν κράματα με το λίθιο Li για τη βελτίωση της ειδικής χωρητικότητας στα υλικά της ανόδου. Η βασική μεταβολή των κραμάτων στην άνοδο είναι η διόγκωση και η συστολή, κατά την εισαγωγή λιθίου. Εξ αιτίας όμως της αύξησης του όγκου κατά περίπου τριακόσια τις εκατό, παρατηρείται μικρή σταθερότητα του κύκλου, της ενέργειας των σωματιδίων. Στον πρώτο κύκλο των κραμάτων ανόδου η υψηλή απώλεια χωρητικότητας είναι μη αναστρέψιμη. Οι θεωρητικές ειδικές χωρητικότητες κυμαίνονται μεταξύ (175 mAh/g) για το

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (τιτανικό λίθιο) και (4200 mAh/g) για το πυρίτιο (σχ.2.20), ενώ η αύξηση του όγκου κατά τη λιθίαση δείχνει αντιστροφή συμπεριφορά με 1% για το τιτανικό λίθιο και πάνω από 300% για την απόθεση λιθίου φάση του Si.



Σχ.2.20 Ειδική χωρητικότητα υλικών ανόδου, του προσαρμογέα από τον Moller (17).

Παρατηρείται μείωση της απόδοσης της χωρητικότητας και μη επαναφορά της φόρτισης κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου, οι οποίες προκαλούνται από τις πολύ μεγάλες μεταβολές όγκου. Λόγω ότι η χωρητικότητα δεν είναι αναστρέψιμη, μπορεί να μετρηθεί η απόδοση μεταξύ της φόρτισης και της εκφόρτισης και αυτή η απόδοση ορίζεται ως απόδοση coulomb. Σε πάρα πολλές περιπτώσεις σε αρκετά κράματα που χρησιμοποιούνται στα υλικά ανόδου παρατηρείτε χαμηλή απόδοση περίπου εικοσιπέντε τις εκατό, στην απόδοση coulomb (17).

Πίνακας 1. Κάθοδοι μπαταριών Li^+ και μια άνοδος Li^+ .

Κάθοδος	Τάση (Volt)	Ειδική ενέργεια Wh/kg	C-rate 1C	Κύκλος φόρτισης
LiCoO_2	3,6	150-240	0,7-1	500-1000
LiMn_2O_4	3,7	100-150	0,7-1	300-700
LiNiCoAlO_2	3,6	200-300	0,7-1	500
Άνοδος LiTiO_3	2,4	50-80	1-5	3000-7000



*Τα στοιχεία που αναφέρονται είναι από περίοδο 11/02/2021. (1)

2.20. Οι ηλεκτρολύτες

Τα δυο πρώτα στοιχεία της μπαταρίας είναι η άνοδος και η κάθοδος, ενώ το τρίτο στοιχείο είναι ο ηλεκτρολύτης, που αποτελείται από διαλύτες και άλας. Ο ρόλος των υγρών ηλεκτρολυτών στα κύτταρα ιόντων λιθίου είναι να ενεργούν ως ιοντικοί αγωγοί για τη μεταφορά ιόντων λιθίου εμπρός και πίσω μεταξύ θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων, καθώς τα κύτταρα φορτίζονται και αποφορτίζονται. Γενικά, κάθε ηλεκτρολύτης είναι σχεδιασμένος για εφαρμογή σε μπαταρία και διάφοροι τύποι ηλεκτρολυτών έχουν χρησιμοποιηθεί σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Για την επίτευξη ενός κελιού είναι απαραίτητο να βελτιωθούν τα υλικά των ηλεκτροδίων.

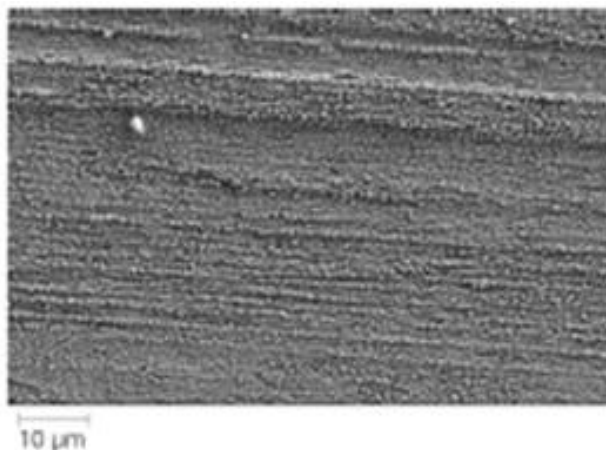
Οι ηλεκτρολύτες που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στο εμπόριο, είναι οι υγροί οργανικοί ηλεκτρολύτες. Αποτελούνται από διάλυμα άλατος λιθίου σε οργανικούς διαλύτες, τυπικά ανθρακικά, τα οποία έχουν δυναμικό οξειδωσης σε Ca 4,7 V.

Έχουν προταθεί ηλεκτρολύτες στην θέση των οργανικών με βάση το ανθρακικό άλας τα οποία δεν αναφλέγονται, έχουν καλή θερμική σταθερότητα και μεγάλο δυναμικό οξειδωσης. (17).

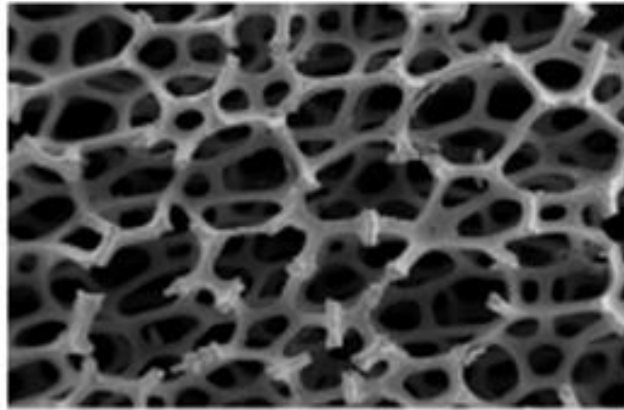
2.21. Οι συλλέκτες του ρεύματος.

Στους συλλέκτες ρεύματος, επικαλύπτονται ή εφαρμόζονται τα υλικά που αποτελούν τα ηλεκτρόδια. Για το θετικό ηλεκτρόδιο τα κύτταρα αποτελούνται από ένα φύλλο αλουμινίου, ενώ χρησιμοποιείται χαλκός για το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Είναι αποδεδειγμένο ότι το αλουμίνιο Al είναι σταθερό χημικά σε μεγαλύτερες

τάσεις και σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται αρκετά μεταξύ 3 V και 5 V. Ωστόσο, για τις χαμηλότερες τάσεις, ο χαλκός Cu είναι προτιμότερο υλικό, είναι ηλεκτροχημικά σταθερό στην περιοχή κάτω από 3 V. Οι λεπτόκοκκοι ρεύματος έχουν πολλές ευεργετικές ιδιότητες όπως η ευκολία παρασκευής και η επίστρωση καθώς και μια ορισμένη ευκαμψία του συστήματος ηλεκτροδίου-φύλλου. Η επαφή στον συλλέκτη ρεύματος ελαττώνεται αρκετές φορές όταν η φόρτιση και η εκφόρτιση επαναλαμβάνεται πολλές φορές, ενώ κατά την διάρκεια των κύκλων γίνονται προσαρμογές και διαμορφώσεις στην δομή του ενεργού υλικού. Πρόσφατα έχει αναφερθεί η χρήση ενός τρισδιάστατου μικρού-πορώδη συλλέκτη ρεύματος για την βελτίωση της απόδοσης ισχύος των ηλεκτροδίων. Αυτού του είδους οι συλλέκτες ρεύματος προσφέρουν μεγάλο πορώδες, συγκεκριμένη επιφάνεια και ομοιόμορφη επιφάνεια με ενισχυμένη μηχανική αντοχή. Η χρήση αφρών Cu (σχ.2.22α.) και Ni (σχ.2.22β) έχουν χαρακτηριστεί ως συλλέκτες ρεύματος που παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση εκφόρτισης, υψηλή απόδοση λόγω της μεγάλης επιφάνειας του, της αυξημένης ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της ρύθμισης της θερμοκρασίας με αρκετή αύξηση του όγκου για ορισμένα υλικά ανόδου. (17). Στο (σχ.2.23) υπάρχουν τέσσερα είδη μπαταριών ιόντων λιθίου διαφορετικών σχημάτων, όπου το καθένα από αυτά έχει διαφορετική εφαρμογή. Διακρίνετε το υλικό της ανόδου, το υλικό της καθόδου και οι ηλεκτρολύτες.

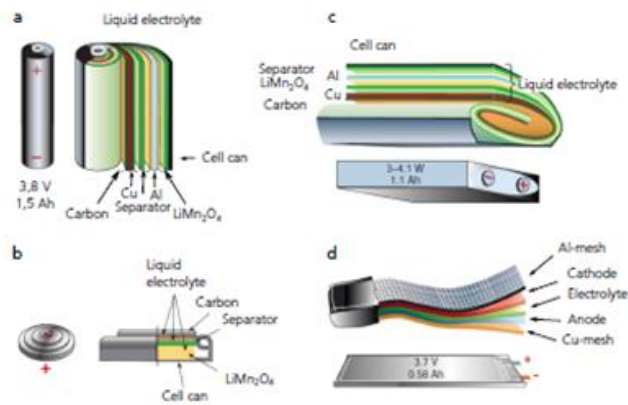


Σχ.2.22 Εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης διαφόρων συλλεκτών ρεύματος (17).
α) επιφάνειας ενός φύλλου χαλκού, με επικάλυψη διακλαδώσεων για βελτίωση της πρόσφυσης ηλεκτροδίων.



100 μm

Σχ.2.22. β) συλλέκτης ρεύματος τύπου αφρού νικελίου (17)



Σχ.2.23 Διαφορετικά σχήματα της γεωμετρίας των μπαταριών με τα υλικά που χρησιμοποιούνται. α) σχήμα κυλινδρικό β) σχήμα κέρμα c) σχήμα πρισματικό d) ορθογώνιο σχήμα (17).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών

3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μεθοδολογία και η ανάλυση των πειραματικών τεχνικών για τον χαρακτηρισμό των υλικών που εξετάζονται και των συσκευών που χρησιμοποιούνται. Γίνεται αναφορά για την μέθοδο εφαρμογής των τριών ηλεκτροδίων γιατί είναι μια βασική διαμόρφωση σε αρκετά από τα πειράματα που είναι ηλεκτροχημικά και αναφέρονται τεχνικές που χρησιμοποιούνται (LSV βολταμετρία γραμμικής σάρωσης), (CV κυκλική βολταμετρία), (EIS φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης) χρονοαμπερομετρία και (RDE περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου). Επίσης γίνεται αναφορά στην ανάλυση των τεχνικών στη φυσικοχημεία, την φυσική σύνθεση, την χημική σύνθεση στην επιφάνεια σε ένα υλικό. Οι βασικότεροι μέθοδοι και τεχνικές που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την περίπτωση είναι (SEM μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης), (TEM φασματοσκοπία ηλεκτρονίων μετάδοσης), (RS φασματοσκοπία Raman) (17) (9).

3.1.1. Ηλεκτροχημικές τεχνικές

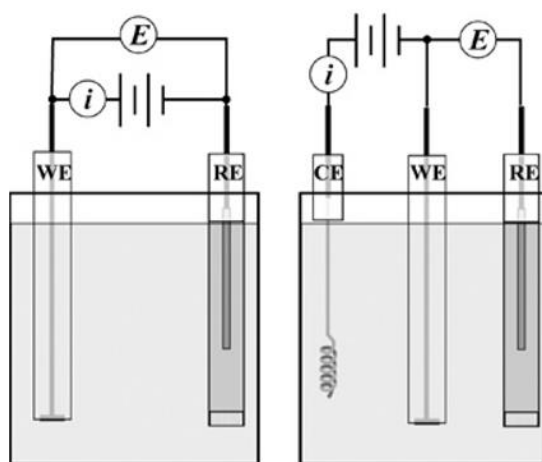
Η ανάλυση της μεταφοράς ιόντων και της μεταφοράς ηλεκτρονίων των ηλεκτροχημικών συσκευών, γίνεται με την ηλεκτροχημική ανάλυση. Η έρευνα σε αυτόν τον τομέα, βοηθάει στην κατανόηση των αρχών της ηλεκτροχημείας και στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων (13).

3.1.2. Η συμβατική κυψέλη των τριών ηλεκτροδίων

Η βολταμετρία αποτελεί τη συνηθέστερη τεχνική του ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού. Γίνεται ανάλυση των πειραμάτων και μελέτη στην απόκριση όταν εφαρμόζεται ένα δυναμικό, τάση. Στα ηλεκτρόδια συνδέεται ένα ποτενσιόμετρο και εφαρμόζεται τάση, ηλεκτρικό δυναμικό για να μεταφερθούν ηλεκτρόνια προς τον ηλεκτρολύτη, από το ηλεκτρόδιο εργασίας. Είναι απαραίτητο να συνδεθεί ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο ώστε να είναι το δυναμικό σταθερό, οπότε το ηλεκτρόδιο ανίχνευσης να καταγράφει τις πληροφορίες, με την ολοκλήρωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Η ρύθμιση των τριών ηλεκτροδίων είναι απαραίτητα για να είναι το ηλεκτρικό δυναμικό σταθερό, στην περίπτωση που το ρεύμα περνάει από μέσα από το δεύτερο ηλεκτρόδιο. Η διάταξη των τριών ηλεκτροδίων είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη. Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων, αποτελείται από το ηλεκτρόδιο της ανόδου που είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο της καθόδου. Τα τρία ηλεκτρόδια βρίσκονται μέσα στον υγρό ηλεκτρολύτη.

Η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού, γίνεται ανάμεσα στον αισθητήρα της συσκευής και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η διέλευση του ρεύματος γίνεται ανάμεσα στον αισθητήρα και τον μετρητή του ηλεκτροδίου. Για να υπάρχει σταθερό δυναμικό αναφοράς, στο ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν πρέπει να υπάρχει ρεύμα. Αυτό επιτυγχάνεται βάζοντας στην είσοδο του ποτενσιόμετρου μεγάλη αντίσταση. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι τοποθετημένο πολύ κοντά στο ηλεκτρόδιο ανίχνευσης, οπότε η επίδραση της ωμικής αντίστασης είναι αμελητέα και μειώνεται η αντίσταση στο διάλυμα. Η ολική μεταφορά του ηλεκτρολύτη δεν πρέπει να εμποδίζεται από το άκρο του ηλεκτροδίου της αναφοράς(σχ.3.1) (13).



Σχήμα 3.1.: Οι ρυθμίσεις των τριών και των δυο ηλεκτροδίων, το σύμβολο WE αναφέρετε στο ηλεκτρόδιο εργασίας, το σύμβολο CE αναφέρετε στο αντίθετο ηλεκτρόδιο και το RE αποτελεί το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

3.1.3. Κυκλική βολταμετρία (CV)

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια μέθοδος απλή, όπου πολλές φορές χρησιμοποιείται σε ηλεκτροχημικές μελέτες. Όταν εφαρμόζεται αυτή η μέθοδος, οι αναλύσεις δίνουν αποτελέσματα σχετικά με την κινητική (τον ρυθμό αντίδρασης), τη συγκέντρωση του μείγματος, τις σταθερές και τα δυναμικά ισορροπίας και

παρέχουν πληροφορίες για τις ηλεκτροχημικές διεργασίες που δέχονται επίδραση από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Το χρονικό διάστημα που εξελίσσεται η κυκλική βολταμετρία, σαρώνεται από το δυναμικό E1 το ηλεκτρόδιο εργασίας/ανίχνευσης σε ένα δυναμικό E2 και αυτό γίνεται με σταθερό ρυθμό. Ανάλογα με τις αντιδράσεις που είναι απαραίτητο να αναλυθούν, εξαρτάται ο ρυθμός σάρωσης και το εύρος είναι συνήθως ανάμεσα από $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ έως $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Για όσο διαρκεί η κυκλική βολταμετρία, η σάρωση αρχίζει από το αρχικό δυναμικό E1 έως ότου φτάσει στο δυναμικό E2 και έπειτα αρχίζει η διαδικασία της αντίστροφης πορείας έως το δυναμικό E1. Οι μεταβολές της τάσης γίνονται στα ηλεκτρόδια ανίχνευσης-αναφοράς και τη απόκριση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια ανίχνευσης. Η τάση που εφαρμόζεται οδηγεί στο αποτέλεσμα να μετρηθεί η απόκριση του ρεύματος (A) προς το ηλεκτρόδιο λειτουργείας. Η γραφική παράσταση που αποτυπώνει την κυκλική βολταμετρία στον ένα άξονα x είναι η τάση και στον άξονα y είναι το ρεύμα, το κυκλικό βολταμογράφημα. Τα σημεία ρύθμισης επιλέγονται συγκεκριμένα, για να αποφέρουν τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (9).

Η θέση του ρεύματος όταν είναι μέγιστο, σε μια αντίδραση που αναστρέφεται, δεν μεταβάλλεται από τον ρυθμό σάρωσης. Οπότε γίνεται να υπολογιστεί η τιμή της κορυφής από την εξίσωση (3.1)

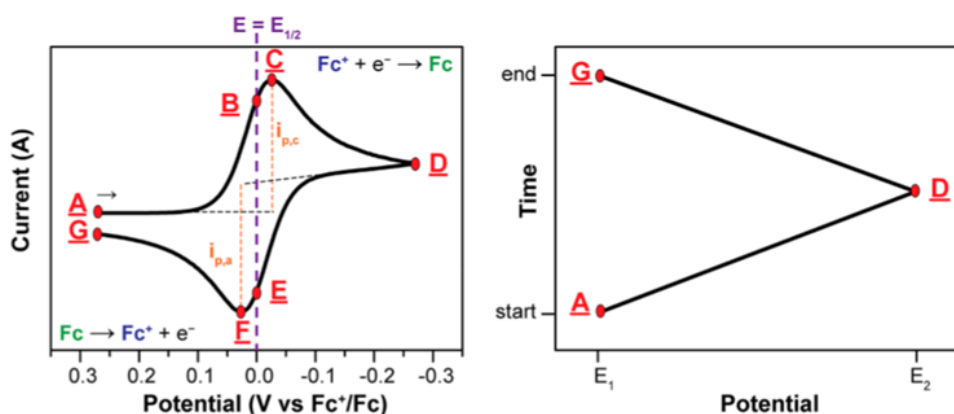
$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C_0 \quad (3.1)$$

η τιμή i_p είναι το μέγιστο ρεύμα, η τιμή του C_0 είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, η τιμή n είναι ο μεταφερόμενος αριθμός των ηλεκτρονίων εξ αιτίας της οξειδοαναγωγής, η τιμή του ν είναι ο ρυθμός σάρωσης, η τιμή του A είναι το εμβαδό της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, η τιμή του D_0 ο συντελεστής της διάχυσης. Καταγράφονται σημαντικές πληροφορίες από αυτές τις τιμές που σχετίζονται με τις ηλεκτροχημικές διεργασίες (13).

3.1.4. Βολταμετρία γραμμικής σάρωσης (LSV)

Άλλη μια μέθοδος που είναι σχεδόν ίδια με την κυκλική βολταμετρία, είναι η γραμμική βολταμετρία σάρωσης. Για την γραμμική βολταμετρία σάρωσης η ανάλυση αρχίζει από μικρές τιμές τάσης, εκεί που δεν παρατηρείται τρέχουσα απόκριση. Όσο μεγαλώνει η τάση, ξεκινάει μια τρέχουσα απόκριση έως την κορυφή και από εκείνο το σημείο αρχίζει και μειώνεται, με τον ίδιο τρόπο όπως στην κυκλική βολταμετρία. Η σάρωση LSV για να σχεδιαστεί η απόκριση του

ρεύματος γίνεται προς την τάση που εφαρμόζεται. Η συγκέντρωση της ροής γύρω από το ηλεκτρόδιο, είναι αργή εάν συγκριθεί με τον ρυθμό της αντίδρασης και σε αυτό το σημείο αρχίζει η μείωση του ρεύματος. Η διαδικασία έχει ολοκληρωθεί όταν φτάσει η τιμή το E_2 . Ο ρυθμός σάρωσης, η αντιδραστικότητα των συστατικών και ο ρυθμός αντίδρασης είναι οι παράμετροι που διαμορφώνουν τα χαρακτηριστικά του βολταμογράμματος. Η βολταμετρία γραμμικής σάρωσης είναι χρήσιμη για τη μέτρηση της συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα και για την εύρεση άγνωστων ειδών ή στοιχείων (σχ.3.2) (13).



Σχήμα 3.2. (αριστερά) Είναι το κυκλικό βολταμογράφημα της αντίδρασης αναστροφής από το σημείο Fc⁺ σε σημείο Fc, όταν ο ρυθμός της σάρωσης είναι $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ και στην (δεξιά) πλευρά είναι τα πιθανά βήματα που εκφράζονται με τον χρόνο στο πείραμα της κυκλικής βολταμετρίας.

3.1.5 Χρονοαμπερομετρία

Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση της χρονοαμπερομετρίας πρέπει να εφαρμοστεί τάση βήματος στο ηλεκτρόδιο εργασίας, για να προσδιοριστεί η τρέχουσα απόκριση. Η χρονοαμπερομετρία χρησιμοποιείται σε βασικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Για όσο γίνεται η χρονοαμπερομετρία γίνονται μετρήσεις, σε χρόνο t_0 , ενώ τροφοδοτείται με τάση (E_a) ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, οπότε το (O οξυγόνο) περιμετρικά του ηλεκτροδίου μειώνεται σε μικρό χρονικό διάστημα σε R. Επειδή υπάρχει υψηλή τάση όταν φτάνει το (O οξυγόνο) από την διάχυση, μειώνεται αμέσως το ηλεκτρόδιο και έτσι το (O οξυγόνο) κοντά στο ηλεκτρόδιο θα υποστεί μια πολύ μεγάλη μείωση. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, το φορτίο που μεταφέρετε (Q) μπορεί να υπολογιστεί με το νόμο του Faraday,

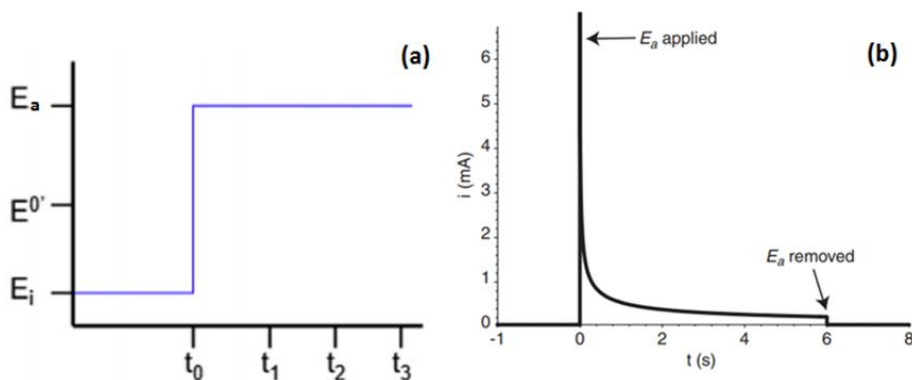
$$Q = n \cdot F \cdot N \cdot A. \quad (3.2)$$

Στην εξίσωση (3.2) χρησιμοποιώντας τον πρώτο νόμο για την διάχυση του Fick, η εξίσωση ακολουθεί ως αποτέλεσμα την εξίσωση υπολογισμού για το φαινομενικό

ρεύμα. Η εξίσωση Cottrell, είναι η εξίσωση (3.3) και είναι μια σημαντική εξίσωση γιατί υπολογίζει την τρέχουσα απόκριση, της αντίδρασης αναγωγής η οποία είναι αντιστρεπτή, μετά από το πιθανό βήμα για οποιαδήποτε στιγμή.

$$I_f(t) = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot C_0 \cdot \sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (3.3)$$

όπου F η σταθερά του Faraday, n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση, το A είναι το εμβαδόν του ηλεκτροδίου, το C₀ είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων στοιχείων και το t είναι το χρονικό μέγεθος μετά το πιθανό βήμα. Για t₀=0, όπου υπάρχει πιθανό βήμα, στην εξίσωση (3.3) η απόκριση του ρεύματος είναι άπειρη. Το φαινόμενο ρεύμα σε πραγματικά συστήματα διαμορφώνεται από την παροχή ρεύματος και την μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ηλεκτρονικό εξοπλισμό. (σχ.3.3) (9). (2)



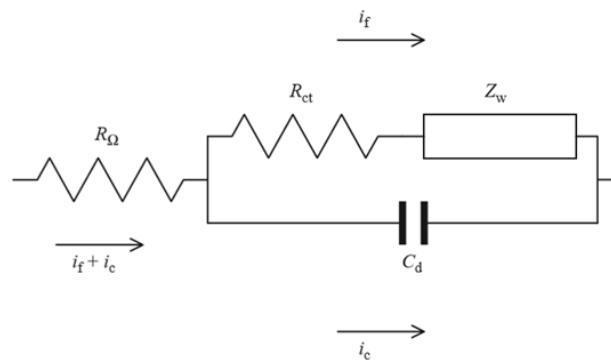
Σχήμα 3.3.: (α) Το πιθανό βήμα από το E_i έως το σημείο E_a σε χρόνο t₀ (β) μια ιδανική χρονοαμπερομετρική απόκριση ρεύματος στο βήμα E_a.

3.1.6. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS)

Η τάση ενός κυκλώματος που αντιστέκεται στην κίνηση που κάνουν τα ηλεκτρόνια μέσα σε αυτό, ονομάζεται ηλεκτρική αντίσταση. Η ηλεκτρική αντίσταση μετριέται με τον νόμο του Ohm $R=E/I$, αλλά αυτός ο τύπος ισχύει για περιπτώσεις όπου η αντίσταση είναι ιδανική. Μια τέλεια αντίσταση είναι απλή στις ιδιότητες. Ο νόμος του Ohm έχει πολύ καλή εφαρμογή σε όλες τις περιπτώσεις ρεύματος και τάσης. Έπειτα δεν είναι απαραίτητο να γίνει υπολογισμός της συχνότητας, ενώ το ρεύμα και η τάση AC όταν διαπερνά την αντίσταση βρίσκονται σε φάση.

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης βασίζεται στο ότι μπορεί να αποτυπωθεί η κάθε ηλεκτροχημική διαδικασία, ως η λειτουργία ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος.

Για να εφαρμοστεί η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης, εφαρμόζεται μια μικρή συνεχής τάση και έπειτα γίνεται μέτρηση της απόκρισης της αντίστασης. Η φασματοσκοπία της ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης, είναι μια διαδομένη τεχνική ανάλυσης. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται περισυλλογή των δεδομένων που έχουν σχέση με την κινητική των διεργασιών, τις επιφάνειες, την αντίσταση και την χωρητικότητα. Η μικρού μεγέθους εναλλασσόμενη τάση έχει αποτέλεσμα μια συμπεριφορά ψευδογραμμική. Η μέθοδος (EIS) (σχ.3.4.) έχει πολλές εφαρμογές όπως στις αντιδράσεις αναγωγής και οξείδωσης, ηλεκτρορόφησης, προσρόφησης και κινητικής των ετερογενών / ομοιογενών αντιδράσεων.



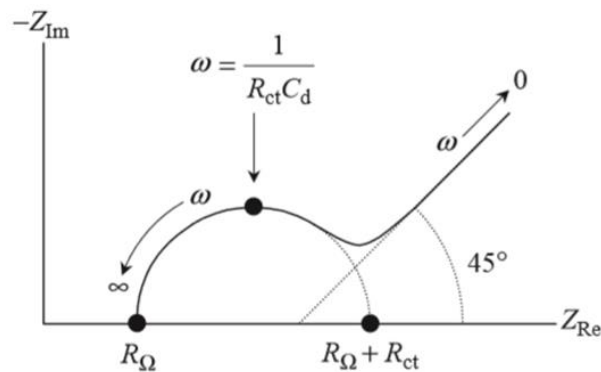
Σχ. 3.4.: Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα σε μια απλή μεταφορά των ηλεκτρονίων.

Ακόμα προσδιορίζεται η αντίσταση του διαλύματος, ποιες είναι οι εφαρμογές σε συσκευές ηλεκτροχημικές όπως μπαταρίες, κυψέλες καυσίμου, σε ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις και σε αναλύσεις διάβρωσης. Τα αποτελέσματα από τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης αναλύονται σε πολύπλοκα πεδία, όπως τα πεδία Bode ή Nyquist. Τα πεδία Nyquist είναι πιο γνωστά στις μελέτες της ηλεκτροχημείας, δίνουν πιο ακριβή απαντήσεις στα στοιχεία της κυψέλης και προσαρμόζονται καλύτερα στα ηλεκτρικά μοντέλα (13). Μπορεί να αποτυπωθεί σαν αριθμός σύνθετος, η σύνθετη αντίσταση,

$$Z_{cell} = Z_{Re} + i \cdot Z_{Im} \quad (3.4)$$

Τα μεγέθη Z_{Re} και Z_{Im} της εξίσωσης (3.4) αποτελούν συνάρτηση των αντιστάσεων R_{Ω} , R_{ct} , C_d και ω . Στον άξονα x είναι το πραγματικό μέρος και στον άξονα y είναι το φανταστικό μέρος, το διάγραμμα που είναι αποτέλεσμα, είναι η γραφική παράσταση Nyquist,. Στο διάγραμμα Nyquist, το κάθε σημείο δίνει την αντίσταση

σε μια συχνότητα συγκεκριμένη και ο άξονας y αντιστρέφεται. (σχ.3.5.) Το διάγραμμα αρχίζει από το μηδέν από την δεξιά πλευρά και μεγαλώνει όσο κατευθύνεται αριστερά, δίνει την συχνότητα.



Σχήμα 3.5.: Τα βασικά δεδομένα από το διάγραμμα Nyquist.

Από την ανάγνωση του διαγράμματος του Nyquist, η γραφική παράσταση έχει χαρακτηριστικά και δεδομένα που σχετίζονται με την αντίσταση λύσης, την χωρητικότητα διπλού στρώματος και την αντίσταση της μεταφοράς του φορτίου. Η ανάλυση και η ανάγνωση των δεδομένων είναι ο πραγματικός άξονας δείχνει την αναχαιτίση στην τιμή για την αντίσταση λύσης (R_{Ω}). Το πεδίο των υψηλών συχνοτήτων (αριστερά) και στην αναχαιτίση στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων (δεξιά) δίνει την τιμή που είναι το άθροισμα για την αντίσταση λύσης, για την αντίσταση της μεταφοράς του φορτίου ($R_{\Omega} + R_{ct}$). Τα δεδομένα για την χωρητικότητα του διπλού στρώματος (C_d) αποτυπώνονται επάνω στην κορυφή του κύκλου (13).

3.1.7 Περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου (RDE)

Στην καταγραφή των δεδομένων από ένα πείραμα βολταμετρίας ενδέχεται να διαταράσσεται η τρέχουσα απόκριση εξ αιτίας της μαζικής κίνησης του διαλύματος. Για να είναι όσο γίνεται ποιο ακριβείς οι μετρήσεις είναι απαραίτητο να καταγραφούν ως δεδομένα και οι διαταραχές εξ αιτίας της μεταφοράς. Η συγκεκριμένη κατάσταση αντιμετωπίζεται με δύο τρόπους, ή πρέπει το πείραμα να πραγματοποιείται σε διάλυμα που δεν ανακατεύεται και δεν έχει προσκρούσεις από την μεταφορά, ή θα υπάρχει ένας καθορισμένος καλά και ελεγχόμενος τρόπος ανάδευσης του διαλύματος. Παρατηρείται συναγωγή όταν το πείραμα έχει μεγάλη χρονική διάρκεια, εξ αιτίας θερμικών διαφορών ή διακριτικών δονήσεων. Είναι μια καλύτερη προσέγγιση στα αποτελέσματα του πειράματος όταν γίνετε σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και έχει καθοριστεί πολύ καλά η αναγκαστική μεταφορά. Η ποιο διαδομένη υδροδυναμική μέθοδος είναι το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου. Η μέθοδος αυτή γίνεται με ένα ενσωματωμένο

ηλεκτρόδιο δίσκου σε μονωτή το οποίο περιστρέφεται με σταθερό ρυθμό, αναδύοντας έτσι τον υγρό ηλεκτρολύτη που υπάρχει γύρω του (22). Τα δεδομένα που καταγράφονται για την κινητική της αντίδρασης επάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, προέρχονται όταν υπάρχουν συνθήκες στρωτής ροής σε μια κατάσταση σταθερή. Το υλικό του διαλύματος παρασύρεται από το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου προς τη επιφάνεια. Όταν αποκατασταθούν συνθήκες σταθερής κατάστασης κοντά στο ηλεκτρόδιο το διάλυμα θεωρείται ακίνητο, γιατί έχει την ίδια γωνιακή ταχύτητα με αυτή που έχει το ηλεκτρόδιο. Το διάλυμα που βρίσκεται πιο μακριά από το ηλεκτρόδιο αναδύεται. Η μεταφορά του υλικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου γίνεται με έννοιες διάχυσης και μεταφοράς. Η κίνηση γίνεται υπό την επίδραση της διάχυσης, όσο το υλικό είναι μέσα στην στάσιμη περιοχή και η μεταφορά έχει ελάχιστη επίδραση. Για να πάει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου το μόριο, είναι απαραίτητο να περάσει μέσα από ένα πολύ λεπτό στρώμα διάχυσης. Ο υπολογισμός του στρώματος γίνεται με το εξής τρόπο,

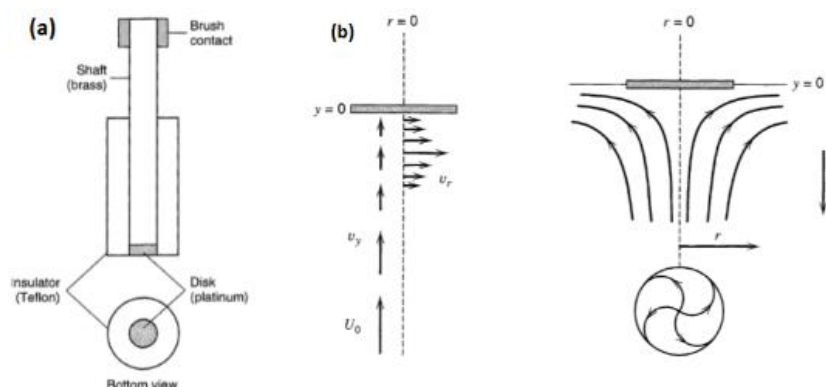
$$\delta_d = 1,61 \cdot D_F^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (3.5)$$

όπου ν είναι το ιξώδες από τον υγρό ηλεκτρολύτη, το D_F είναι ο συντελεστής διάχυσης, το ω είναι η γωνιακή ταχύτητα του ηλεκτροδίου δίσκου. Όταν αυξάνεται η γωνιακή ταχύτητα το πάχος του στρώματος διάχυσης μειώνεται, επειδή το μέγεθος του είναι αντιστρόφως ανάλογο με την γωνιακή ταχύτητα. Στα πειράματα για να υπάρχει μια σταθερή ροή και στρωτή στο διάλυμα, πρέπει η γωνιακή ταχύτητα να είναι χαμηλή. Η γωνιακή ταχύτητα είναι μεταξύ από 100 rpm έως 1000 rpm. Στην τεχνική γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης, εφαρμόζεται η μελέτη Levich. Εφαρμόζεται αρχικά ένα μικρό δυναμικό επάνω στο ηλεκτρόδιο χωρίς να δημιουργεί αντιδράσεις ηλεκτροχημικές, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Καθώς αυξάνεται το δυναμικό όταν γίνει υψηλό και υπάρχουν συνθήκες σταθερές, το αντιδραστήριο που συγκεντρώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ελαττώνεται. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αντιδραστήριο, ο ρυθμός που έχει η αντίδραση εξαρτάται από αυτόν που έχει η διάχυση του αντιδρώντος στη στοιβάδα διάχυσης. Ο ρυθμός απόδοσης της διάχυσης μειώνει την τρέχουσα απόκριση και ο υπολογισμός γίνεται από τον τύπο του Levich,

$$i_L = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot A \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C \quad (3.6)$$

Το ρεύμα περιορισμού είναι το i_L , F είναι η σταθερά του Faraday, το n είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων, το C η συγκέντρωση του αντιδρώντος.

Το πείραμα Levich, πραγματοποιείται σε διαφορετικές γωνιακές ταχύτητες και έτσι καταγράφονται διαφορετικά βολταμογραφήματα. Από την γωνιακή ταχύτητα η τετραγωνική της ρίζα αποτυπώνει τις τρέχουσες αποκρίσεις στις μετρήσεις που γίνονται στη διάρκεια του πειράματος.(σχ.3.6) (22).



Σχήμα 3.6.: (α) Το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου, (β) αναπαράσταση κοντά στο RDE της ταχύτητας του ρευστού, όταν ευθυγραμμίζεται η μεταφερόμενη μάζα γύρω από το RDE.

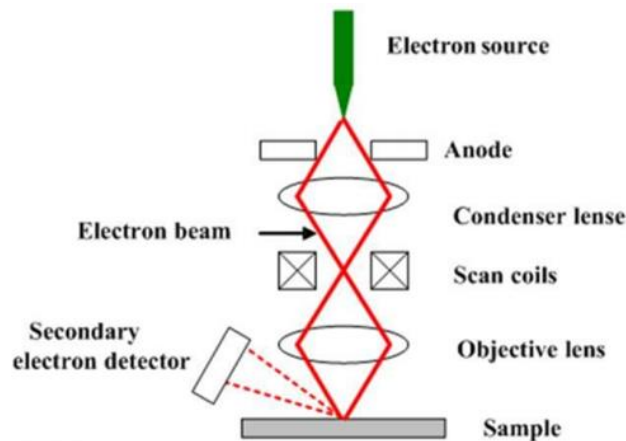
3.2 Φυσικοχημικές τεχνικές

Οι φυσικοχημικές τεχνικές δίνουν τη δυνατότητα να γίνουν αντιληπτές διάφορες διεργασίες που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας. Για την αντίληψη των φαινομένων και για να αποφευχθούν προβλήματα, είναι απαραίτητο να γίνει αντιληπτή η χημική και η φυσική σύνθεση στην επιφάνεια του υλικού. Στη επιφάνεια γίνεται η αλληλεπίδραση με το εξωτερικό περιβάλλον. Οι τεχνικές που είναι φυσικοχημικές, αποτελούν μη καταστροφικές μεθόδους, αλλά προσφέρουν κατάλληλες πληροφορίες (23).

3.2.1 Μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM)

Η μέθοδος σάρωσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι μια γνωστή και απλή τεχνική και προσδιορίζει την μορφολογία και την χημική σύνθεση της μικροδομής των υλικών. Μια δέσμη ηλεκτρονίων χτυπά εστιασμένα στο δείγμα που εξετάζεται και παρουσιάζει την εικόνα στην επιφάνεια του υλικού. Τα σήματα που λαμβάνονται από τις αλληλεπιδράσεις αποκομίζουν πληροφορίες από την επιφανειακή σύνθεση και τη δομή. Η αρχή της λειτουργίας είναι απλή. Από μια πηγή ηλεκτρονίων παράγονται τα ηλεκτρόνια και επιταχύνονται από μια θετικά φορτισμένη άνοδο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητικούς φακούς (αντικειμενικοί φακοί και συμπυκνωτής) που επικεντρώνονται στο δείγμα.

Είναι αναγκαίο το σύστημα να βρίσκεται σε συνθήκες κενού, να μην δέχεται δονήσεις, μόλυνση, θορύβους και άλλα άτομα. Οι διαταραχές έξω από το σύστημα, επηρεάζουν μέσα σε αυτό τη δέσμη ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα η εικόνα να υποβαθμίζεται ποιοτικά. Αφού γίνει η πρόσκρουση, γίνεται παραγωγή πολλών φωτονίων και ηλεκτρονίων. Οι SEM εικόνες γίνονται μόνο για (backscatter) (σχ.3.7) ηλεκτρόνια που σχηματίζουν γωνία 180^0 και είναι δευτερεύοντα. (22).



Σχήμα 3.7.: Το διάγραμμα και τα βασικά στοιχεία του SEM

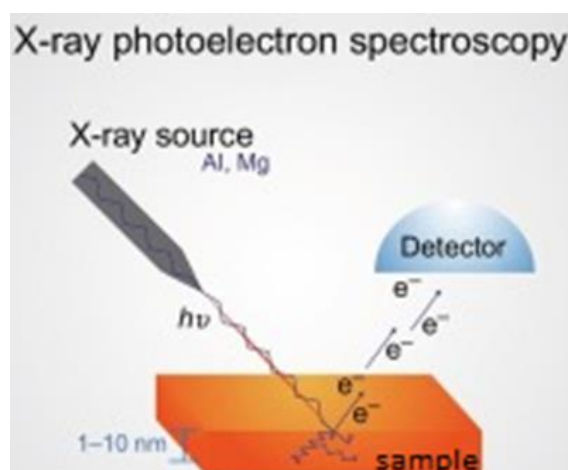
3.2.2 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων μετάδοσης (TEM)

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων μετάδοσης (TEM), είναι περίπου ίδια με την (SEM). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης, είναι σχεδόν ίδιο με αυτό του μικροσκοπίου της ηλεκτρονικής σάρωσης. Τα τρία βασικά μέρη που αποτελούν το μικροσκόπιο είναι, το σύστημα παραγωγής εικόνας, το σύστημα εγγραφής εικόνας και ο εκτοξευτής ηλεκτρονίων. Παράγεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από τον εκτοξευτή ηλεκτρονίων, έπειτα με τους φακούς συμπυκνωτή, πέφτει επάνω στο δείγμα η δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια επαναπροσδιορίζονται από το σύστημα παραγωγής της εικόνας και περνούν από το δείγμα πάλι για να αποδώσουν καλύτερη εικόνα πιο υψηλής ανάλυσης και ποιότητας. Η εικόνα διαμορφώνεται για να γίνεται διακριτή από τον άνθρωπο, από το σύστημα εγγραφής εικόνας. Η δέσμη των ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας, (κάποια KeV ίσως και MeV) για όσο λειτουργεί το TEM εκπέμπονται διαπερνώντας το δείγμα. Το μέγεθος του δείγματος που εξετάζεται είναι τις περισσότερες φορές ένα λεπτό στρώμα, με πάχος πιο μικρό από 100 nm. Η δέσμη που προσπίπτει στο δείγμα το διαπερνάει, με αποτέλεσμα να διαμορφώνεται μια εικόνα δυο διαστάσεων πάντα σε σχέση με τις αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν ανάμεσα στο υλικό από το δείγμα και τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν. Η οθόνη φθορισμού είναι συνήθως η συσκευή για

την εγγραφή της εικόνας. Οι μέθοδοι SEM και TEM παρά το γεγονός ότι μοιάζουν παρουσιάζουν μεταξύ τους σημαντικές διαφορές. Η εικόνα του SEM έχει προέλευση από ηλεκτρόνια που είναι διάσπαρτα, ενώ η εικόνα που προέρχεται από το TEM τα ηλεκτρόνια διαπερνούν το δείγμα. Το σύστημα SEM χρησιμοποιείται για την ανάλυση της επιφάνειας, ενώ το σύστημα TEM αποκομίζει πληροφορίες που έχουν σχέση με την εσωτερική δομή του υλικού. Το TEM αποδίδει εικόνες δυο διαστάσεων, ενώ το SEM αποδίδει εικόνες σε τρεις διαστάσεις. Έχουν μεγαλύτερη ανάλυση οι εικόνες από το TEM, σε σχέση με τις εικόνες από το SEM (23) (22).

3.2.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες X έχει εφαρμογές που επιτρέπουν τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης στην επιφάνεια του δείγματος. Η ανάλυση με την μέθοδο (XPS φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων) είναι μια τεχνική ανάλυσης του δείγματος με τη χρήση του φωτοηλεκτρικού αποτελέσματος. Το XPS παράγει ηλεκτρόνια ακτίνων X με την ακτινοβολία να προσπίπτει στο υλικό και ανήκει στην ομάδα των φασματοσκοπιών φωτοεκπομπής. Ο υπολογισμός των ιδιοτήτων του υλικού γίνεται με την μέτρηση της κινητικής ενέργειας, και την ποσότητα των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια. Οι κατάλληλες συνθήκες για σωστές μετρήσεις από το XPS είναι οι συνθήκες κενού (σχ.3.8).



Σχήμα 3.8.: Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X

Το XPS έχει γίνει γνωστό για την ιδιότητα του να καταγράφει όλα τα στοιχεία εκτός από το H_2 (υδρογόνο) και το He (Helium). Επιπλέον εξετάζει την εξωτερική επιφάνεια από το στερεό δείγμα και έχει την δυνατότητα να αποτυπώνει το χημικό περιβάλλον που είναι το στοιχείο (23) (22).

3.2.4 Φασματοσκοπία Raman (RS)

Είναι μια τεχνική σκέδασης που αποκομίζει δεδομένα από την χημική δομή του δείγματος που εξετάζεται. Από μια πηγή φωτός εκπέμπονται φωτόνια μεγάλης ενέργειας, τα οποία αλληλοεπιδρούν στην επιφάνεια του υλικού που πρόκειται να αναλυθεί. Όταν εκπέμπεται η δέσμη φωτός και προσπίπτει στο υλικό για εξέταση, το μεγαλύτερο τμήμα της δέσμης ανακλάται με το ίδιο μήκος κύματος που ξεκίνησε από την πηγή, αλλά ένα μικρό τμήμα αυτής της δέσμης αντανακλάται από το υλικό σε διαφορετικό μήκος κύματος. Η διαφορά αυτή του μήκους κύματος στην ενέργεια των φωτονίων, έχει σχέση με την χημική σύνθεση της επιφάνειας του υλικού, και μεταφέρει τα δεδομένα που χρειάζονται να καταγραφούν (23) (22).

3.2.5 Περίθλαση με ακτίνες X

Για να εξεταστεί βασικά η κρυσταλλικότητα και πόσο είναι καθαρή η φάση από τα υλικά των ηλεκτροδίων, χρησιμοποιείτε η μέθοδος της περίθλασης με ακτίνες X. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων από ένα κρύσταλλο αντιδρούν και αλληλοεπιδρούν όταν εκτεθούν σε κύματα των ακτινών X, με τελικό συμπέρασμα το πρότυπο περίθλασης. Το αποτύπωμα της ουσίας που προέρχεται από το διάγραμμα περίθλασης του κρυστάλλου, δίνει πληροφορίες για τις θέσεις αλλά επίσης και για τις εντάσεις μετά την διεργασία της διάθλασης, ανάλυση όπου καταγράφονται γρήγορα τα αποτελέσματα. Η ανάλυση των θέσεων των αποτελεσμάτων της περίθλασης οδηγεί αμέσως σε γνώση του μεγέθους, του σχήματος και του προσανατολισμού των δομικών στοιχείων των υλικών.

$$n\lambda = 2d \sin\theta : (\text{νόμος Bragg}) \quad (3.7)$$

Η γωνία θ (ημίτονο \sin) είναι η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης των ακτινών X, το d είναι η ίση απόσταση ανάμεσα σε δυο διαδοχικών δικτυωτών επιπέδων της σειράς, λ είναι το μήκος κύματος που έχει υποστεί περίθλαση ακτινών X και το n είναι ο ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές από 1, 2, 3, κλπ. (25)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου LiO_2 . Ο σημαντικός και σπουδαίος ρόλος τους, η λύση του προβλήματος στην αποθήκευση ενέργειας. Li-air battery.

Οι μπαταρίες Li-air αν συγκριθούν με αυτές των ιόντων λιθίου, είναι μια νεότερη επινόηση με αρκετά θέματα που πρέπει να βελτιωθούν για την σωστή λειτουργία τους. Οι ηλεκτρολύτες της Li-air έχουν διακυμάνσεις στην κινητικότητα των μορίων, τόσο κατά την φόρτιση της μπαταρίας όσο και κατά την εκφόρτίσή της, στην άνοδό της και στην κάθοδό της. Στην ηλεκτροχημική ενεργητικότητα του στοιχείου, είναι δυνατόν να συμβούν χημικές αντιδράσεις χωρίς να παρατηρηθεί άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια. Ενώ υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις πως στην κάθοδο διασπώνται τα ανθρακικά άλατα και από εκεί και μετά μένουν τα στερεά προϊόντα όπως Li_2CO_3 , έχει αποσαφηνιστεί ακόμα αν τα αναγόμενα O_2 έχουν άμεση σχέση με τον μηχανισμό διάσπασης.

Σε ότι αφορά τους ηλεκτρολύτες, έχει ανακαλυφθεί ότι, έχουν αυξημένη σταθερότητα σε προϊόντα που διασπώνται. Σε διάφορες περιπτώσεις που προκύπτουν από διάφορους μηχανισμούς διάσπασης, οι αιθέρες διατηρούν την ιδιότητα να είναι σταθεροί. Παρόμοια περίπτωση αποσύνθεσης παρατηρείται και στην περίπτωση των αντιδράσεων της ανόδου, όπου παράγεται το οξυγόνο. Υπάρχουν αρκετοί τύποι ηλεκτρολυτών, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη μιας μπαταρίας Li-air και η επιλογή του ηλεκτρολύτη είναι μια πολύπλοκη διαδικασία. (24)

Τέσσερις τύποι ηλεκτρολυτών που παρουσιάζουν ερευνητικό ενδιαφέρον:

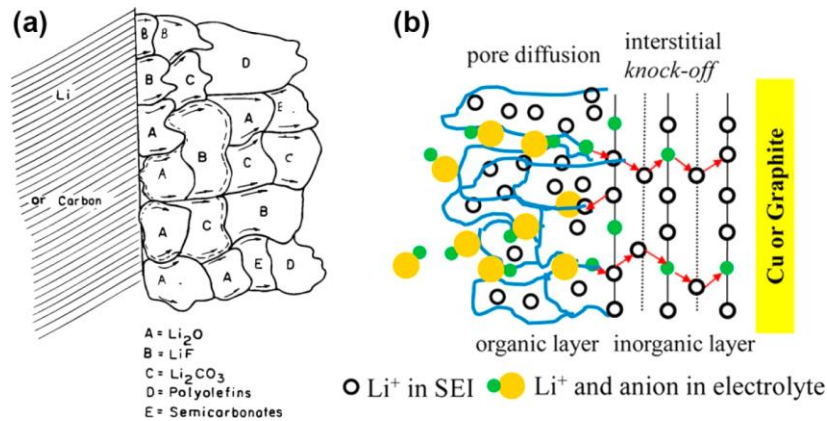
1. υδατικοί ηλεκτρολύτες,
2. μικτοί υδατικοί/απρωτικοί ηλεκτρολύτες,
3. στερεοί ηλεκτρολύτες και
4. πλήρως απρωτικός (μη υδατικός) υγρός ηλεκτρολύτης.

Οι απρωτικοί ηλεκτρολύτες έχουν το πλεονέκτημα της μεγάλης ηλεκτροχημικής δράσης συγκριτικά με τους ηλεκτρολύτες των υδατικών ηλεκτρολυτών. Ένας στερεός διαλύτης που προέρχεται από υγρό (μοριακό ή ιοντικό υγρό) θα είναι σε θέση να διαλύσει όλες τις διαλυτές ουσίες (προϊόντα απόρριψης, άλατα λιθίου) που είχαν ξαναχρησιμοποιηθεί.

4.2. Το στοιχείο Li-O₂ σε απρωτικούς ηλεκτρικούς ηλεκτρολύτες

Η απρωτική μπαταρία Li-air αποτελείται από μία μεταλλική άνοδο Li, με έναν ηλεκτρολύτη διαλυμένου άλατος Li σε ένα απρωτικό διαλύτη πορώδη που έχει O₂. Περιέχει σωματίδια άνθρακα και δεσμεύεται από ένα συνδετικό και σε ορισμένες περιπτώσεις προστίθεται μεταλλικός καταλύτης. Για να χαρακτηριστεί μια μπαταρία Li-O₂, ως ηλεκτροχημικό ζεύγος, απαραίτητη προϋπόθεση είναι να μην επιδρούν παρασιτικές ενέργειες. Σε αυτήν την περίπτωση, η πιθανή ειδική ενέργεια που θεωρητικά μπορεί να παραδοθεί από μια κυψέλη Li-air προέρχεται από τα «ενεργά υλικά» που συμμετέχουν σε ένα πλήρη ηλεκτροχημικό κύκλο (δηλαδή, Li, O₂ σε κατάσταση φόρτισης και Li₂ O₂, το Li₂O σε κατάσταση εκφόρτισης), πιθανόν να είναι πολύ μεγαλύτερο από μια τυπική μπαταρία ιόντων λιθίου. **(σχ.4.1.)** Ένα από τα πιο σημαντικά θέματα είναι η επαναφόρτισή της, η οποία πραγματοποιείται στα όρια τριών φάσεων και τα όρια αυτά βρίσκονται μεταξύ του ηλεκτροδίου, του ηλεκτρολύτη και του ορίου του οξυγόνου (24). **(σχ.4.2).**

φάσης ηλεκτρολύτη SEI. Το φιλμ, ή στρώμα, παρατηρώντας την μορφολογία της επιφάνειας του διαπιστώνετε ότι έχει σχήμα ψηφιδωτού, κατά συνέπεια η επιφάνεια δεν είναι ομοιογενής και ομογενής. Αφού πραγματοποιηθούν πολλές αποσυνθέσεις εξ αιτίας της αναγωγής στην επιφάνεια της ανόδου που έχει φορτιστεί αρνητικά, με τα υλικά που έχουν αποθεθεί λόγω της ηλεκτροχημικής διεργασίας, έχει δημιουργηθεί ένα πολυφασικό προϊόν στην άνοδο. Το στρώμα στερεάς ενδιάμεσης φάσης ηλεκτρολύτη που έχει σχήμα ψηφιδωτού, δημιουργεί τις συνθήκες στα ιόντα λιθίου Li, να μετακινούνται άμεσα, μέσα από το στρώμα ενδιάμεσης φάσης ηλεκτρολύτη. Το πάχος του στρώματος διακρίνονται στο (σχ. 4.3.). Στο σημείο της δι επαφής με το μέταλλο του λιθίου Li και τον ηλεκτρολύτη, υπάρχουν στοιχεία σε ασθενέστερη οξειδωτική κατάσταση, το Li_2O , LiF , Li_3O , Li_2CO_3 και το LiOH που δημιουργούν το στρώμα. Στην εξωτερική του πλευρά τα στοιχεία που αποτελούν το στρώμα, είναι σε μεγαλύτερη φάση οξείδωσης, το ROLi , ROCO_2Li και το RCOO_2Li « το σύμβολο R, δείχνει την οργανική ομάδα που έχει σχέση με τον διαλύτη» και χαρακτηρίζεται οργανική στιβάδα. Άλλη μια πιθανή περίπτωση που αποτελεί αιτία της δημιουργίας της δομής του διπλού στρώματος, είναι η προσκόλληση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου οργανικά υλικά που υπάρχουν στην περιοχή του υγρού ηλεκτρολύτη και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, μετατρέπονται σε υλικά ανόργανα Li_2O ή LiF . Μερικά από τα υλικά που αντιδρούν στην περιοχή του μετάλλου του λιθίου Li και του ηλεκτρολύτη, δεν θα λάβουν μέρος στην αντίδραση άμεσα, αλλά δημιουργούν ενδιάμεσα συστατικά. Η σωστή καταγραφή των υλικών που αντιδρούν στην περιοχή και ο τρόπος σύνθεσης τους περιγράφουν τον μηχανισμό που δημιουργεί το φιλμ στερεής ενδιάμεσης φάσης του ηλεκτρολύτη. (σχ.4.3.) Τα υλικά που αποτελούν το φιλμ διαμορφώνονται από την δομή των ηλεκτρολυτών και είναι αυτά που δίνουν την μορφή των ταινιών της στερεάς ενδιάμεσης φάσης του ηλεκτρολύτη. (27)



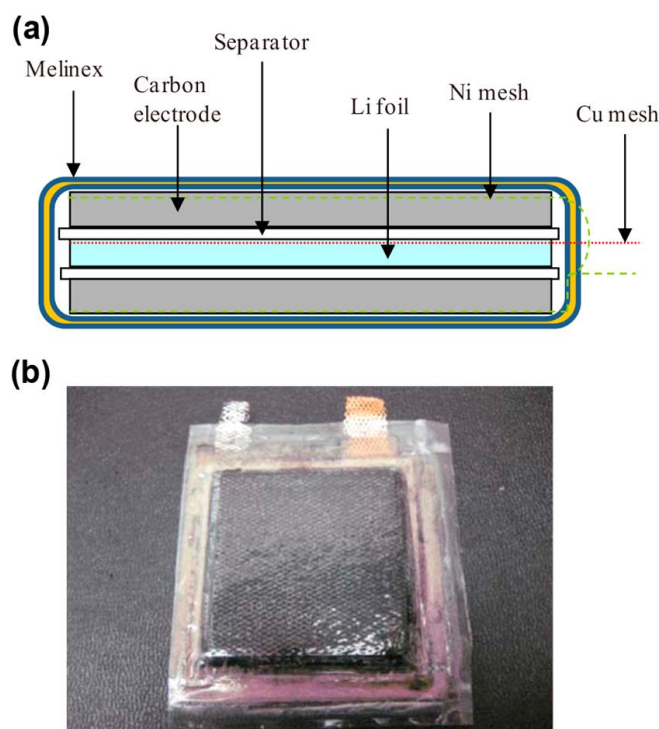
Σχ. 4.3. Εικόνα από το φιλμ της στερεής ενδιάμεσης φάσης ηλεκτρολύτη (α) η δομή του στρώματος με τη μορφή μωσαϊκού, (β) η δομή από το διπλό στρώμα σε δυο διαφορετικούς τομείς. (27)

4.4. Η ανάπτυξη της μπαταρίας Li-air, Li₂O

Οι μπαταρίες λιθίου αέρα «Li-air», ή λιθίου οξυγόνου, λόγω της μεγάλης πυκνότητας ενέργειας που παρουσιάζουν, έχουν γίνει αντικείμενο έρευνας, με απώτερο στόχο την βελτίωση της και την εφαρμογή σε μεγάλο εύρος. Η πολύ υψηλή θεωρητική πυκνότητα ενέργειας που κυμαίνεται περίπου σε 3505 Wh · kg είναι μέγεθος που ξεπερνάει αρκετά την απόδοση των μπαταριών των ιόντων λιθίου. (27) Έχουν προταθεί λύσεις για την ομαλή λειτουργία του LiO₂, για την αποφυγή δυσάρεστων καταστάσεων. Η μετατροπή του ηλεκτρολύτη όπως ο διαλύτης N, N-διμεθυλακεταμίδιο μαζί με άλας LiNO₃ χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία στερεάς ενδιάμεσης φάσης ηλεκτρολύτη, με σκοπό την προστασία του μετάλλου του λιθίου, Li. Ο ηλεκτρολύτης απέδωσε σταθερότητα για χρονικό διάστημα φόρτισης και αποφόρτισης 2 000 h ώρες, «περίπου 80 κύκλους» με τη χωρητικότητα να παραμένει σταθερή χωρίς απώλειες και την πυκνότητα ρεύματος 0,1 mA cm⁻¹. Οι μπαταρίες LiO₂ έχουν την ικανότητα και την σταθερότητα αποφόρτισης για 1 000 mAh g⁻¹ για 55 κύκλους.

Η μέθοδος της επίστρωσης στη επιφάνεια της ανόδου, αποδίδει προστασία στο μέταλλο του λιθίου Li, μια εύκολη σε εφαρμογή μέθοδο με πολύ καλά αποτελέσματα σε μπαταρίες LiO₂ όπου η άνοδος αποτελείται από μέταλλο και εκεί δημιουργείτε μεμβράνη, με αποτέλεσμα την σταθερή κυκλικότητα για περισσότερους από 100 φορτίσεις και αποφορτίσεις. Η πυκνότητα ρεύματος είναι 300 mA g⁻¹, με σταθερή χωρητικότητα 1 000 mAh·g⁻¹. Η απρωτική μπαταρία λιθίου αέρα, Li-air, απέδωσε υψηλή χωρητικότητα σε διάρκεια 128 κύκλους και

1 000 mAh g⁻¹. Η μπαταρία LiO₂ θήκης υψηλής χωρητικότητας, αποθηκεύουν 2 711 mAh g⁻¹ σύμφωνα με το βάρος του άνθρακα. Η πυκνότητα ενέργειας είναι 344 Wh kg⁻¹, όπου περιλαμβάνετε ολόκληρο το βάρος της μπαταρίας. (σχ.4.4.)



Σχ.4.4. Διαμόρφωση κυψελών θήκης Li – O₂. (α) Σχέδιο και (β) ψηφιακή φωτογραφία μπαταρίας θήκης Li – O₂. (27)

4.5. Η μπαταρία Li-air, Li₂O

Η μπαταρία Li-air, λιθίου αέρα, ή λιθίου οξυγόνου Li₂O, είναι πολύ γνωστή για τη μεγάλη πυκνότητα ενέργειας που έχει σε σύγκριση με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Η πυκνότητα ενέργειας είναι περίπου 3505 Wh kg⁻¹, μια αρκετά υψηλή πυκνότητα ενέργειας. Η εφαρμογή του Li₂O στην κάθοδο είναι σημαντική σε συνδυασμό με την χρήση της ανόδου από καθαρό μέταλλο Li. Ως αποτέλεσμα έχει τον σχηματισμό LiOH και Li₂CO₃ καθώς ο ηλεκτρολύτης διασπάτε κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της αποφόρτισης, στην διεπιφάνεια του ηλεκτρολύτη με το μέταλλο του λιθίου Li. Επίσης το λίθιο Li, από τη διαδικασία φόρτισης και αποφόρτισης, παρατηρείτε η φθορά εξ αιτίας της ανάπτυξης μεταλλικών διακλαδώσεων στο λίθιο. Αναπτύσσεται ένα στρώμα φιλμ στο μέταλλο του λιθίου Li, κάτι που επηρεάζει σημαντικά την ομαλή λειτουργία της καθόδου σε μια

μπαταρία Li-air. Υπάρχουν αρκετές προτεινόμενες λύσεις που είναι στην διαδικασία της έρευνας σε αυτό το ζήτημα, εκτός από την λύση που έχει προταθεί να χρησιμοποιείτε ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης. (27)

4.6. Μέταλλο λιθίου (Li-metal)

Μια από τις μπαταρίες που θεωρείται ως μελλοντική λύση είναι η μπαταρία μεταλλικού λιθίου εξ αιτίας της μεγάλης χωρητικότητας, και της καλής δυνατότητας φόρτισης. Όταν γίνει εναπόθεση λιθίου αρκετές φορές, αναπτύσσονται διακλαδώσεις μεταλλικές, κάτι που πιθανόν να προκαλέσει προβλήματα σε θέματα ασφάλειας. Υπάρχει περίπτωση να διαπεράσει τον ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να προκληθεί βραχυκύκλωμα. Ο συγκεκριμένος τύπος μπαταρίας είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο, παρά το γεγονός ότι έγιναν αρκετές προσπάθειες να διοχετευθεί στο εμπόριο, χωρίς επιτυχές αποτέλεσμα. Έχει αναφερθεί η εγκατάσταση δοκιμαστικής μπαταρίας μετάλλου λιθίου σε ένα πειραματικό ηλεκτρικό όχημα με χωρητικότητα 300 Wh/kg. Σύμφωνα με την αναφορά του κατασκευαστή της μπαταρίας, έχει τη δυνατότητα για 2.500 κύκλους, να φορτίζεται σε μικρά χρονικά διαστήματα και αν γίνει μαζική παραγωγή, θα έχει χαμηλό κόστος. (2)

Οι μπαταρίες λιθίου-μετάλλου έχουν περάσει από πολύ αυστηρές δοκιμές για την σωστή λειτουργία τους. Το θέμα της ασφάλειας είναι ακόμα υπό έλεγχο για τη συγκεκριμένη μπαταρία, εξ αιτίας του θέματος ότι υπάρχει πιθανότητα να δημιουργηθούν μεταλλικά νήματα και να δημιουργηθεί βραχυκύκλωμα. Έπειτα από δοκιμές 200 ωρών, διαπιστώθηκε ότι η συγκεκριμένη μπαταρία παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα αλλά αυτό δεν εγγυάται την επιτυχή λειτουργία της σε καταναλωτικές εφαρμογές, σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα. (2) (1)

4.7. Βελτίωση της μπαταρίας λιθίου-μετάλλου

Η ανάπτυξη των μεταλλικών νημάτων κατά την διάρκεια της φόρτισης και της αποφόρτισης, της μπαταρίας μετάλλου-λιθίου, έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ερευνητικών προγραμμάτων, με απώτερο στόχο την αποτελεσματική και σωστή λειτουργία της μπαταρίας. Η ανάπτυξη των νημάτων προκαλεί βραχυκύκλωμα στην μπαταρία. Επίσης, παρατηρείτε διάβρωση του μετάλλου του λιθίου, λόγω της μεγάλης ηλεκτροχημικής και χημικής αντίδρασης του Li με τον ηλεκτρολύτη. Τα μεταλλικά νήματα αναπτύσσονται, δημιουργούν διακλαδώσεις στην στο εσωτερικό της μπαταρίας

με αποτέλεσμα το βραχυκύκλωμα. Έτσι αναπτύσσεται η θερμοκρασία με αποτέλεσμα την πιθανή καύση του ηλεκτρολύτη η και την πρόκληση έκρηξης της μπαταρίας.

Η έρευνα για την βελτίωση της ασφάλειας της μπαταρίας, οδήγησε στην δοκιμή διάφορων κραμάτων λιθίου στην θέση του καθαρού λιθίου. Δηλαδή χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά LiAl, LiB, LiSi και LiSn, με τα αποτελέσματα των δοκιμών να δείχνουν ότι δεν αναπτύσσονται μεταλλικές διακλαδώσεις ή να ελαχιστοποιηθεί το φαινόμενο της ανάπτυξης των μεταλλικών διακλαδώσεων, εξ αιτίας της κατάστασης του Li σε ιοντική μορφή και όχι σε μεταλλική. (27) (30)

Η μπαταρία του Li-metal με την εφαρμογή του οργανικού ηλεκτρολύτη έδειξε ότι σταθεροποιήθηκε με μεγάλη επιτυχία, σε διαλύτες που δεν είναι υδατικοί. Η σταθεροποίησή του οφείλεται στην ανάπτυξη μιας παθητικοποιημένης μεμβράνης στην επιφάνεια του λιθίου Li. Κατά την χρήση της μπαταρίας καθώς φορτίζετε και αποφορτίζετε μετά από αρκετούς κύκλους, παρατηρείται η ανάπτυξη μεταλλικών διακλαδώσεων. (27) (30).

Η εφαρμογή ηλεκτρολυτών στερεάς κατάστασης, έδωσε μια άλλη ιδιότητα στην Li metal battery. Οι στερεάς κατάστασης υβριδικοί ηλεκτρολύτες έχουν συντελεστή διάτμησης σχεδόν το διπλάσιο από αυτόν που έχουν οι μεταλλικές διακλαδώσεις του λιθίου Li (~109 Pa) που αναπτύσσονται, αποσύροντας τη χρησιμοποίηση εύφλεκτων ηλεκτρολυτών που είναι υγροί. Σε θερμοκρασία δωματίου η ιοντική αγωγιμότητα είναι περίπου (8 έως 10 και 10 έως 5 S cm⁻¹), είναι πολύ μικρότερη από αυτή του μη υδατικού ηλεκτρολύτη από (10 έως 3 S cm⁻¹). Οι βασικές εφαρμογές αυτού του τύπου είναι σε περιπτώσεις όπου υπάρχουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλής ισχύος. Η εφαρμογή σε ένα υγρό σύστημα ενός πολυμερούς ηλεκτρολύτη είχαν αποτέλεσμα τα υβριδικά, επαναφορτιζόμενα συστήματα ιόντων λιθίου. Η ίδια μορφή του υβριδικού ηλεκτρολύτη εφαρμόστηκε και στα συστήματα Li metal battery με μεγάλη επιτυχία (27) . (30)

4.8. Η ένταση της χημικής αντίδρασης του Li Metal ανόδου.

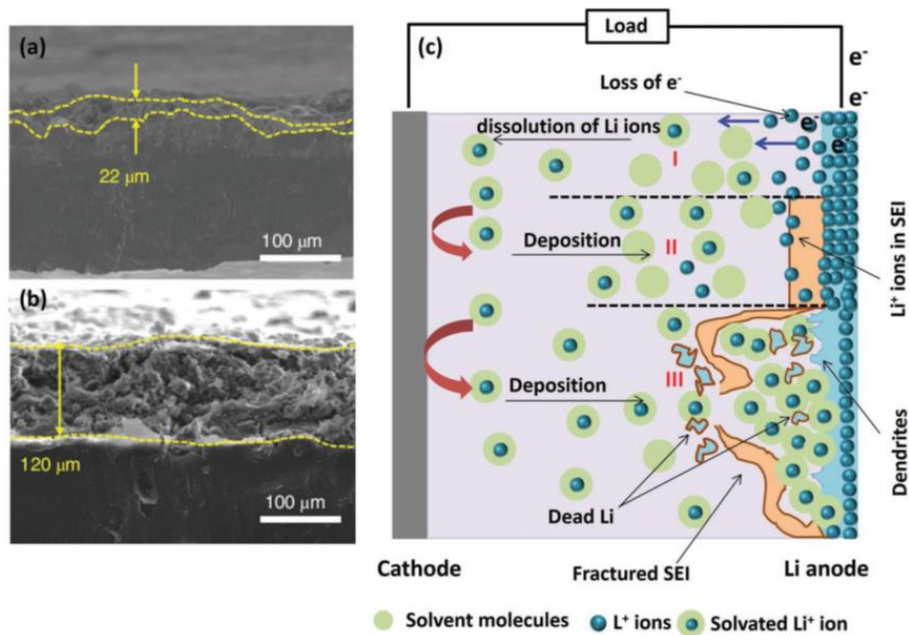
Το χημικό στοιχείο του λιθίου έχει ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική του στοιβάδα και είναι πολύ αντιδραστικό, καθώς είναι αρκετά εύκολο να αποδεσμεύσει το εξωτερικό του ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα να σχηματιστεί το Li⁺. Η ιδιότητες του Li⁺ είναι

θερμοδυναμικά ασταθής και χημικά εξαιρετικά αντιδραστικό στοιχείο. Οι μπαταρίες που επαναφορτίζονται έχουν πυκνότητα ρεύματος σταθερή, με την ποσότητα ρεύματος που ρέει μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου να είναι ίση. Η μορφολογία του θετικού ηλεκτροδίου είναι πορώδεις με ομοιόμορφη κατανομή του ηλεκτρικού ρεύματος. Η άνοδος του Li έχει πολύ υψηλή πυκνότητα ρεύματος στην περιοχή του, σχηματίζοντας κάθετες γραμμές στην επιφάνεια του εξ αιτίας του ηλεκτρικού πεδίου που επιδρά σε αυτό. Η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου δίνει την ιδιότητα στην άνοδο του Li metal να έχει υψηλή χημική αντιδραστικότητα με αποτέλεσμα την δημιουργία μεταλλικών διακλαδώσεων, μια μεμβράνη στερεάς ενδιάμεσης φάσης ασταθής από την αντίδραση με τον ηλεκτρολύτη, γεγονός που δημιουργεί θέματα ομαλής λειτουργίας και ασφάλειας. Όταν το Li, έρθει σε επαφή με τους ηλεκτρολύτες στερεούς ή υγρούς, οι ηλεκτρολύτες θα υποστούν αποσύνθεση. Η υψηλή χημική αντίδραση της ανόδου που αποτελείται από λίθιο, μπορεί να καταγραφεί και να αποδειχθεί με το φασματοσκόπιο ή με τη μέθοδο φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), με τη φασματοσκοπία (XPS) με φωτοηλεκτρόνιο ακτινών X. Επίσης μπορεί να καταγραφεί με τη χρήση της κυκλικής βολταμετρίας, χρονοαμπερομετρίας, μικρο-ισορροπίας των ηλεκτροχημικών κρυστάλλων χαλαζία (EQCM), με μετρήσεις φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας (EDS), με ποτενσιοστατικές/γαλβανοστατικές τιτλοδοτήσεις (PITT, GITT), με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS). Από την υψηλή χημική αντίδραση που έχει το Li λίθιο με τους ηλεκτρολύτες παρατηρείτε ο σχηματισμός αλάτων και άλλων υλικών στην άνοδο και καθώς η μπαταρία φορτίζετε και αποφορτίζετε, με αποτέλεσμα την δημιουργία στρώματος στην επιφάνεια του του λιθίου Li από το υδατικό διάλυμα του ηλεκτρολύτη και ως επακόλουθο την μείωση της απόδοσης της μπαταρίας. Μερικοί σχηματισμοί αλάτων από αυτή την χημική αντίδραση είναι LiF_6 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Τα άλατα LiSO_3CF_3 έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν στην υγρασία και να αποδίδουν HF σαν προϊόντα υδρόλυσης εξ αιτίας της ελάχιστης υγρασίας στον ηλεκτρολύτη και αντιδρούν σε ελάχιστο χρονικό διάστημα με το μέταλλο του λιθίου Li της ανόδου. (29)

4.9. Οι μεταβολές του όγκου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του Li metal

Καθώς η μπαταρία Li metal φορτίζετε και αποφορτίζετε, κατά τη διάρκεια του κύκλου της, από μηδέν έως το μέγιστο φορτίο και από το μέγιστο φορτίο στο μηδέν, καταγράφετε σημαντική μεταβολή του όγκου, του Li metal. Η μεταβολή αυτή πραγματοποιείται παρά το γεγονός ότι η ηλεκτροχημική διαδικασία είναι αναστρέψιμη, όμως μηχανικές τάσεις επιδρούν στο υλικό του ηλεκτροδίου, έχουν

αποτέλεσμα να εξασθενεί η χωρητικότητα της μπαταρίας κατά τη διάρκεια του κύκλου. Η μεταβολή του όγκου, η διόγκωση που έχει υποστεί η μπαταρία καθώς φορτίζετε, προκαλεί αύξηση της δι επιφάνια του ηλεκτροδίου του Li, που βρίσκετε σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη κάτι που προκαλεί την αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη, σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Το Li αφού βρεθεί σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη, τα άτομα του Li στην εξωτερική του πλευρά διαλύονται στον ηλεκτρολύτη και μετατοπίζονται σε αυτόν, μέσω της στερεής ενδιάμεσης φάσης του ηλεκτρολύτη. Η πόλωση των ιόντων στην κάθοδο, με τα διάσπαρτα ιόντα Li όπου ενώνονται με τα μόρια του ηλεκτρολύτη, έχουν αποτέλεσμα τη δημιουργία στρώματος στην επιφάνεια του Li στην κάθοδο, τα οποία ενσωματώνονται με το μεταλλικό πλέγμα του, με αποτέλεσμα την συστολή του στοιχείου. Η περίπτωση αυτή ισχύει μόνο όταν η στερεά ενδιάμεση φάση του ηλεκτρολύτη παραμείνει η ίδια όπως είναι στην αρχική της κατάσταση. Συνήθως στη στερεά ενδιάμεση φάση του ηλεκτρολύτη, παρουσιάζονται ρωγμές, οπότε παρατηρείται η διέλευση των ιόντων του Li μέσα από τις ρωγμές και ακολουθεί μεγάλη διόγκωση. Ο ηλεκτρολύτης κάνει αμέσως επαφή με το Li στα σημεία που έχουν δημιουργηθεί οι ρωγμές και εκεί παρατηρείται ηλεκτροχημική αντίδραση με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος ενδιάμεσης φάσης ηλεκτρολύτη. Είναι απαραίτητο να γίνετε σωστός έλεγχος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης του Li^+ , με αποτέλεσμα την υψηλή μηχανική αντοχή των στρωμάτων της στερεάς ενδιάμεσης φάσης ηλεκτρολύτη, για την αποφυγή των μεταβολών που παρατηρούνται στο όγκο της ανόδου, με στόχο την επίτευξη μεγαλύτερης ασφάλειας και σταθερότητας στα κράματα των μετάλλων των ανόδων του λιθίου, Li(σχ.4.5). (29)



Σχ.4.5. Η διόγκωση της ανόδου του Li, της στερεάς ενδιάμεσης φάσης ηλεκτρολύτη μετά από πενήντα φορτίσεις και αποφορτίσεις σε 4 m litfsi-lid fob-dme και 4 m litfsi-lidfob είναι οι ηλεκτρολύτες των αλάτων-DME. (29)

4.10. Μπαταρίες λιθίου στερεάς κατάστασης.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου στην άνοδο έχουν υλικό γραφίτη με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η ενέργεια. Στη θέση του γραφίτη έχει τοποθετηθεί καθαρό λίθιο και στη θέση του υγρού ηλεκτρολύτη ένα στερεό πολυμερές. Το πολυμερές λιθίου σταμάτησε να χρησιμοποιείται για θέματα απόδοσης και ασφάλειας. (2). Το μεταλλικό λίθιο έχει ομοιότητες με τη μπαταρία στερεάς κατάσταση και η έρευνα επικεντρώνεται στην αποτροπή της δημιουργίας μεταλλικού νήματος (διακλαδώσεις). Επίσης δεν έχει καλή αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχει μικρό αριθμό κύκλων και διάρκεια ζωής. Σε σχέση με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου υπάρχει η δυνατότητα να αποθηκεύουν τη διπλάσια ενέργεια, όμως δεν έχει δυνατότητες να παρέχει γρήγορη φόρτιση σε φορτίο κατανάλωσης και δεν θεωρείται η καλύτερη λύση για ηλεκτρικούς κινητήρες όπου χρειάζεται υψηλό ρεύμα. (2).

4.11. Ο ηλεκτρολύτης στερεάς φάσης λιθίου Li perovskite

Ο ηλεκτρολύτης στερεού τύπου (ABO_3 είναι ο τύπος του ηλεκτρολύτη) που προέρχεται από το spinel perovskite ορίζει το A σε 12 φορές κατιόντα συντονισμένα και B σε έξι φορές συντονισμένα κατιόντα. Η δομή που αποτελεί το spinel perovskite έχει την ιδιότητα να αποδίδει μεγάλη αγωγιμότητα ιόντων, με αποτέλεσμα

τη δημιουργία μαγνητικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Η κρυσταλλική δομή του στερεού κρύσταλλου του ηλεκτρολύτη και η μετακίνηση των ιόντων προς το $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$, είναι η βασική αιτία που παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα τα ιόντα Li^+ του ηλεκτρολύτη τύπου perovskite. Η κυβική δομή αποδίδει καλύτερη αγωγιμότητα ιόντων λιθίου και το υψηλό μέγεθος του Li^+ με αγωγιμότητα 10^3 S cm^{-1} υπολογίζοντας και την συνολική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη του Li^+ σε $7 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία 27°C σε ένα perovskite με δομή $(\text{Li}, \text{La}) \text{TiO}_3$ (LLTO). Η κατανομή του λιθίου Li είναι διαταραγμένη και οι κενές θέσεις από τη δομή του $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ με κανονική διάταξη, είναι η αιτία που επιτυγχάνετε η υψηλή αγωγιμότητα του λιθίου Li^+ . Ο στερεός ηλεκτρολύτης $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$, έχει βασική αιτία περιορισμού, να μειωθεί η ποσότητα του Ti^{4+} , στην περίπτωση που βρεθεί σε επαφή με το μεταλλικό λίθιο. (31)

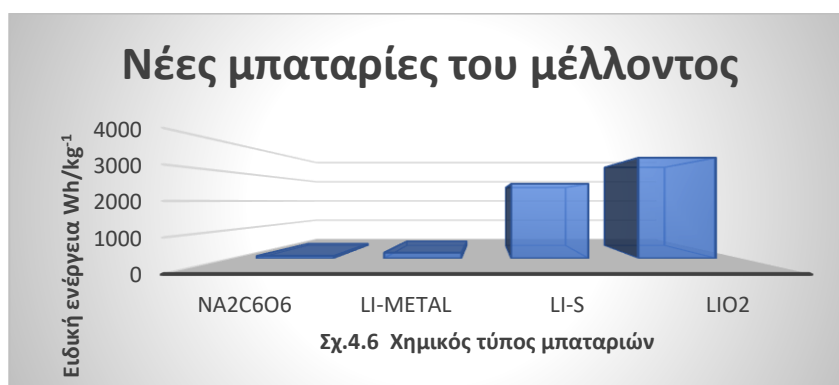
4.12. Solid, οι στερεοί ηλεκτρολύτες

Οι ηλεκτρολύτες οξειδίων δεν είναι η μόνη επιλογή. Άλλη μια επιλογή που αναμένετε να δώσει λύσεις σε βασικά θέματα είναι οι ηλεκτρολύτες σουλφιδίου με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα και αγωγιμότητα με μεγαλύτερη ταχύτητα ιόντων Li^+ σε έναν ηλεκτρολύτη στερεό σουλφιδίου που έχει χαρακτηριστικό τον ασθενή δεσμό ανάμεσα στα ιόντα του λιθίου και του θείου. Οι ιδιότητες του σουλφιδίου που είναι εύκολο στην παραμόρφωση και είναι αρκετά μαλακό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές για κατασκευή δι επαφών. Εξετάζοντας τα χαρακτηριστικά και τη δομή των σουλφιδίων, κατατάσσονται σε τρεις ομάδες, σε γυαλί, γυάλινα κεραμικά και κρυσταλλικά υλικά. Για την επίτευξη καλύτερης αγωγιμότητας γίνεται η προσθήκη O^{2-} σε ηλεκτρολύτη στερεού τύπου LISICON όπου τη θέση του πήρε το S^2 οπότε το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία στερεός ηλεκτρολύτης από S-LISICON. Ο στερεός ηλεκτρολύτης $\text{Li}_{10}\text{Ge}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$, έχει πολύ υψηλή αγωγιμότητα Li^+ $2,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) και αυτό θα αποδώσει ιοντική αγωγιμότητα $1,03 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ έως $8,43 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, με τη διεργασία να πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 25°C . Έχει καταγραφεί ότι αυτά τα υλικά είναι πολύ ασταθή σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και είναι απαραίτητο να υπάρχει ξηρό περιβάλλον κατά τη διάρκεια που επεξεργάζονται και παρασκευάζονται. Στους στερεούς ηλεκτρολύτες οι οποίοι έχουν υψηλό Li^+ και η βάση τους είναι από αγωγίμο θειούχο $\text{Li}_3\text{P}_7\text{S}_{11}$ ή $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, παρουσιάζουν προβλήματα στην χρησιμοποίηση ενός

στερεού ηλεκτρολύτη $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ με την ομαλή λειτουργία του να παρεμποδίζετε από το στοιχείο του Ge. Έχουν προταθεί στη θέση του να χρησιμοποιηθούν στοιχεία όπως το Si, Sn, Al, αλλά έχει αποδειχθεί ότι η χρήση των στοιχείων αυτών θα αποδώσουν προϊόντα αντίδρασης το τοξικό H_2S κατά τη διάρκεια που γίνεται η αποσύνθεση, θέτοντας ζήτημα ασφάλειας της μπαταρίας. (31)

4.13. Μπαταρία λιθίου-θείου (Li-S)

Η μπαταρία λιθίου-θείου εξ αιτίας του μικρού βάρους του λιθίου και του μετρίου βάρους του θείου έχει μεγάλη χωρητικότητα 550 Wh/kg, σχεδόν τρεις φορές περισσότερη ενέργεια από αυτή της ιόντων-λιθίου. Η ισχύ αυτής της μπαταρίας είναι 2500 W/kg. Στην επιφάνεια της ανόδου για όσο εκφορτίζεται η μπαταρία το λίθιο διαλύεται και επανέρχεται ξανά στην επιφάνεια της ανόδου όταν φορτίζεται. Η πολύ καλή επαναφόρτιση του Li-S αποδίδει δυναμικό ανά κελί 2,10 V, σε περιβάλλον χαμηλών θερμοκρασιών $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ($-76\text{ }^\circ\text{F}$) γεγονός που αποτελεί το βασικό προτέρημα της συγκεκριμένης μπαταρίας (2).

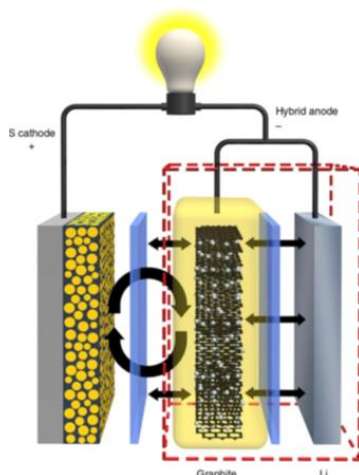


Σχ.4.6. Νέες μπαταρίες σε πειραματικό στάδιο. (1)

Το Li-ιον περιέχει ιόντα λιθίου και μια άνοδο από γραφίτη. Όσο η μπαταρία εκφορτίζεται, αποδίδονται τα ιόντα στην κάθοδο. Σε ένα στοιχείο Li-S, στη θέση του γραφίτη τοποθετείται μέταλλο λιθίου, με τον καταλύτη του στοιχείου που έχει την ιδιότητα του ηλεκτροδίου και του τροφοδότη ιόντων λιθίου. Στη μπαταρία Li-S, το θείο συγκρατεί δυο άτομα λιθίου, ενώ το Li-ιον δεν μπορεί να έχει τις ίδιες ιδιότητες. Δεν έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, περιορίζεται σε 40 έως 50 φορτίσεις, εκφορτίσεις, με το θείο να εξαφανίζεται για όσο διαρκεί η κυκλικότητα στην κάθοδο, κάνοντας αντίδραση στην άνοδο του λιθίου. Δεν έχει καλή αγωγιμότητα, με την

κάθοδο του θείου να φθείρεται κατά τη διάρκεια του χρόνου και σε μεγάλες θερμοκρασίες να μην παρουσιάζει σταθερότητα. (2). (σχ.4.6.)

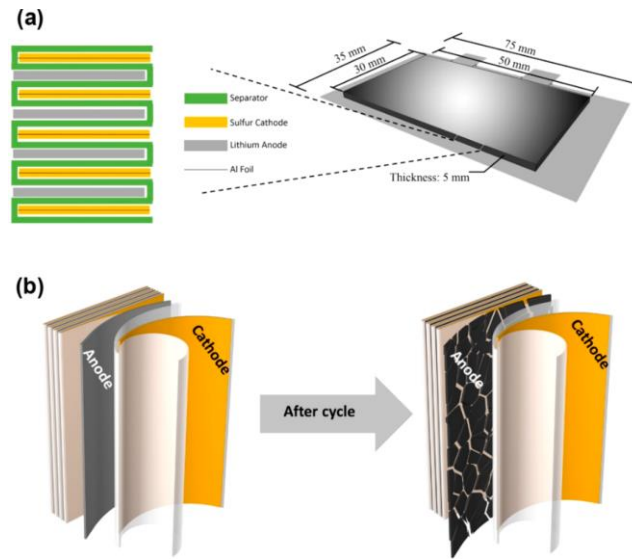
Οι μπαταρίες λιθίου-θείου Li-S, είναι στην ομάδα των μπαταριών που θα αποτελέσουν την λύση της επόμενης γενιάς εξ αιτίας της υψηλής πυκνότητας ενέργειας ($2\ 600\ \text{Wh kg}^{-1}$). Η παγκόσμια ερευνητική κοινότητα, έχει εστιάσει το ενδιαφέρον σε αυτή την μορφή Li-S, λόγω της αφθονίας των στοιχείων στο περιβάλλον. Κατά τη διάρκεια του κύκλου της φόρτισης και αποφόρτισης, δημιουργούνται κατάλοιπα λιθίου, φωσφόρου, θείου (LiPS), τα οποία διαλύονται στον ηλεκτρολύτη και μετακινούνται στην άνοδο, με αποτέλεσμα να γίνεται δυσκολότερη η αποτροπή της ανάπτυξης των μεταλλικών διακλαδώσεων λιθίου Li, με την ανάπτυξη των ενδιάμεσων στοιχείων LiPS, κυρίως όταν αναπτύσσετε υψηλό φορτίο στην κάθοδο. Όσο η κάθοδος φορτίζεται, το παθητικοποιημένο στρώμα των στοιχείων που είναι επάνω στην κάθοδο του λιθίου Li, διαβρώνουν την επιφάνεια του μετάλλου, κάτι που θα προκαλέσει μείωση της χωρητικότητας. (27)



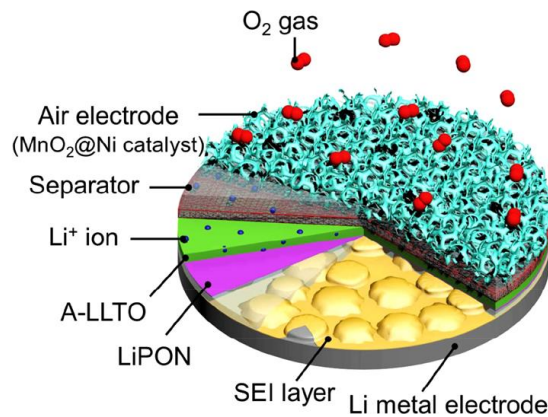
Σχ. 4.7. Αναπαράσταση της ανόδου του υβριδικού σχεδίου για τη ρύθμιση στις επιφανειακές αντιδράσεις στις μπαταρίες Li-S. (27)

Η προσθήκη του πολυθειούχου λιθίου Li θα βελτιώσει την κατάσταση στο θέμα της καλύτερης αποθήκευσης ενέργειας, αλλά πρέπει να δημιουργηθεί και το σταθερό στρώμα της ενδιάμεσης φάσης ηλεκτρολύτη, εμποδίζοντας την ανάπτυξη μεταλλικών διακλαδώσεων, έτσι ώστε η κυψέλη λιθίου-θείου Li-S, να έχει ομαλή λειτουργία. Δοκιμάστηκαν μέθοδοι να μειωθεί η απόθεση των στοιχείων στην κάθοδο κάτι που δημιουργεί μεμβράνη, οπότε τροποποιήθηκαν και οι ηλεκτρολύτες για την επίτευξη καλύτερου αποτελέσματος. Μια βασική μέθοδος βελτίωσης είναι η αποτροπή της μεταφοράς LiPS για την καλύτερη λειτουργία της καθόδου θείου S, όμως δεν μπορεί να αποτρέψει την ανάπτυξη μεταλλικών διακλαδώσεων στην άνοδο μετάλλου. Η

απόδοση κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της μπαταρίας λιθίου Li, έχει άμεση σχέση με καλή προστασία της μεταλλικής ανόδου λιθίου Li. (27).(σχ.4.7.)(σχ.4.8.)(σχ.4.9.)



Σχ.4.8. Κύτταρα θήκης Li – S. (α) Σχηματικό διάγραμμα κυψελίδας θήκης Li – S, εσωτερική δομή και παράμετροι μεγέθους. (β) Εξέλιξη ανοδικών μετάλλων Li κατά τη διάρκεια κύκλων. (27)

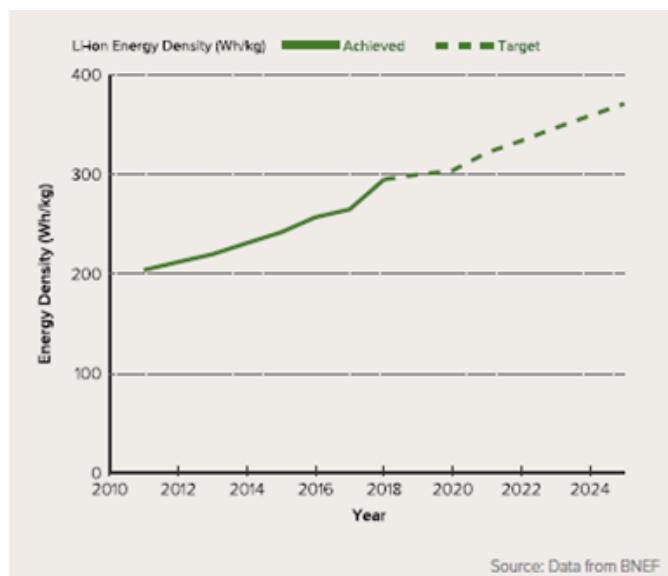


Σχ.4.9. Σχέδιο στερεού ηλεκτρολύτη διπλής στρώσης με βάση το Al₂O₃-αντικατεστημένη LLTO προστατευμένη Li μεταλλική άνοδος σε μπαταρία Li – air. (27)

4.14. Ο πολλαπλασιασμός της απόδοσης

Οι μπαταρίες έχουν καλύτερη απόδοση σε πολλές εφαρμογές, με σημαντικές βελτιώσεις στην πυκνότητα ενέργειας και την διάρκεια κύκλου. Οι βελτιώσεις στο εύρος των ηλεκτρικών οχημάτων, η τιμή και η διαθεσιμότητα του μοντέλου θα προωθήσουν την ταχεία, βραχυπρόθεσμη επιτάχυνση του στην προσέλκυση του καταναλωτή. Τέτοιες βελτιώσεις έχουν πολλαπλασιάσει τις ενισχύσεις, καθώς οι τιμές μειώνονται, οι μπαταρίες γίνονται ταυτόχρονα, ελαφρύτερες και ασφαλέστερες. Η άμεση χρήση μεταφράζεται σε εκθετική ανάπτυξη, στα πρόσθετα κεφάλαια και στις

πολιτικές που ανοίγουν ελεύθερο πεδίο για την ανάπτυξη της καινοτομίας. Οι καινούριες καινοτομίες οδηγούν στην προώθηση στο εμπόριο, όπως η στερεάς κατάστασης τεχνολογία, θα προκαλούσε το άνοιγμα σε ποιο πολλούς οικονομικούς πόρους με μειώσεις και σταδιακές αλλαγές στην απόδοση (σχ.4.10.)(σχ.4.11.) (21).



Σχ.4.10. Ενέργεια/έτος. (21)



Σχ.4.11. Κελιά μπαταριών σε ηλεκτρικό αυτοκίνητο. (21)

4.15. Εμπορευματοποίηση των μπαταριών.

Μακροπρόθεσμα αναμένονται σημαντικές νέες ευκαιρίες της αγοράς για άλλες αναδυόμενες τεχνολογίες μπαταριών που πλησιάζουν την εμπορική ετοιμότητα. Οι ανερχόμενες τεχνολογίες μπαταριών ταξινομούνται σε έξι ομάδες (εκτός από το προηγμένο Li-ion) με ικανότητα για παραγωγή και διάθεση στην αγορά έως το 2025. Η τεχνολογία στερεά κατάστασης θα προκαλέσει αλλαγές μαζικά στη βιομηχανία αποθήκευσης, με καινούριες φθηνές, πιο ασφαλείς και μεγαλύτερης απόδοσης μπαταρίες.

Το πόσο σταθερή κατάσταση είναι το Li-ion εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά ασφάλειας και θερμοκρασίας της μπαταρίας. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν υγρά και εύφλεκτα υλικά στους ηλεκτρολύτες. Η θερμοκρασία είναι πηγή κινδύνου για όλες τις εφαρμογές των μπαταριών και το Li-ion θα υποστεί μεγάλο έλεγχο γιατί στην αγορά συνεχίζει η εκθετική ζήτηση. Οι μπαταρίες στερεάς κατάστασης δεν είναι εύφλεκτες και θα μπορούσαν να μειώσουν την ανάπτυξη διακλαδώσεων, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της διάρκειας ζωής της μπαταρίας και την βελτίωση της στην απόδοση σε κρύα και ζεστά κλίματα.

Απαιτείται έλεγχος της θερμοκρασίας της μπαταρίας όταν χρησιμοποιείται σε εφαρμογές κίνησης και αποθήκευσης. Η μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα του ηλεκτρολύτη της στερεάς κατάστασης, διευρύνει την ζήτηση της αγοράς. Γίνετε προσπάθεια να επιτευχθεί τετραπλασιασμός της ενέργειας στους πυκνωτές με έρευνα στην στερεά κατάσταση. Η στερεά κατάσταση έχει τη δυνατότητα να κάνει επαναφόρτιση υλικών όπως το μέταλλο Li. Το Li-air είναι περιζήτητο, αλλά θα εξαρτηθεί από τη σημαντική βελτίωση στην κάθοδο. Πολλά κεφάλαια έρευνας και ανάπτυξης, αναφέρονται στις προσπάθειες, να αποφέρει καλύτερα αποτελέσματα στο ψευδάργυρο και το Li-plating θα αποδώσουν καλύτερες επιδόσεις. Η στερεά κατάσταση θα επιτρέψει τη χρήση πολύ φθηνότερων υλικών. Η στερεά κατάσταση θα μπορούσε να βοηθήσει τους ερευνητές να ξεπεράσουν τη δυνατότητα επαναφόρτισης με λιγότερο ακριβά υλικά όπως ψευδάργυρος, αλουμινίου και θείο, με τα οποία θα μπορούσαν να ενεργοποιήσουν μπαταρίες 20 \$/kWh.

Μερικά υλικά στερεάς κατάστασης, όπως το οργανικό πολυμερές της Ionics, θα μπορούσαν να εμπορευματοποιηθούν σε Li-ion, αλλά στη συνέχεια θα ενεργοποιηθούν πολύ φτηνές επαναφορτιζόμενες αλκαλικές μπαταρίες. Η ολοκλήρωση της βιομηχανίας είναι ζωτικής σημασίας για τη μακροπρόθεσμη επιτυχία. Ορισμένες εταιρίες και ερευνητικές πρωτοβουλίες επικεντρώνονται στον τρόπο ενσωμάτωσης σε σταθερή κατάσταση και στις υπάρχουσες διαδικασίες παραγωγής μπαταριών ιόντων λιθίου. Μερικές σχεδιάζονται σε μέγεθος «gig factories» στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιούν διαφορετικές διαδικασίες. Η επένδυση Li-μετάλλου πρέπει να εστιάζεται σε λιθίου λεπτού υμενίου και λιθίου βιομηχανοποίησης. Αρκετές εταιρίες με μπαταρίες στερεάς κατάστασης στοχεύουν το 2024 έως 2025 για την αρχική τοποθέτηση σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα και σε εμπορικές γραμμές (21).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Ηλεκτρικά οχήματα

Η πρώτη μορφή ηλεκτρικών οχημάτων, έχουν ως βασικά τμήματα τους, το σύστημα μετάδοσης ενέργειας, αγωγούς ηλεκτρικής ενέργειας, το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου ομαλής λειτουργείας, τον ηλεκτρικό κινητήρα και τις μπαταρίες δηλαδή το σύστημα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Είναι ηλεκτρικά οχήματα που είναι κινούνται με ηλεκτρική ενέργεια αποθηκευμένη στις μπαταρίες (Battery Electric Vehicles ή BEVs (**σχήμα 5.1**)). Είναι ο ίδιος τύπος οχήματος με τα οχήματα που είναι (Plug-in hybrid electric vehicles PHEVs). Τα οχήματα BEVs τροφοδοτούν τον κινητήρα με ενέργεια μόνο από τις μπαταρίες. Η ενέργεια που καταναλώνετε από τους ηλεκτρικούς κινητήρες του οχήματος, καλύπτει μικρότερη απόσταση σε σχέση με τους βενζινοκινητήρες. (28) Το ηλεκτρικό αυτοκίνητο της εταιρίας Tesla Model 3, από το πρώτο μοντέλο που έδωσε στην κυκλοφορία, έκανε ένα μεγάλο άλμα στις πωλήσεις. Η ενεργειακή του αυτονομία είναι κοντά, με τα οχήματα των συμβατικών καυσίμων, βενζίνη, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κλπ. Ενώ το καλοκαίρι του 2017 είχε παρουσιάσει το όχημα στις ΗΠΑ και έδωσε τα πρώτα οχήματα στην αγορά, το έτος 2020 έκανε τις καλύτερες πωλήσεις σε παγκόσμια κλίμακα, έως και οκτακόσιες χιλιάδες οχήματα. Είναι πρώτο σε πωλήσεις τα τρία τελευταία χρόνια, από το 2018 έως 2020. Έχει τις περισσότερες πωλήσεις στις ΗΠΑ, στην Ευρώπη, το Ηνωμένο Βασίλειο και την Κίνα γεγονός που αποδεικνύει την αποδοχή και την αξιοπιστία των ηλεκτρικών οχημάτων (2).



Σχ. 5.1 Ηλεκτρικό όχημα επαναφορτιζόμενο από σταθερή πηγή αποθηκεύοντας την ενέργειά του σε μπαταρίες. (28)

5.1 ΥΒΡΙΔΙΚΟ (ΒΑΤ-ΜΕΚ)

Τα υβριδικά οχήματα σήμερα διαρκώς αυξάνονται και παρατηρούνται όλο και περισσότερα στην κυκλοφορία. Παρατηρείται η αύξηση τους στις πόλεις καθώς έχουν χαμηλές εκπομπές ρύπων και επιτυγχάνεται σημαντική οικονομία στα συμβατικά καύσιμα, όταν τα οχήματα κινούνται εντός πόλεων, με χαμηλές ταχύτητες. Τα υβριδικά αυτοκίνητα αποτελούνται από κινητήρα εσωτερικής καύσης, έχουν επίσης ισχυρή μπαταρία και ένα ποιο ισχυρό ηλεκτρικό κινητήρα. Με αυτό το δεύτερο κινητήρα υποβοηθείται ο βασικός κινητήρας ΜΕΚ (μηχανή εσωτερικής καύσης), ενώ υπάρχει η δυνατότητα το όχημα να κινείται σε χαμηλές ταχύτητες μόνο με την ιπποδύναμη του ηλεκτρικού κινητήρα. Λόγω του βενζινοκινητήρα μπορεί το όχημα να διανύσει οποιαδήποτε απόσταση. Το όχημα έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιεί και τους δύο κινητήρες ταυτόχρονα, δηλαδή τον βενζινοκινητήρα και τον ηλεκτρικό κινητήρα. Το μέσο κόστος φόρτισης ενός ηλεκτρικού οχήματος είναι πιο οικονομικό από ένα όχημα που χρησιμοποιεί βενζίνη, αλλά συνήθως το κόστος αγοράς ενός ηλεκτρικού αυτοκινήτου είναι μεγαλύτερο. Η μπαταρία σε ένα υβριδικό όχημα επαναφορτίζεται μέσω της πέδησης με σύστημα επαναφόρτισης της μπαταρίας από τον κινητήρα όχι μέσω της σύνδεσης από την πηγή τροφοδοσίας, συνεπώς δεν χρειάζεται να γίνεται επαναφόρτιση από κάποιο σταθερό σημείο φόρτισης. Επίσης το υβριδικό όχημα διαθέτει ένα σύστημα πλήρως αυτόματο, μετάδοσης της κίνησης και δεν έχει μηχανικό κιβώτιο ταχυτήτων(σχ.5.2). (28)

Τα υβριδικά οχήματα που επαναφορτίζονται από το δίκτυο (Plug-in hybrid electric vehicles ή PHEVs) διαθέτουν ένα σύνολο από μπαταρίες για την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας, γεγονός που επιτρέπει να λειτουργεί με τον ηλεκτρικό κινητήρα το όχημα για αρκετά χιλιόμετρα. Το όχημα έχει μηχανή εσωτερικής καύσης και ανάλογα με την περίπτωση χρησιμοποιείτε ο ηλεκτρικός κινητήρας, ή ο κινητήρας εσωτερικής καύσης.

Κατά την εκκίνηση του αυτοκινήτου χρησιμοποιείται ο ηλεκτρικός κινητήρας που έχει υψηλό βαθμό απόδοσης και λιγότερες απώλειες ενέργειας. Επίσης δεν παράγονται ρύποι και θόρυβος όσο το όχημα κινείται με τον ηλεκτρικό κινητήρα. Όταν το όχημα χρειάζεται να κινηθεί με μεγαλύτερες ταχύτητες, τότε χρησιμοποιεί τον κινητήρα εσωτερικής καύσης. Το όχημα έχει τη δυνατότητα να επαναφορτίζεται από σταθερή πηγή ενέργειας.

Σε ένα όχημα PHEVs το κόστος λειτουργίας σε σύγκριση με ένα όχημα συμβατικών καυσίμων είναι ποιο οικονομικό περίπου 25%. Επίσης έχουν πολύ μικρότερη παραγωγή ρυπογόνων ουσιών στο περιβάλλον από την καύση των καυσίμων, βενζίνη, πετρέλαιο. Όταν είναι σε λειτουργία ο ηλεκτρικός κινητήρας του PHEVs δεν χρησιμοποιείται ο κινητήρας εσωτερικής καύσης. Το υβριδικό όχημα μπορεί να κινείται σε μικρές ταχύτητες έως πενήντα, εξήντα χιλιόμετρα μόνο με τον ηλεκτρικό κινητήρα. Η φόρτιση της μπαταρίας γίνεται από την γεννήτρια (δυναμό) του κινητήρα εσωτερικής καύσης. Το όχημα PHEVs έχει μεγαλύτερο μέγεθος η μπαταρία του και δίνει τη δυνατότητα να φορτίζει την μπαταρία από σταθερή εξωτερική πηγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Αν δεν υπάρχει διαθέσιμη ηλεκτρική ενέργεια στις μπαταρίες, το όχημα μπορεί να κινηθεί μόνο με τη μηχανή εσωτερικής καύσης.

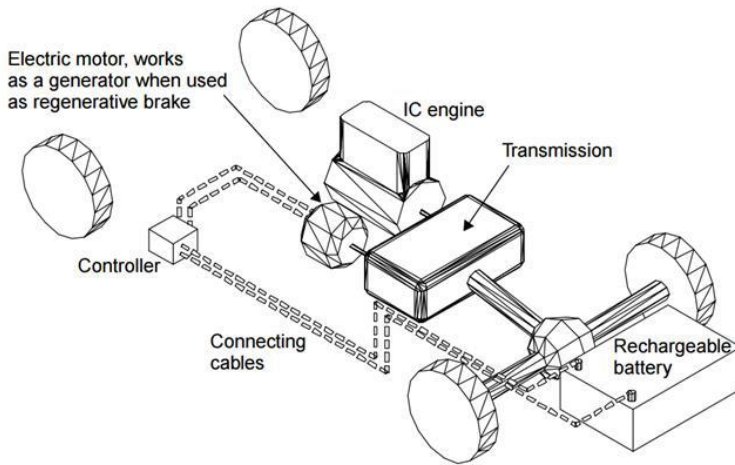


Σχ.5.2. Υβριδικό ηλεκτρικό όχημα με τροφοδοσία από σταθερή πηγή ενέργειας (28)

Τα υβριδικά οχήματα BAT-MEK κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες σύμφωνα με την συνδεσμολογία που έχουν.

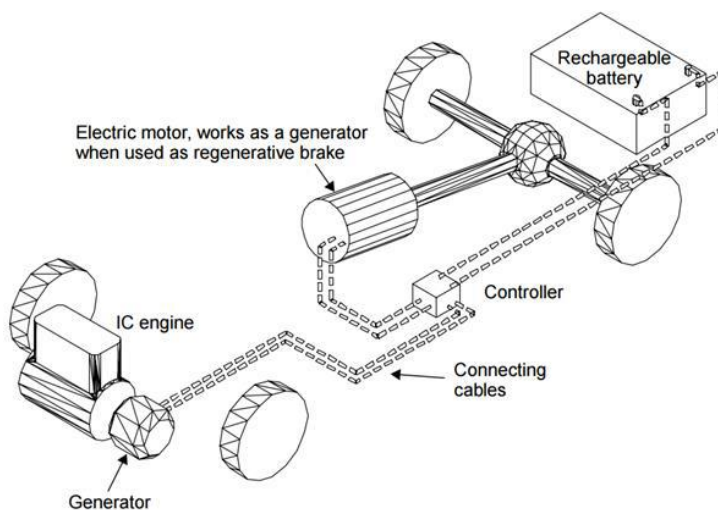
1. Το παράλληλο σύστημα μετάδοσης ισχύος (σχ.5.3), είναι δύο κινητήρες που αποδίδουν την κίνηση στους τροχούς συνδεδεμένοι στο σασμάν σταθερά και μόνιμα, αλλά είναι ανεξάρτητη η συνδεσμολογία μεταξύ των δυο κινητήρων. Δηλαδή ενώ είναι οι κινητήρες συνδεδεμένοι στο σασμάν μπορούν να λειτουργούν μεμονωμένα, ή να έχουν ταυτόχρονη λειτουργία. Λόγο του άμεσης σύνδεσης του κινητήρα με τους τροχούς, υπάρχουν πολύ λιγότερες απώλειες ισχύος όταν μετατρέπετε η μηχανική ενέργεια σε

ηλεκτρική. Το παράλληλο σύστημα μετάδοσης ισχύος, είναι κατάλληλο για οδήγηση υβριδικών οχημάτων BAT-MEK σε αυτοκινητόδρομους.



Σχ. 5.3 Υβριδικό όχημα BAT-MEK με παράλληλο σύστημα μετάδοσης ισχύος

2. Στο σειριακό σύστημα μετάδοσης ισχύος (σχ.5.4) η κίνηση του οχήματος γίνεται μόνο από τον ηλεκτρικό κινητήρα. Ο ηλεκτρικός κινητήρας τροφοδοτείται με ηλεκτρική ενέργεια από τις μπαταρίες, ή από τον μηχανικό κινητήρα ο οποίος περιστρέφει την γεννήτρια και αυτή με τη σειρά της τροφοδοτεί με ενέργεια τον ηλεκτρικό κινητήρα. Στο υβριδικό όχημα την μεγαλύτερη ισχύ στο σύστημα την έχει ο κινητήρας εσωτερικής καύσης, ενώ τη μικρότερη την έχει ο ηλεκτρικός κινητήρας καθώς η χρήση του ηλεκτρικού κινητήρα γίνεται σε μικρότερες ταχύτητες όπου απαιτείται μικρότερη ιπποδύναμη. (28)

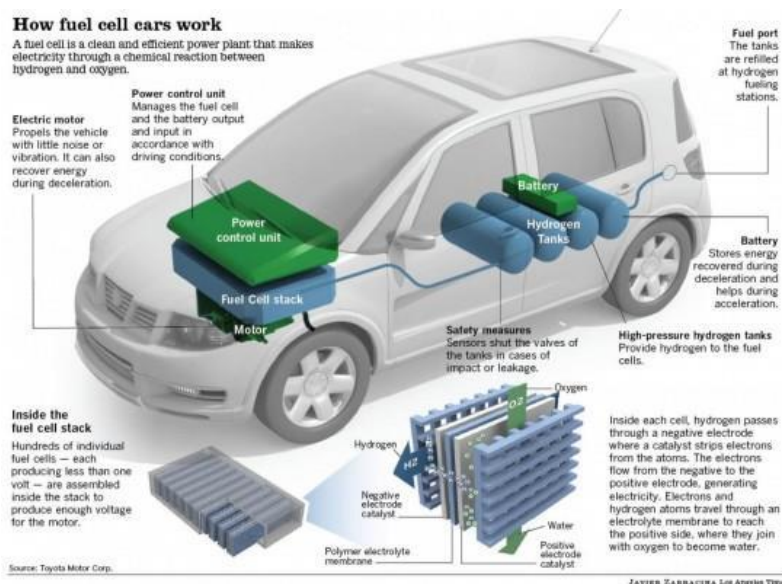


Σχ.5.4 Υβριδικό όχημα με σειριακή μετάδοση ισχύος

3. Σε ένα υβριδικό όχημα το μεικτό σύστημα μετάδοσης ισχύος, στην ουσία είναι ο συνδυασμός του παράλληλου συστήματος μετάδοσης ισχύος και του σειριακού συστήματος μετάδοσης ισχύος. Κατά συνέπεια έχει καλύτερες αποδόσεις στο θέμα της οδικής συμπεριφοράς, την απόδοση ισχύος και τη βέλτιστη λειτουργία του υβριδικού οχήματος σε σχέση με τα δυο συστήματα σειριακής μετάδοσης ισχύος και παράλληλης μετάδοσης ισχύος. (25)

5.2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟ ΜΕ FUEL CELLS

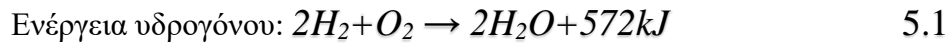
Το ηλεκτρικό αυτοκίνητο, χρησιμοποιεί ηλεκτρική ενέργεια για την κίνηση του, την οποία παίρνει από τη μετατροπή της χημικής ενέργειας από τις κυψέλες καυσίμου (fuel cells electric vehicles ή FCEVs). Η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την κίνηση του ηλεκτρικού οχήματος προέρχεται από την μετατροπή της χημικής ενέργειας της κυψέλης καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια. Είναι η μοναδική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας που τροφοδοτεί τον ηλεκτρικό κινητήρα. Η κυψέλη καυσίμου είναι ηλεκτροχημική συσκευή που μετατρέπει την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Το καύσιμο της κυψέλης είναι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις είναι το υδρογόνο, αλλά χρησιμοποιείται μεθάνιο, κ.α.



Σχ.5.5. Ηλεκτρικό όχημα με ηλεκτρική ενέργεια από κυψέλες καυσίμου (fuel cells). (28)

Όταν η κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιεί μόνο υδρογόνο και ως δεύτερο στοιχείο είναι το οξυγόνο ή ο αέρας, τότε το παράγωγο αυτής της αντίδρασης είναι το νερό

και ενέργεια. Η λειτουργία ενός οχήματος που χρησιμοποιεί κυψέλες καυσίμου είναι η ίδια με αυτή του ηλεκτρικού οχήματος. (σχ.5.5) Η κίνηση του γίνεται από την ιπποδύναμη του ηλεκτρικού κινητήρα και η τροφοδοσία του γίνεται από την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από την καύση στις κυψέλες καυσίμου. Το υδρογόνο σε αρκετές περιπτώσεις αποθηκεύεται σε υγρή μορφή. (28)



5.3 TRIPLE HYBRID (BAT-FLUEL CELLS-SUPERCAPACITORS)

Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, είναι υβριδικά συστήματα ισχύος που χρησιμοποιούνται για την βελτίωση της απόδοσης ενός ηλεκτρικού οχήματος. Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου έχουν πολύ μεγαλύτερη ειδική ενέργεια σε σχέση με άλλες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας που το ανταγωνίζονται, αλλά διατηρούν και το πλεονέκτημα ότι δεν έχουν εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Όμως, ενώ έχει γίνει σημαντική πρόοδος τα τελευταία χρόνια και οι κυψέλες καυσίμου εξακολουθούν να διαθέτουν σχετική χαμηλή ειδική ισχύ, σε σύγκριση με άλλες πηγές έχουν αργή απόκριση σε φορτία. Στα υβριδικά συστήματα ισχύος, όπου απαιτείται αρκετή ισχύς, αυτή η ισχύς προέρχεται από τον συνδυασμό των πηγών. Σε σχέση με τις μπαταρίες και τους υπέρ πυκνωτές οι κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν το πλεονέκτημα, ότι αποτελούν πηγές γρήγορης δράσης με υψηλή ισχύ. Μπορεί να λειτουργεί ως ρυθμιστής, για περιόδους υψηλής κατανάλωσης ισχύος σε μεταβατικά γρήγορα φορτία. Με αυτόν τον τρόπο υπάρχει ένα γρήγορο απόθεμα ισχύος ώθησης για επιτάχυνση του οχήματος, ή αμξομείωση της ταχύτητας αν χρειάζονται να γίνουν ελιγμοί. Πιθανόν είναι απαραίτητο να γίνει εξομάλυνση φορτίου στην κυψέλη καυσίμου για να βελτιωθεί η διάρκεια ζωής του καυσίμου (2). (15).

5.4 Υβριδική αρχιτεκτονική.

Η υβριδική αρχιτεκτονική ενός τριπλού συστήματος αξιοποιεί τις δυνατότητες από τις τρεις διαφορετικές μονάδες αποθήκευσης ενέργειας, στην απόδοση της ισχύος. Το τριπλό σύστημα αποτελείται από υπέρ πυκνωτή, κυψέλη καυσίμου και μπαταρία. Για την σωστή λειτουργία τους είναι συνδεδεμένα όλα τα συστήματα παράλληλα μεταξύ τους και με αυτόν τον τρόπο υπάρχει η σωστή κατανομή του φορτίου, από τις συσκευές μεταξύ τους, από τις τρεις πηγές ενέργειας. Ο υπέρ πυκνωτής, αποδίδει μικρές εκρήξεις υψηλής ισχύος και μπορεί να γίνει γρήγορη επαναφόρτιση. Η κυψέλη

καυσίμου υδρογόνου έχει την καλύτερη απόδοση από κάθε πηγή ισχύος. Ο υπέρ πυκνωτής λόγω της περιορισμένης ενέργειας που είναι αποθηκευμένη, απαιτεί μια ακόμη μπαταρία, για να ανταπεξέλθει στις απαιτήσεις υψηλής ισχύος και μεσαίας διάρκειας. Η κυψέλη καυσίμου βρίσκεται σε μόνιμη και ταυτόχρονη λειτουργία με τον υπέρ πυκνωτή, που διατηρεί ομαλό το φορτίο αποφεύγοντας τον ρυθμό αλλαγής στο ρεύμα από την κυψέλη καυσίμου. Η μπαταρία βρίσκεται εκτός λειτουργίας και είναι σε αναμονή. Σε περίπτωση που απαιτηθεί από την κατανάλωση του συστήματος πολύ μεγάλο ηλεκτρικό φορτίο, χρησιμοποιείται η αποθηκευμένη ενέργεια της μπαταρίας, για την αναπλήρωση της τάσης από την κυψέλη καυσίμου. Όταν το σύστημα σταθεροποιηθεί, δηλαδή η τάση της κυψέλης καυσίμου γίνει ίση με αυτή της μπαταρίας, τότε απενεργοποιείται και είναι πάλι σε θέση αναμονής. Για να αποφευχθούν προβλήματα, δεν πρέπει να τροφοδοτηθεί με ρεύμα η μπαταρία από την ενέργεια της κυψέλης καυσίμου. Ο υπέρ πυκνωτής θα απορροφήσει το μεγαλύτερο μέρος της ισχύος από την κυψέλη καυσίμου όταν έχει απότομες μειώσεις κατανάλωσης από το σύστημα. Όταν η κυψέλη καυσίμου είναι σε πλήρη ισχύ και υπάρχει επιπλέον ενέργεια μπορεί να αποθηκεύεται στον υπέρ πυκνωτή (2).

5.5 Τεχνολογία ηλεκτρικών οχημάτων

Τα ηλεκτρικά οχήματα έχουν διαφορές στον τρόπο λειτουργίας από συμβατικά οχήματα. Σύμφωνα με τη δομή τους και τον τρόπο λειτουργίας τους δυο είναι οι βασικές κατηγορίες που χαρακτηρίζουν τα ηλεκτρικά οχήματα. Τα οχήματα που είναι καθαρά ηλεκτρικά τα οποία δεν εκπέμπουν καυσαέρια στην ατμόσφαιρα. Η λειτουργία γίνεται με τον ηλεκτρικό κινητήρα και τις μπαταρίες αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Η δεύτερη κατηγορία είναι τα υβριδικά οχήματα τα οποία έχουν μικρές εκπομπές καυσαερίων στην ατμόσφαιρα. Τα υβριδικά οχήματα έχουν τον κινητήρα εσωτερικής καύσης και έναν ηλεκτρικό κινητήρα. Επίσης έχουν μπαταρίες αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, οι οποίες φορτίζονται από την γεννήτρια της μπαταρίας. Οπότε τις περισσότερες περιπτώσεις τα υβριδικά οχήματα δεν απαιτούν εξωτερική πηγή φόρτισης για τις μπαταρίες. Στις δυο περιπτώσεις των ηλεκτρικών και των υβριδικών οχημάτων, χρησιμοποιείτε ηλεκτρικός κινητήρας, ενώ η διαφορά μεταξύ τους είναι πως το υβριδικό έχει μηχανή εσωτερικής καύσης ενώ το ηλεκτρικό δεν έχει. (28)

5.6. Ηλεκτρικοί κινητήρες σε ηλεκτρικά οχήματα

Οι ηλεκτρικοί κινητήρες που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρικά οχήματα μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανική, κινητική και είναι συνεχούς ρεύματος Σ.Ρ. ή εναλλασσόμενου ρεύματος Ε.Ρ. Οι κινητήρες συνεχούς ρεύματος είναι οι πρώτοι που χρησιμοποιήθηκαν στην ηλεκτροκίνηση, εξ αιτίας του συνεχούς ρεύματος (DC) τροφοδοσίας τους από τις μπαταρίες. Έχουν πολλή καλή δυνατότητα ελέγχου και χειρισμού σε διαφορετικές ταχύτητες. Ο κινητήρας Σ.Ρ. συνεχούς ρεύματος αποτελείται από το τύλιγμα του στάτη που είναι σταθερό, ακίνητο, και το τύλιγμα του δρομέα που είναι περιστρεφόμενο. Η αρχή λειτουργίας τους είναι το στρεφόμενο μαγνητικό πεδίο που αναπτύσσεται από την διαφορά δυναμικού, τάση στην άκρη των πηνίων, δημιουργεί την ηλεκτρεγερτική δύναμη με αποτέλεσμα την ροπή στρέψης του δρομέα. Οι κινητήρες εναλλασσόμενου ρεύματος Ε.Ρ. με την βοήθεια των μετατροπέων του συνεχούς ρεύματος σε εναλλασσόμενο, «οι μετατροπείς είναι ηλεκτρονικά ισχύος» δίνουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτροκίνηση. Η δομή και η αρχή λειτουργίας τους είναι η ίδια με αυτή των κινητήρων συνεχούς ρεύματος. Έχουν κάποιες διαφορές στην συνδεσμολογία και τη διάταξη των τυλιγμάτων του στάτη και του δρομέα, όπως επίσης η ηλεκτρεγερτική δύναμη δημιουργεί το στρεφόμενο μαγνητικό πεδίο, με αποτέλεσμα την ροπή στρέψης του δρομέα. Η τροφοδοσία του κινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος είναι εναλλασσόμενο ρεύμα (AC). (25)

5.7. Κινητήρες συνεχούς ρεύματος (DC).

Η δύναμη στρέψης του ενός κινητήρα συνεχούς ρεύματος, είναι αποτέλεσμα της ηλεκτρεγερτικής δύναμης που αναπτύσσεται από τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος στο πηνίο του στάτη. Το ρεύμα δημιουργεί εκτός από το ηλεκτρικό πεδίο και το μαγνητικό πεδίο. Το μαγνητικό πεδίο ασκεί δύναμη στο τύλιγμα του δρομέα. Αυτή η δύναμη ονομάζεται δύναμη Laplace και είναι αυτή που δημιουργεί την περιστροφή του δρομέα, δηλαδή αναπτύσσει γωνιακή ταχύτητα.

Η δύναμη υπολογίζεται από το ακόλουθο τύπο:

$$F = B \cdot I \cdot l \cdot \cos\varphi \quad 5.2$$

όπου I είναι η ένταση του ρεύματος που διαπερνά το πηνίο [A], B η μαγνητική επαγωγή του πεδίου [T], l το μήκος του αγωγού μέσα στο μαγνητικό πεδίο [m] και φ είναι η γωνία που δημιουργείται μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και του αγωγού [$degree$] (μοίρες). Η δύναμη μεταξύ των δυο πόλων βόρειου και νότιου του στάτη που

αναπτύσσετε καθώς ο αγωγός διαρρέεται από ρεύμα, είναι η αιτία που περιστρέφεται ο δρομέας. (25)

5.8. Ροπή στρέψης που αναπτύσσεται στους κινητήρες συνεχούς ρεύματος

Η ροπή στρέψης τ ενός ηλεκτρικού κινητήρα συνεχούς ρεύματος ισούται με, το ρ ζεύγη πόλων της μηχανής, s είναι τα στοιχεία του τυλίγματος, w είναι από κάθε στοιχείο ο αριθμός των αγωγών, προς το a που είναι τα ζεύγη των παράλληλων κλάδων.

$$\tau = \rho \cdot s \cdot w / (2 \cdot \pi \cdot a) \quad 5.3.$$

Η μαγνητική ροή Φ του κάθε μαγνητικού πόλου, το I_T είναι η ένταση του από το ρεύμα στο επαγωγικό τύμπανο του κινητήρα [A]. Το $k = \rho \cdot s \cdot w / (2 \cdot \pi \cdot a)$ οπότε διατυπώνεται (28)

$$\tau = k \cdot \Phi \cdot I_T \quad 5.4.$$

5.9. Περιστροφική ταχύτητα του κινητήρα Σ.Ρ. συνεχούς ρεύματος (D.C.)

Η περιστροφική ταχύτητα από τους κινητήρες Σ.Ρ. υπάρχει η δυνατότητα να ρυθμιστούν με πολύ μεγάλη ακρίβεια. Η ταχύτητα περιστροφής ορίζεται από τη σχέση:

$$n = \frac{V - I_T \cdot R_t}{k \cdot \Phi} \text{ rpm (στροφές / ανά λεπτό)} \quad 5.5.$$

Η τάση V από την πηγή που παρέχει ρεύμα στον κινητήρα [V], στο πηνίο του επαγωγικού τυμπάνου η ένταση I_T σε [A], η αντίσταση του τυλίγματος του επαγωγικού τυμπάνου και των ψηκτρών σε [Ω]. Η $E_a = V - I_T \cdot R_t$ η αντίθετη ηλεκτρεγερτική δύναμη του κινητήρα, με την Φ μαγνητική ροή από κάθε πόλο [Wb]. (25) (28)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

6.1. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές

Οι μπαταρίες αποτελούν στοιχείο αποθήκευσης και μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης ονομάζονται πηγές ηλεκτρικής ενέργειας ή γεννήτριες ηλεκτρικής ενέργειας. Με τις επιπτώσεις στο περιβάλλον από την κλιματική αλλαγή λόγω της μόλυνσης του αέριου περιβάλλοντος, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για την εφαρμογή των μπαταριών σε αρκετούς τομείς, με ερευνητικά προγράμματα να βρίσκονται σε εξέλιξη για την βελτίωση της απόδοσης των μπαταριών.

Οι μπαταρίες είναι συσκευές ή χημικά στοιχεία που αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια. Έχουν αρκετά πλεονεκτήματα το μεγάλο εύρος χρήσης σε πολλές εφαρμογές και σε ηλεκτρικά οχήματα. Οι μπαταρίες στερεάς κατάστασης έχουν καλύτερη απόδοση, είναι ασφαλέστερες σε σχέση με τις μπαταρίες με ηλεκτρολύτες υγρούς ή πολυμερείς. Έχουν μεγάλη απόδοση σε πυκνότητα ενέργειας/βάρους, δεν έχουν μεγάλο κίνδυνο ανάφλεξης, ή αστοχίας υλικού και είναι πολύ σταθερές.

Οι υπερσυμπιεστές έχουν το μειονέκτημα να μην λειτουργούν σε δύσκολο περιβάλλον όταν έχουν βάση υγρό ηλεκτρολύτη, οπότε υπάρχει κίνδυνος για εξάτμιση ή διαρροή του υγρού. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι πιο ανθεκτικοί. Έχουν το πλεονέκτημα να αποθηκεύουν και να αποδίδουν μεγάλη πυκνότητα ενέργειας/βάρους και να τη διαθέτουν γρήγορα σε κύκλωμα κατανάλωσης.

Οι μπαταρίες (Νατρίου Na) ανήκουν στις μπαταρίες μόλυβδου οξέος. Η απόδοσή της είναι χαμηλή στη σχέση πυκνότητα ενέργειας/βάρους και ο υγρός ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι σε κλειστό περίβλημα για να αποφευχθούν διαρροές. Η βασική της εφαρμογή είναι σε οχήματα.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου Li^+ έχουν μεγάλη χωρητικότητα. Δεν έχουν θερμική σταθερότητα. (LiCoO_2 , Li-cobalt). Έχουν πολλές εφαρμογές σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα λόγω της μεγάλης πυκνότητας ενέργειας. Έχουν το μειονέκτημα αν κατά την φόρτιση και την αποφόρτιση το ρεύμα ξεπερνάει μια ορισμένη τιμή, επακολουθεί υπερθέρμανση και μεγαλύτερη πίεση.

Οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Έχουν το πλεονέκτημα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Ο βαθμός απόδοσης της κυψέλης καυσίμου είναι 60 %. Δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Όταν η κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιεί, υδρογόνο το παράγωγο προϊόν είναι νερό και ενέργεια.

Οι κυψέλες καυσίμου έχουν τα μειονεκτήματα στην αποθήκευση των αερίων απαιτούνται φιάλες στις οποίες σε αρκετές περιπτώσεις, το αέριο είναι υγροποιημένο και έχει μεγάλη πίεση στο εσωτερικό τους. Κατά συνέπεια υπάρχει κίνδυνος έκρηξης. Ο βαθμός απόδοσης της κυψέλης καυσίμου εξαρτάται από την αντίδραση αναγωγής που γίνεται στην κάθοδο. Οι αναγωγικές αντιδράσεις γίνονται με καταλύτες οι οποίοι αποτελούνται από ευγενή μέταλλα όπως η πλατίνα προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση τους αυξάνοντας έτσι το κόστος των κυψελίδων. Το υδρογόνο είναι εύφλεκτο, άοσμο, αόρατο, εκρηκτικό αέριο και σε συνδυασμό με την αποθήκευσή του σε φιάλες υψηλής πίεσης είναι επικίνδυνο καύσιμο.

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός γίνεται με την μέθοδο της βολταμετρίας. Έχει το πλεονέκτημα να παρέχει πληροφορίες για τις ηλεκτροχημικές διεργασίες, την ανάλυση της συγκέντρωσης και την κινητικότητα της αντίδρασης.

Η γραμμική σάρωση βολταμετρίας έχει το πλεονέκτημα να δίνει πληροφορίες για την μέτρηση της συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα και για την εύρεση αγνώστων στοιχείων.

Η μέθοδος της χρονοαμπερομετρίας έχει βασικό πλεονέκτημα την εφαρμογή τάσης βήματος στο ηλεκτρόδιο εργασίας, με σκοπό να προσδιοριστεί η τρέχουσα απόκριση, σύμφωνα με το νόμο Faraday.

Η μέθοδος του περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου έχει το πλεονέκτημα να καταγράφει πληροφορίες που περιγράφουν την κινητική της αντίδρασης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, Από την γωνιακή ταχύτητα, η τετραγωνική ρίζα καταγράφει τις αποκρίσεις στις μετρήσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Οι φυσικοχημικές τεχνικές έχουν το πλεονέκτημα να αποτελούν μη καταστροφικές μεθόδους ανάλυσης της επιφάνειας του υλικού.

Η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης προσδιορίζει την μορφολογία και την χημική σύνθεση της μικροδομής. Έχει το πλεονέκτημα να καταγράφει πληροφορίες από τη μέτρηση της κινητικής ενέργειας την ποσότητα των ηλεκτρονίων, δηλαδή ο αριθμός ηλεκτρονίων που παράχθηκε και οι μετρήσεις που γίνονται σε κενό χώρο. Η μέθοδος φασματοσκοπίας Raman έχει το προτέρημα να καταγράφει ακριβή αποτελέσματα από τις αναλύσεις.

Η μπαταρία Li-air έχει το πλεονέκτημα να έχει πολλές εφαρμογές στην αποθήκευση ενέργειας σε ηλεκτρικά οχήματα. Έχει πολλή καλή σχέση πυκνότητα ενέργεια/βάρους. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου Li-air, έχουν το μειονέκτημα ότι πρέπει να βελτιωθεί και να λυθεί το θέμα της σταθερότητας των ηλεκτρολυτών

κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους. Είναι ακόμα σε στάδιο έρευνας. Η Li-air απαιτεί τρία στάδια φόρτισης κάτι που αποτελεί μειονέκτημα.

Η μπαταρία λιθίου μετάλλου (Li-metal) έχει πλεονέκτημα τη μεγάλη χωρητικότητα 300 Wh/kg, πολύ γρήγορη φόρτιση και τη μεγάλη διάρκεια ζωής. Έχει μειονέκτημα στο θέμα ασφάλειας.

Η μπαταρία λιθίου θείου (Li-S), έχει πλεονέκτημα τη καλή σχέση πυκνότητας ενέργειας/βάρος λόγω του βάρους των υλικών του λιθίου, θείου, μεγάλη χωρητικότητα, με καλή δυνατότητα επαναφόρτισης. Έχει το μειονέκτημα να μην έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, να έχει κακή αγωγιμότητα και προβλήματα σταθερότητας σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Έχει το πλεονέκτημα το εξαιρετικά χαμηλότερο κόστος περίπου 80% από αυτή του Li-ion,

Ένα όχημα έχει πλεονέκτημα όταν έχει τροφοδοσία ηλεκτρικής ενέργειας από μπαταρίες (battery), επιτυγχάνει το σκοπό της κίνησης με ηλεκτρική ενέργεια αποθηκευμένη σε ηλεκτροχημικά στοιχεία. Ο μηχανισμός του οχήματος δεν παράγει ρύπους, ή βλαβερές ουσίες όπως διοξείδιο του άνθρακα, που συνήθως είναι το βασικό παράγωγο από τα οχήματα με συμβατικά καύσιμα. Η απόδοση της μπαταρίας ικανοποιεί τις ανάγκες του ηλεκτρικού οχήματος. Έχει το μειονέκτημα σε θέματα ασφάλειας, αν προκληθεί ατύχημα, ανάφλεξη ή έκρηξη.

Το υβριδικό όχημα έχει το πλεονέκτημα να κινείται με τον ηλεκτρικό κινητήρα αποκλειστικά έως μια ορισμένη ταχύτητα. Η εκπομπή των ρύπων γίνεται από την ταχύτητα των πενήντα με εξήντα χιλιομέτρων την ώρα και μετά, οπότε ο στόχος για μηδενικές εκπομπές επιτυγχάνεται έως ενός σημείου. Σίγουρα είναι ένα πιο φιλικό προς το περιβάλλον σε σύγκριση με ένα απλό όχημα με συμβατικά καύσιμα. Η τροφοδοσία του ηλεκτρικού κινητήρα προέρχεται από μια μπαταρία όπου η επαναφόρτισή της γίνεται από την γεννήτρια που συνδέεται με τον κινητήρα εσωτερικής καύσης οπότε δεν χρειάζεται εξωτερική φόρτιση .

Ένα όχημα που έχει αποθηκευμένη ενέργεια σε κυψέλες καυσίμου (fuel cells) έχει το πλεονέκτημα την απαραίτητη ηλεκτρική ενέργεια για να τροφοδοτήσει τον ηλεκτρικό κινητήρα για να κινηθεί χωρίς την χρήση συμβατικών καυσίμων. Έχει αυτονομία για αρκετά χιλιόμετρα, σε σχέση με τα απλά ηλεκτρικά οχήματα. Σε αυτή την περίπτωση αποτελεί λύση ως προς το θέμα του περιβάλλοντος.

Το σύστημα (triple hybrid) έχει για αποθήκευση μια μπαταρία, κυψέλες καυσίμου και ένα υπερπυκνωτή. Έχει το πλεονέκτημα οι τρεις πηγές ενέργειας να συνεργάζονται μεταξύ τους, για να αποδώσουν την κατάλληλη στιγμή. Αποτελεί

την καλύτερη λύση καθώς το σύστημα μπορεί να ανταπεξέλθει σχεδόν σε όλες τις προϋποθέσεις στα οχήματα που χρειάζονται ηλεκτρική ενέργεια. Κατά την κίνηση εξασφαλίζουν την κατάλληλη επιτάχυνση όταν τη χρειάζονται. Επίσης επιτυγχάνεται μηδενική εκπομπή ρύπων στο περιβάλλον.

Σε εφαρμογές στα ηλεκτρικά οχήματα, έχει 300 Wh/kg, η μπαταρία του μεταλλικού λιθίου η υψηλότερη χωρητικότητα με βάση το λίθιο, έπειτα είναι η μπαταρία της Tesla S 85 με χωρητικότητα 250 Wh/kg, το LiMn_2O_4 , με 120 Wh/kg χωρητικότητα στο ηλεκτρικό όχημα της BMW i3.

Αναφορές-Reference

- [1] Europe leads the global clean energy transition: Commission welcomes ambitious agreement on further renewable energy development in the UK, 14 June 2018, http://europa.eu/rapid/press-release_STATEMENT-18-4155_en.htm
- [2] Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτρονικά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών, Γραμματική Γούλα. 2009. <https://dias.library.tuc.gr/view/manf/16674>
- [3] Technologies, Alternative Energy, Six Lithium-ion Battery Chemistries: Not all Batteries are Created Equal, Cabe Atwell, Cabe Atwell, APR 24, 2018, <https://www.powerelectronics.com/alternative-energy/six-Li-ion-battery-chemistries-not-all-batteries-are-created-equal>,
- [4] Ren, Q.-Q., Wang, Z.-B., Ke, K., Zhang, S.-W., Yin, B.-S., NiCo₂O₄ nanosheets and nanocones as additive-free anodes for high-performance Li-ion batteries, Ceramics International 2017, 4313710,
- [5] Atomic Composing Particles – Definition, History, Electrons, Experts, Johann Wilhelm Hittorf German physicist, 2021, <https://www.world-today-news.com/atomic-composing-particles-definition-history-electrons-experts/#:~:text=Johann%20Wilhelm%20Hittorf%20In%201869%2C%20a%20German%20physicist%2C,the%20cathode%20plate%20depends%20on%20the%20gas%20pressure>
- [6] Callister's Materials Science and Engineering by R. Balasubramaniam (Wiley India Private Ltd) Difference between Schottky Defect and Frenkel Defect. <http://www.difference.minaprem.com/materials-science/difference-between-schottky-defect-and-frenkel-defect/>
- [7] Arrhenius Equation, Last updated on Jul 19, 2021, <https://dornshuld.chemistry.msstate.edu/courses/chem2/ch12/arrhenius-equation/>
- [8] Grotthuss Mechanism, ScienceDirect, Paolo Facci, in Biomolecular Electronics, 2014. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/grotthuss-mechanism>
- [9] Stabilised YSZ offers a significant part of ionic contribution to the overall conductivity, thus effectively broadening the TPB's. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/ytria-stabilised-zirconia>
- [10] Ceramics International, Available online 11 August 2021, Li₂ZrO₃ based Li-ion conductors doped with halide ions & sintered in oxygen-deficient atmosphere. Author links open overlay panel Lin Yang Zhicheng Li Caiyun Gao Shen Gong Jiahao Chen Hongzhu Chen Hong Zhang <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221024482>
- [11] Ceramics International, Latest issue Volume 47, Issue 21,1 November 2021, P. Vincenzini, World Academy of Ceramics, National Research Council, Faenza, Italy, R.K. Bordia, Clemson University, Clemson, South Carolina, United States of America Z. Fu, Wuhan University of Technology, Wuhan, China, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217315110?via%3DIhub>

[12] Lithium-Ion Batteries Health Prognosis Considering Aging Conditions, IEEE Transactions on Power Electronics (Volume: 34, Issue: 7, July 2019).

<https://ieeexplore.ieee.org/document/8477125>

[13] Καταλυτική καύση μεθανίου σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου για την απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, Γεώργιος Π. Δημούλας, Βόλος, 1998. <https://core.ac.uk/download/pdf/132804979.pdf>

[14] Europe leads the global clean energy transition: Commission welcomes ambitious agreement on further renewable energy development in the EU, 14 June 2018 Strasbourg, Anna-Kaisa.

Itkonen, Nicole Bockstaller http://europa.eu/rapid/press-release_STATEMENT-18-4155_en.htm.

[15] Χημεία για Μηχανικούς, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Πολυτεχνική Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Παναγιώτης Τσιακάρας, 2021, http://www.mie.uth.gr/n_ekp_yliko.asp?id=117

[16] H.-W. Sinn, 2017, Buffering Volatility: A Study on the Limits of Germany's Energy Revolution, Centre for Economic Studies & Ifo Institute, Munich, pp: 1-42. 2017.

[17] New Materials For Lithium-ion battery, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg, 2013, Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC, Submitted to the Faculty of Chemistry and Pharmacy on August 7, 2013.

[18] Χημεία για Μηχανικούς, 2021, Παναγιώτης Τσιακάρας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας http://www.mie.uth.gr/n_ekp_yliko.asp?id=117,

[19] European Commission, 2018, Europe on the Move - Sustainable Mobility for Europe: safe, connected, and clean COM(2018) 293 final, European Commission, Brussels, pp: 1-14.

[20] European Commission, 2018, Europe on the Move - Sustainable Mobility for Europe: safe, connected, and clean COM (2018) 293 final Annex 2, European Commission, Brussels, pp: 1-11.

[21] Breakthrough Batteries, Powering the Era of Clean Electrification, Authors, Bloch, James Newcomb, Samhita Shiledar, and Madeline Tyson* Authors listed alphabetically. All authors from Rocky Mountain Institute unless otherwise noted. Tyson, Madeline, Charlie Bloch. Breakthrough Batteries: Powering the Era of Clean Electrification. Rocky Mountain Institute, 2019. <http://www.rmi.org/breakthrough-batteries>

[22] Φυσικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού, Κυρίτσης Απόστολος, 2016, <http://www.eliasch.metal.ntua.gr/DPMS/syngammata.htm>http://mycourses.ntua.gr/course_description/index.php?cidReq=SEMFE1065

[23] Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-X, Δ. Φ. Αναγνωστόπουλος Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Ιωάννινα 2013.

[24] BNEF, 2018, Long-Term Electric Vehicle Outlook 2018 (EVO 2018), Bloomberg New Energy Finance (BNEF), pp: 1- Electrolyte for lithium and lithium-ion battery 2019, University of South Carolina,

[25] Πανεπιστημιακή Φυσική Hugh D. Young, Αναστασάκης, ΕΜΠ, Βλασσόπουλος, ΕΜΠ, Δρης, ΕΜΠ, Ζουμπούλης, ΕΜΠ, Κουτσάφτης, ΕΜΠ, Κουρουκλής, Π. Θεσσαλονίκης, Μάνεσης, Π. Ιωαννίνων, Παρασκευαΐδης, ΕΜΠ, Πιζάνιας, Π. Πάτρας, Χριστοδουλίδης, ΕΜΠ.

A. Dietrich, C. Weber, 2018, what drives profitability of grid-connected residential PV storage systems? A closer look with focus on Germany, Energy Economics, 74: 399–416. [doi:10.1016/J.ENECO.2018.06.014](https://doi.org/10.1016/J.ENECO.2018.06.014).

- [26] K. Palmer, J.E. Tate, Z. Wadud, J. Nellthorp, 2018, Total cost of ownership and market share for hybrid and electric vehicles in the UK, US and Japan, *Applied Energy*, 209: 108–119. [doi:10.1016/j.apenergy.2017.10.089](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.089).
- [27] Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: August 23, 2021, Xin-Bing Cheng, Rui Zhang, Chen-Zi Zhao, and Qiang Zhang, Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28753298/>
- [28] Τεχνολογίες Επικοινωνιών για Διασύνδεση των Ηλεκτρικών Οχημάτων με το Ευφρές Δίκτυο Ενέργειας Διπλωματική Εργασία Ξενοφών Μ. Μαυρουδής, 2016. <https://core.ac.uk/download/pdf/81560678.pdf>, 2016.
- [29] Key Aspects of Lithium Metal Anodes for Lithium Metal Batteries, 2019, Zahid Ali Ghazi, Zhenhua Sun, Chengguo Sun, Fulai Qi, Baigang An, Feng Li and Hui-Ming Cheng., *Energy & Environmental Science* Lithium Metal Anodes for Lithium Metal Batteries. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201900687>
- [30] Lithium metal anodes: Present and future, Renheng Wang, Weisheng Cui, Fulu Chu, Feixiang Wu, 7 January 2020 *Journal of Energy Chemistry*, 2020 Lithium metal anodes-Present and future. https://www.researchgate.net/publication/338428525_Lithium_metal_anodes_Present_and_future
- [31] A brief review of recent advances in garnet structured solid electrolyte based lithium metal batteries Kannan Subramanian, George V. Alexander, K. Karthik, Srabani Patra, M.S. Indu, O. V. Sreejith, Raja Viswanathan, Janani Narayanasamy, Ramaswamy Murugan (2021) 102157. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X20319836>