



UNIVERSITY OF THESSALY
SCHOOL OF ENGINEERING
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING

Diploma thesis
Electrochemical energy storage – Rechargeable batteries

by
Aristides Kapos

Supervisor
Prof. Tsiakaras Panagiotis

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

Volos, 2022



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ-
ΕΠΑΝΑΦΟΡΤΙΖΟΜΕΝΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ**

υπό

ΑΡΙΣΤΕΙΔΗ ΚΑΠΟΛΟΥ

Επιβλέπων

Καθηγητής Τσιακάρης Παναγιώτης

Διπλωματική Εργασία

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

Βόλος, 2022

© 2022 Αριστείδης Καπόλος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής
(Επιβλέπων)

Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής

Δρ. Γεώργιος Χαραλάμπους
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής

Δρ. Αγγελική Μπούζγου
Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ- ΕΠΑΝΑΦΟΡΤΙΖΟΜΕΝΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ

ΑΡΙΣΤΕΙΔΗΣ ΚΑΠΟΛΟΣ

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2022

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας,
Καθηγητής Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μείωση της κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι ένας από τους πρωταρχικούς στόχους για τον περιορισμό της μόλυνσης του περιβάλλοντος. Οι τεχνολογίες καθαρής ενέργειας και κυρίως οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας όπως οι κυψέλες καυσίμου, οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές και οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, έχουν έναν από τους πιο σημαντικούς ρόλους για την αειφόρα ανάπτυξη των κοινωνιών και την αντιστροφή αυτών των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες όπως οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος, νικελίου-καδμίου, νικελίου-υδριδίου μετάλλου, νατρίου-θείου υψηλής θερμοκρασίας, οι οξειδοαναγωγικές μπαταρίες ροής και οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως στην αποθήκευση ενέργειας μεγάλης κλίμακας, σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και σε ηλεκτρικά οχήματα.

Οι βασικοί στόχοι των ερευνών, για την ανάπτυξη προηγμένων επαναφορτιζόμενων μπαταριών, είναι να γίνουν πιο αξιόπιστες, με χαμηλότερο κόστος, με μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και διάρκεια ζωής και να παρέχουν ασφάλεια. Σε αυτή την κατεύθυνση νέες χημείες μπαταριών, νέα ενεργά και ανενεργά υλικά, ηλεκτρολύτες και η βελτίωση των ήδη εμπορικών επαναφορτιζόμενων μπαταριών βρίσκονται στο επίκεντρο των ερευνών τα τελευταία χρόνια.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση των χαρακτηριστικών και των τελευταίων τεχνολογικών εξελίξεων των εμπορικών επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Επιπλέον, γίνεται αναφορά στις νέες τεχνολογίες επαναφορτιζόμενων μπαταριών και συγκεκριμένα αναλύονται οι επαναφορτιζόμενες

μπαταρίες ιόντων-νατρίου και ιόντων-καλίου, οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μετάλλου-θείου (λιθίου-θείου, νατρίου-θείου χαμηλής θερμοκρασίας και μαγνησίου-θείου) και οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μετάλλου-αέρα (λιθίου-αέρα, νατρίου-αέρα, ψευδαργύρου-αέρα). Η ανάλυση περιλαμβάνει τις βασικές αρχές λειτουργίας αυτών των επαναφορτιζόμενων μπαταριών νέας γενιάς, την αναφορά των βασικών προβλημάτων που αντιμετωπίζουν, τις στρατηγικές που ακολουθούνται στην βιβλιογραφία για την εξάλειψη αυτών των προβλημάτων και τις μελλοντικές κατευθύνσεις ώστε να μπορέσει να καταστεί εφικτή η πρακτική εφαρμογή τους.

Λέξεις-κλειδιά: Ηλεκτροχημικές συσκευές, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, μπαταρίες-ιόντων μετάλλου, μπαταρίες μετάλλου-θείου, μπαταρίες μετάλλου-αέρα

Electrochemical energy storage – Rechargeable batteries

ARISTIDES KAPOLOS

Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, 2022

Supervisor: Dr. Panagiotis Tsiakaras

Professor of Energy and Conversions Systems

Abstract

Reducing the consumption of fossil fuels, which are the main source for electricity generation, is one of the primary objectives for reducing environmental pollution. Clean energy technologies, in particular electrochemical energy storage and conversion technologies such as fuel cells, electrochemical supercapacitors, and rechargeable batteries, have one of the most important roles to play in the sustainable development of societies and in reversing these environmental impacts.

Rechargeable batteries such as lead-acid batteries, nickel-cadmium batteries, nickel metal-hydride batteries, high-temperature sodium-sulfur batteries, redox flow batteries and lithium-ion batteries are electrochemical energy storage devices used in a wide range of applications such as large-scale energy storage, portable electronic devices, and electric vehicles.

The key research goals for the development of advanced rechargeable batteries, are to make them more reliable, lower cost, higher energy density, longer cycle life and have greater safety. In this direction, new battery chemistries, new active and inactive materials, electrolytes concepts and the improvement of already commercial rechargeable batteries have been at the focus of research in recent years.

In the current thesis, a literature review of the characteristics and the latest technological developments of commercial rechargeable batteries is presented. In addition, new rechargeable battery technologies are discussed and in particular, rechargeable sodium-ion and potassium-ion batteries, rechargeable metal-sulfur batteries (lithium-sulfur, sodium-sulfur low-temperature and magnesium-sulfur) and rechargeable metal-air batteries (lithium-air, sodium-air, zinc-air). The analysis includes the basic principles of operation of these next generation rechargeable batteries, a discussion of the main problems they face, the strategies

followed in the literature to eliminate these problems and future directions to enable their practical application.

Keywords: Electrochemical devices, rechargeable batteries, metal-ion batteries, metal-sulfur batteries, metal-air batteries

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iv
Abstract	vi
Κατάλογος Σχημάτων	x
Κατάλογος πινάκων	xiv
Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο 1.	5
Βασικές αρχές ηλεκτροχημείας	5
1.1 Ηλεκτροχημικό στοιχείο	5
1.2 Νόμοι του Faraday	7
1.3 Εξίσωση του Nernst	7
1.4 Εξίσωση Butler-Volmer	9
1.5 Χαρακτηριστικές παράμετροι των ηλεκτροχημικών συσκευών και σχετικές έννοιες	13
Κεφάλαιο 2.	15
Ηλεκτροχημικές συσκευές	15
2.1 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες	15
2.2 Κυψέλες καυσίμου	16
2.3 Ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές	19
2.4 Επαναφορτιζόμενες Μπαταρίες	23
2.4.1 Ιστορική αναδρομή	23
2.4.2 Βασικές αρχές λειτουργίας μπαταριών	24
2.4.3 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μολύβδου-οξέος	29
2.4.4 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου	34
2.4.5 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-υδριδίου μετάλλου	37
2.4.6 Επαναφορτιζόμενες οξειδοαναγωγικές μπαταρίες ροής	39
2.4.7 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νατρίου-θείου υψηλής θερμοκρασίας	42
Κεφάλαιο 3.	44
Μπαταρίες ιόντων-μετάλλου	44

3.1	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων-λιθίου	44
3.2	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων-νατρίου	64
3.3	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων-καλίου	76
Κεφάλαιο 4.		84
Μπαταρίες μετάλλου-θείου		84
4.1	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου-θείου	84
4.2	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νατρίου-θείου θερμοκρασίας δωματίου.....	97
4.3	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μαγνησίου-θείου	106
Κεφάλαιο 5.		111
Μπαταρίες μετάλλου-αέρα (οξυγόνου)		111
5.1	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου-αέρα (οξυγόνου)	111
5.2	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νατρίου-αέρα (οξυγόνου).....	128
5.3	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα	136
Κεφάλαιο 6.		142
Συμπεράσματα		142
Βιβλιογραφία		144

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση του στοιχείου Daniell [8].	6
Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της πτώσης του δυναμικού του στοιχείου σε συνάρτηση του ρεύματος που χρησιμοποιείται κατά την αποφόρτιση [12].	10
Σχήμα 3. Σχηματική παράσταση της εξίσωσης Butler-Volmer [16].	12
Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση ενός ηλεκτροχημικού αισθητήρα ανίχνευσης αερίων [19].	15
Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση κυψέλης καυσίμου με υδρογόνο και οξυγόνο ως καύσιμα [27].	17
Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση της δομής του ηλεκτροχημικού πυκνωτή διπλού στρώματος [43].	20
Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση υπερπυκνωτή ιόντων-λιθίου κατά την διαδικασία της φόρτισης [50].	22
Σχήμα 8. Σχηματική απεικόνιση τυπικών σχημάτων επαναφορτιζόμενων μπαταριών: (A) κουμπί, (B) κυλινδρικό, (C) πρισματικό, (D) pouch [58].	24
Σχήμα 9. (i) Απεικόνιση ηλεκτροχημικών στοιχείων συνδεδεμένων παράλληλα a), σε σειρά b), (ii) πακέτο μπαταριών, (iii) συστοιχία μπαταριών (24 kWh Nissan Leaf Li-ion battery) [60, 61].	25
Σχήμα 10. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας κατά την αποφόρτιση [11].	26
Σχήμα 11. Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας της μπαταρίας κατά την διάρκεια της φόρτισης [11].	27
Σχήμα 12. Σχηματική απεικόνιση της αύξησης της τάσης της μπαταρίας κατά την διαδικασία φόρτισης με σταθερή τιμή ρεύματος [62].	27
Σχήμα 13. Σχηματική απεικόνιση της πτώσης της τιμής του ρεύματος κατά την διαδικασία φόρτισης με σταθερή τάση [62].	28
Σχήμα 14. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής μπαταρίας μολύβδου-οξέος [65].	30
Σχήμα 15. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας μολύβδου-άνθρακα [27].	32
Σχήμα 16. Σχηματική απεικόνιση της δομής της UltraBattery [27].	33
Σχήμα 17. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας νικελίου-καδμίου [27].	35
Σχήμα 18. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας νικελίου-υδριδίου μετάλλου [71].	38
Σχήμα 19. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας ροής [27].	40
Σχήμα 20. i) Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας, ii) του πακέτου μπαταριών, iii) συστοιχία μπαταριών νατρίου-θείου υψηλής θερμοκρασίας [76].	43
Σχήμα 21. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας ιόντων-λιθίου [79].	45

Σχήμα 22. Σχηματική απεικόνιση των μπαταριών ιόντων-λιθίου 18650 και 21700 [85].	47
Σχήμα 23. Σχηματική απεικόνιση του SEI που δημιουργείται στην άνοδο της μπαταρίας ιόντων-λιθίου [86].	48
Σχήμα 24. Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής των καθόδων της μπαταρίας Li-ion (a) πολυεπίπεδη δομή, (b) σπινελική δομή, (c) δομή ολιβίνης και (d) ταβορίτης [82].	50
Σχήμα 25. Σχηματική απεικόνιση των τριών μηχανισμών αντίδρασης μεταξύ του ιόντος λιθίου και των υλικών ανόδου των μπαταριών ιόντων-λιθίου [96].	54
Σχήμα 26. Σχηματική απεικόνιση της μεταβολής του όγκου του πυριτίου κατά την διάρκεια της κραματοποίησης/αποκραματοποίησης [97].	54
Σχήμα 27. (a), (b) SEM μικρογραφίες των Fe ₂ O ₃ νανοσωλήνων σε διαφορετικές μεγεθύνσεις [102].	56
Σχήμα 28. Σχηματική απεικόνιση της επιμετάλλωσης/απογύμνωσης του λιθίου και της δημιουργίας δενδριτών στην επιφάνεια «γυμνής» ανόδου καθώς και της ομοιόμορφης επιμετάλλωσης/απογύμνωσης με την παρουσία τεχνητού SEI [110].	58
Σχήμα 29. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επιμετάλλωσης του λιθίου στον 3D ALD-CNTS συλλέκτη ρεύματος [111].	59
Σχήμα 30. a) Σχηματική απεικόνιση στοίβας μπαταριών ιόντων-λιθίου. b) Σχηματική απεικόνιση στοίβας μπαταριών ιόντων-λιθίου στερεού ηλεκτρολύτη [122].	62
Σχήμα 31. (a) Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας στερεάς κατάστασης. (b) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επιμετάλλωσης/απογύμνωσης του λιθίου κατά την φόρτιση/αποφόρτιση [124].	63
Σχήμα 32. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας ιόντων-νατρίου [128].	64
Σχήμα 33. Σχηματική απεικόνιση της ανόδου NTP/C-CNTs [136].	66
Σχήμα 34. (a) Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού SEI και δενδριτών στην επιφάνεια της μεταλλικής ανόδου. (b) Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού στρώματος κράματος Na-Sn και NaCl SEI, που έχει ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη επιμετάλλωση/απογύμνωση και την μη δημιουργία δενδριτών [144].	69
Σχήμα 35. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας της 3D Na/Na ανόδου [146].	70
Σχήμα 36. Σχηματική απεικόνιση της δομής των οξειδίων μετάλλων a) δομής τούνελ b) τύπου O ₃ , c) τύπου P ₂ [147].	70
Σχήμα 37. (A) SEM (B, C) TEM και (D) HRTEM μικρογραφίες των NMTO νανοράβδων. Στην μικρογραφία (C) απεικονίζεται η περίθλαση μία συγκεκριμένης περιοχής (SAED) μιας μοναδικής νανοράβδου [148].	71
Σχήμα 38. Σχηματική απεικόνιση της νανოსύνθετης καθόδου και της μεταφοράς των ηλεκτρονίων και των ιόντων μέσα από τα κανάλια του CMK-3 [153].	73

Σχήμα 39. Σχηματική απεικόνιση της SEM μικρογραφίας του $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ [155].	74
Σχήμα 40. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας ιόντων-καλίου με ηλεκτρόδια τύπου παρεμβολής [165].	76
Σχήμα 41. a) SEM μικρογραφία των HCSs. b) HRTEM μικρογραφία της HCS [167].	77
Σχήμα 42. Σχηματική απεικόνιση του 3D SbNPs@C υβριδικού ηλεκτροδίου [172].	79
Σχήμα 43. a) Μικρογραφία από το SEM του b) Μικρογραφία από το TEM του c) Μικρογραφία από HRTEM του $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{N-C}$ [175].	80
Σχήμα 44. (A) Σχηματική απεικόνιση της καθόδου $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. (B,C) [178].	81
Σχήμα 45. Σχηματική απεικόνιση των SEM μικρογραφιών (a) του KHCF και (b) του KHCF@PPy [182].	82
Σχήμα 46. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής μπαταρίας λιθίου-θείου [185].	85
Σχήμα 47. Σχηματική απεικόνιση του freestanding 3D συνθέτου γραφενίου-θείου [190].	87
Σχήμα 48. a) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας δημιουργίας του αεροπηκτώματος PGCNF/S και η μεγάλη ικανότητα για αποθήκευση ιόντων λιθίου. b) Σχηματική απεικόνιση του περιορισμού των πολυσουλφιδίων στο εσωτερικό της δομής της καθόδου [193].	88
Σχήμα 49. Σχηματική απεικόνιση της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων του οξειδίου του σιδήρου με το θείο και τα πολυσουλφίδια κατά την φόρτιση/αποφόρτιση της μπαταρίας Li-S [194].	89
Σχήμα 50. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας του καταλυτικού ηλεκτροδίου $\text{S}@\text{CNTs}/\text{Co}_3\text{S}_4@\text{NC}$ [196].	90
Σχήμα 51. (a) Σχηματική απεικόνιση της δομής της καθόδου S/NCM811 και της λειτουργίας της. (b) SEM μικρογραφία του σύνθετου S/NCM811 [197].	91
Σχήμα 52. a) Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης του ηλεκτροδίου CNF/S/PANi b) SEM μικρογραφία του CNF/S/PANi [200].	91
Σχήμα 53. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας της σύνθετης καθόδου γραφενίου/ Li_2S /άνθρακα [201].	92
Σχήμα 54. Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης της μπαταρίας Li-S με το φιλμ γραφενίου/ TiO_2 [205].	93
Σχήμα 55. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας Li-S στερεάς κατάστασης και των SEM μικρογραφιών του στερεού ηλεκτρολύτη και της συνθέτης καθόδου [210].	96
Σχήμα 56. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας της καθόδου και της μπαταρίας στερεάς κατάστασης λιθίου-θείου που δημιουργήθηκε [211].	96
Σχήμα 57. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής μπαταρίας νατρίου-θείου θερμοκρασίας δωματίου και των προβλημάτων που αντιμετωπίζει [214].	98

Σχήμα 58. a) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας δημιουργίας της καθόδου CC@MnO ₂ @Na ₂ S ₆ . b) SEM μικρογραφίες του CC@MnO ₂ υποστρώματος σε διαφορετικές μεγεθύνσεις όπου φαίνεται το 3D ανοιχτό διάστημα μεταξύ των νανοβελόνων [222].	101
Σχήμα 59. a) Απεικονίζεται η SEM μικρογραφία των κοίλων νανόσφαιρων Na ₂ S ενσωματωμένων σε ιεραρχικό σπογγώδη και αγώγιμο πλαίσιο άνθρακα b) απεικονίζεται η TEM μικρογραφία [223].	102
Σχήμα 60. Σχηματική απεικόνιση του ομοιόμορφου SEI το οποίο δημιουργήθηκε στην επιφάνεια της ανόδου νατρίου [224].	103
Σχήμα 61. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας του σύνθετο ηλεκτροδίου S@Co/C/rGO (a-c). Σχηματική απεικόνιση των πλεονεκτημάτων που προσφέρει το σύνθετο ηλεκτρόδιο S@Co/C/rGO (d-g) [230].	104
Σχήμα 62. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας Na-S με το Al ₂ O ₃ -Nafion μεμβράνη ως διαχωριστή [233].	105
Σχήμα 63. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας νατρίου-θείου θερμοκρασίας δωματίου με την προσθήκη interlayer [234].	105
Σχήμα 64. Σχηματική απεικόνιση της δομής μπαταρίας μαγνησίου-θείου και των χαρακτηριστικών προβλημάτων που εμφανίζονται κατά την λειτουργία της [237].	107
Σχήμα 65. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας Mg-S που δημιουργήθηκε, b) διαδικασία σχηματισμού του CNF-διαχωριστή, c) SEM μικρογραφία του στρώματος CNF [243].	109
Σχήμα 66. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής μη-υδατικής μπαταρίας Li-O ₂	112
Σχήμα 67. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της ανάγωγης του οξυγόνου (ORR) των μη-υδατικών μπαταριών Li-O ₂ [252].	113
Σχήμα 68. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας σύνθεσης του free-standing N-CNTs@SS [263]	116
Σχήμα 69. Σχηματική απεικόνιση των μικρογραφιών SEM του CNT, a) σε χαμηλή μεγέθυνση και b) σε υψηλή μεγέθυνση [264].	117
Σχήμα 70. Απεικόνιση των SEM μικρογραφιών του ηλεκτροδίου Au/Ni a) όπως αρχικά δημιουργήθηκε b) μετά την αποφόρτιση στον 110 κύκλο c) μετά την φόρτιση στον 110 κύκλο [271].	119
Σχήμα 71. (a) Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτροδίου FeCo ₂ O ₄ @Ni. (b) SEM μικρογραφία του FeCo ₂ O ₄ @Ni [275].	120
Σχήμα 72. Σχηματική απεικόνιση της δομής της υδατικής μπαταρίας λιθίου-οξυγόνου [289]	125
Σχήμα 73. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μη-υδατικής μπαταρίας Na-O ₂ [306].	128

Σχήμα 74. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας σύνθεσης των PCS και του ηλεκτροδίου καθόδου κατασκευασμένο από PCS [310].	131
Σχήμα 75. Σχηματική απεικόνιση της δομής του ηλεκτροδίου καθόδου C@NiCo ₂ O ₄ -NAs [312].	132
Σχήμα 76. Σχηματική απεικόνιση της επιμετάλλωσης απογύμνωσης στην μεταλλική ανόδου νατρίου και στην άνοδο Na/NSCNT [313].	132
Σχήμα 77. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής υβριδικής μπαταρίας Na-O ₂ [308].	133
Σχήμα 78. a) Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας του ηλεκτροδίου VGC (b-c) χαμηλής μεγέθυνσης μικρογραφίες SEM (d-e) υψηλής μεγέθυνσης μικρογραφίες SEM [315].	134
Σχήμα 79. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας Na-O ₂ με την υγρή άνοδο [318].	135
Σχήμα 80. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης των a) δύο ηλεκτροδίων και b) των τριών ηλεκτροδίων της μπαταρίας ψευδαργύρου-αέρα [320].	137
Σχήμα 81. Σχηματική απεικόνιση της δομής του ηλεκτροδίου αέρα [327].	139
Σχήμα 82. (a) Σχηματική απεικόνιση του καταλύτη RuO ₂ -MCNAs. (b-d) SEM μικρογραφίες του καταλύτη RuO ₂ -MCNAs [331].	140

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των τεχνολογιών κυψελών καυσίμου [22].	19
Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά των διαφορετικών υπερπυκνωτών [55].	22
Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές ιδιότητες των οξειδοαναγωγικών μπαταριών ροής [27].	41
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά των ενεργών υλικών της καθόδου της μπαταρίας Li-ion [82].	46
Πίνακας 5. Σύγκριση των διαφορετικών τεχνολογιών των μπαταριών ιόντων-λιθίου [84].	46

Εισαγωγή

Η ενέργεια και πιο συγκεκριμένα η ηλεκτρική ενέργεια, αποτελεί τον πυρήνα για την ανάπτυξη των σύγχρονων κοινωνιών. Η τεράστια αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού σε συνδυασμό με τις τεχνολογικές εξελίξεις θεωρούνται οι βασικοί παράγοντες πίσω από την μεγάλη αύξηση της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας τον τελευταίο μισό αιώνα. Η παγκόσμια κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας αναμένεται να τριπλασιαστεί μέχρι το τέλος του 21 αιώνα, λόγω της αύξησης του παγκοσμίου πληθυσμού και τις αναμενόμενα αυξημένες απαιτήσεις για ηλεκτρική ενέργεια σε βιομηχανικούς και εμπορικούς τομείς [1].

Επί του παρόντος, τα ορυκτά καύσιμα όπως ο γαιάνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, είναι οι πρωτογενείς πηγές για την κάλυψη των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών, καθώς το 70% της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται από την κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων για τις μεταφορές, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την θέρμανση [1]. Η εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας έχει οδηγήσει σε πολυάριθμες περιβαλλοντικές προκλήσεις, όπως την εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων, την μόλυνση του αέρα, τις απροσδόκητες διακυμάνσεις του κλίματος, την μόλυνση του ύδατος και του εδάφους και την δραματική αύξηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Σε διεθνές επίπεδο τα τελευταία χρόνια γίνονται μεγάλες προσπάθειες για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων. Η επιτακτική ανάγκη για τον περιορισμό της αύξησης της θερμοκρασίας και την διατήρηση αυτής της αύξησης κάτω από 1.5 °C μέχρι το τέλος του εικοστού πρώτου αιώνα απαιτεί καθοριστικές δράσεις και κοινές διακρατικές συμφωνίες, πριν οι επιπτώσεις στο περιβάλλον γίνουν μη αναστρέψιμες. Ως εκ τούτου, για ένα βιώσιμο ενεργειακό μέλλον, χρειάζονται νέες τεχνολογίες και νέοι τρόποι σκέψης όσον αφορά την παραγωγή, αποθήκευση, μεταφορά και κατανάλωση ενέργειας [2].

Οι τεχνολογίες καθαρής ενέργειας, που περιλαμβάνουν την παραγωγή, την αποθήκευση και την μετατροπή ενέργειας, διαδραματίζουν τον πλέον σημαντικό ρόλο στη δημιουργία μίας περιβαλλοντικά βιώσιμης κοινωνίας και γίνονται τα πιο κρίσιμα στοιχεία για την αντιμετώπιση της εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων και της παγκόσμιας ρύπανσης. Ανάμεσα στις τεχνολογίες καθαρής ενέργειας, οι ηλεκτροχημικές διεργασίες θεωρούνται από τις πιο εφικτές, φιλικές προς το περιβάλλον και βιώσιμες. Οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας, όπως οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές και οι κυψέλες καυσίμου έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε

πληθώρα εφαρμογών μεγάλης ισχύος, όπως στην αποθήκευση και μετατροπή ενέργειας μεγάλης κλίμακας και σε εφαρμογές μικρότερης ισχύος όπως στις φορητές ηλεκτρικές συσκευές και στα ηλεκτρικά/υβριδικά αυτοκίνητα [3].

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες αποτελούν θεμελιώδες τεχνολογικό επίτευγμα για την ανάπτυξη των σύγχρονων κοινωνιών. Αποθηκεύουν την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική μορφή και μπορούν να την αποδώσουν ως ηλεκτρική ενέργεια όταν αυτή ζητηθεί με κυκλικό τρόπο. Οι διάφορες τεχνολογίες επαναφορτιζόμενων μπαταριών που έχουν εμπορευματοποιηθεί τα τελευταία 150 χρόνια περιλαμβάνουν τις μπαταρίες μολύβδου-οξέος, νικελίου-καδμίου, νικελίου-υδριδίου μετάλλου, τις μπαταρίες νατρίου-θείου υψηλής θερμοκρασίας, τις οξειδοαναγωγικές μπαταρίες ροής και τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου [4, 5].

Τα τελευταία δέκα χρόνια η έρευνα για την ανάπτυξη προηγμένων επαναφορτιζόμενων μπαταριών έχει έρθει στο προσκήνιο, για τρεις βασικούς λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι η ανάπτυξη μικρότερων, ευέλικτων, με χαμηλότερο κόστος, με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και με μεγαλύτερη ασφάλεια, επαναφορτιζόμενων μπαταριών που θα έχουν εφαρμογή σε φορητές ηλεκτρικές συσκευές ώστε να μπορούν να ανταπεξέλθουν στα νέα τεχνολογικά δεδομένα. Μία δεύτερη πτυχή που έχει φέρει τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες στο προσκήνιο των ερευνών είναι η ανάπτυξη των ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, για να μπορέσουν να ανταπεξέλθουν στις απαιτήσεις της ηλεκτροκίνησης, θα πρέπει να έχουν ενεργειακή πυκνότητα 750 Wh L^{-1} η κάθε μπαταρία ή 500 Wh L^{-1} η στοιβία μπαταριών ώστε να μπορούν να καλύψουν απόσταση 500 χιλιομέτρων σε μία αποφόρτιση. Τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα έπειτα από πολλά χρόνια έχουν κερδίσει την αξιοπιστία στην αγορά αυτοκινήτων και η παραγωγή τους αναμένεται να γίνει μαζικότερη, καθώς οι μηχανές εσωτερικής καύσης αναμένεται να καταργηθούν με γνώμονα την μείωση των αέριων ρύπων. Είναι χαρακτηριστικό ότι όλες οι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Τέλος, η αξιόπιστη και χαμηλή σε κόστος ηλεκτροχημική αποθήκευση ενέργειας μεγάλης κλίμακας, αξιοποιώντας τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, είναι ένας ακόμα λόγος για το αυξανόμενο ενδιαφέρον προς τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Τα χαρακτηριστικά που θα πρέπει να εμφανίζουν οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες που χρησιμοποιούνται σε στατικές εφαρμογές είναι να μπορούν να εκτελούν περισσότερους από 8000 κύκλους, να έχουν χαμηλό κόστος και να έχουν ενεργειακή απόδοση μεγαλύτερη από 90% [6].

Επί του παρόντος, τεράστιες ερευνητικές προσπάθειες πραγματοποιούνται για την δημιουργία επαναφορτιζόμενων μπαταριών επόμενης γενιάς, με νέα, διαφορετικά στοιχεία, που θα λειτουργήσουν ως στοιχεία ανόδου και καθόδου να ερευνώνται, με κύριο στόχο την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας, την μείωση του κόστους και την αύξηση την διάρκεια

ζωής τους. Οι μπαταρίες ιόντων-μετάλλου, αποτελούν μία μεγάλη κατηγορία επαναφορτιζόμενων μπαταριών που περιλαμβάνει τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου, ιόντων-νατρίου και ιόντων-καλίου. Από τις πιο ενδιαφέρουσες επιστημονικά και εμπορικά διαθέσιμες εφαρμογές της ηλεκτροχημείας είναι οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου οι οποίες εισήχθησαν στην αγορά το 1991. Οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου είναι αυτή την στιγμή οι πιο επιτυχημένες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και θα συνεχίσουν να αποτελούν την μπαταρία επιλογής για πολλές ακόμα δεκαετίες. Πάραυτα, οι συγκεκριμένες μπαταρίες έχουν φτάσει στα όρια τους σχετικά με την ενεργειακή πυκνότητα που μπορούν να επιτύχουν. Οι έρευνες που πραγματοποιούνται τα τελευταία χρόνια για τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου, έχουν να κάνουν κυρίως με την χρησιμοποίηση, νανοδομημένων υλικών, νέων ενεργών υλικών και διαφορετικών μηχανισμών αποθήκευσης του φορτίου, την χρησιμοποίηση μετάλλου λιθίου ως άνοδο και την δημιουργία μπαταριών ιόντων-λιθίου στερεάς κατάστασης με στόχο την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας, την διάρκεια ζωής της ασφάλειας και την μείωση του κόστους.

Οι μπαταρίες ιόντων-νατρίου και ιόντων-καλίου έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια, ως εναλλακτικές τεχνολογίες της μπαταρίας ιόντων-λιθίου, καθώς το νάτριο και το κάλιο εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του λιθίου, βρίσκονται σε αφθονία στην φύση, μπορώντας έτσι να επιλύσουν το πρόβλημα που εμφανίζεται με την μείωση των αποθεμάτων του λιθίου, ενώ ως τεχνολογίες έχουν χαμηλό κόστος. Η μπαταρία ιόντων-νατρίου είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην εμπορευματοποίηση κυρίως για αποθήκευση ενέργειας μεγάλης κλίμακας. Η χρησιμοποίηση θείου ως ενεργού υλικού καθόδου σε συνδυασμό με μεταλλική άνοδο, έχει δημιουργήσει μία νέα κατηγορία επαναφορτιζόμενων μπαταριών με υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, χωρητικότητα και χαμηλότερο κόστος από τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου. Οι μπαταρίες μετάλλου-θείου, όπως η μπαταρία λιθίου-θείου, νατρίου-θείου χαμηλής θερμοκρασίας και μαγνησίου-θείου είναι τρεις από τις νέες αυτές τεχνολογίες επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Την τελευταία πενταετία τεράστια πρόοδος έχει επιτευχθεί και πολλές προκλήσεις έχουν επιλυθεί ιδιαίτερα για την μπαταρία λιθίου-θείου, η οποία έχει προσελκύσει το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον και αναμένεται να εμπορευματοποιηθεί μαζικά τα επόμενα χρόνια.

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μετάλλου-αέρα είναι και αυτές μεταξύ των υποψηφίων για την ανάπτυξη επαναφορτιζόμενων μπαταριών επόμενης γενιάς. Μέχρι στιγμής πολλές μπαταρίες μετάλλου-αέρα έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας αλκάλια (λίθιο, νάτριο) ή στοιχεία μεταπτώσεως (ψευδάργυρος) ως ενεργά υλικά της ανόδου και οξυγόνο ως ενεργό υλικό της καθόδου. Οι μπαταρίες μετάλλου-αέρα έχουν την μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα συγκριτικά με τις υπόλοιπες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και αποτελούν μία ιδιαίτερη τεχνολογία

επαναφορτιζόμενων μπαταριών καθώς το ενεργό υλικό της καθόδου (οξυγόνο) δεν αποθηκεύεται στην μπαταρία αλλά λαμβάνεται από τον εξωτερικό αέρα. Η άμεση εμπορευματοποίηση τους παρεμποδίζεται από λειτουργικές προκλήσεις που εμφανίζουν, όμως οι έρευνες της τελευταίας δεκαετίας έχουν οδηγήσει σε σημαντική πρόοδο.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η βιβλιογραφική ανασκόπηση των εμπορικών επαναφορτιζόμενων μπαταριών, αλλά και η αναφορά των τελευταίων τεχνολογικών εξελίξεων και των κύριων στρατηγικών που ακολουθούνται για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες επομένης γενιάς ώστε να μπορέσουν να εμπορευματοποιηθούν και να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές.

Στο Κεφάλαιο 1, περιγράφονται οι βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας και η βασική ορολογία χαρακτηρισμού των ηλεκτροχημικών συσκευών.

Στο Κεφάλαιο 2, γίνεται αναφορά στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες, τις κυψέλες καυσίμου και τους ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές. Επιπρόσθετα, στο κεφάλαιο αυτό αναφέρεται η ιστορική αναδρομή των μπαταριών, η βασική αρχή λειτουργίας τους και περιγράφονται οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μολύβδου-οξέος, νικελίου-καδμίου, νικελίου-υδριδίου μετάλλου, οι οξειδοαναγωγικές μπαταρίες ροής και οι μπαταρίες νατρίου-θείου υψηλής θερμοκρασίας.

Στο Κεφάλαιο 3, περιγράφονται οι μπαταρίες ιόντων-μετάλλου και πιο συγκεκριμένα οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων-λιθίου, ιόντων-νατρίου, ιόντων-καλίου και οι τελευταίες τεχνολογικές εξελίξεις αυτών.

Στο Κεφάλαιο 4, περιγράφονται οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μετάλλου-θείου και ειδικότερα οι μπαταρίες λιθίου-θείου, νατρίου-θείου χαμηλής θερμοκρασίας, μαγνησίου-θείου, τα βασικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν και οι στρατηγικές που ακολουθούνται για την επίλυσή τους.

Στο Κεφάλαιο 5, παρουσιάζονται οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μετάλλου-αέρα, πιο αναλυτικά οι λιθίου-αέρα, οι νατρίου-αέρα, οι ψευδάργυρου-αέρα ενώ επιπλέον αναλύονται οι βασικοί περιορισμοί και λύσεις ώστε να μπορέσουμε να μεταβούμε στην πρακτική εφαρμογή αυτών των τεχνολογιών.

Τέλος στο Κεφάλαιο 6, αναφέρονται τα συμπεράσματα και οι κατευθύνσεις για περαιτέρω έρευνα αναφορικά με τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.

Κεφάλαιο 1.

Βασικές αρχές ηλεκτροχημείας

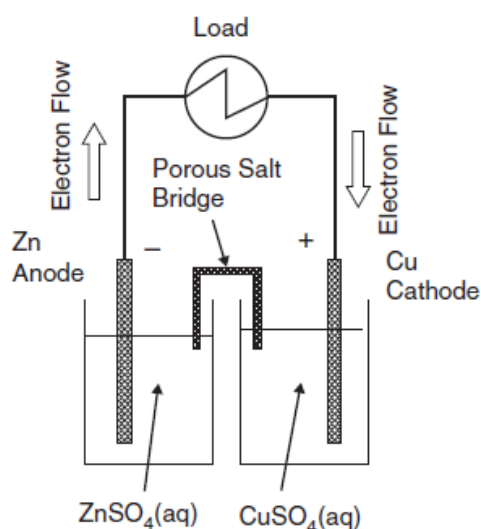
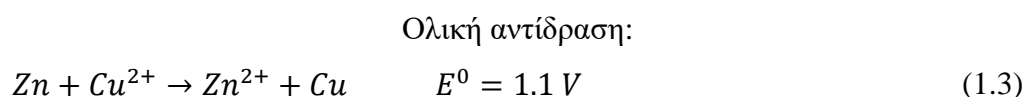
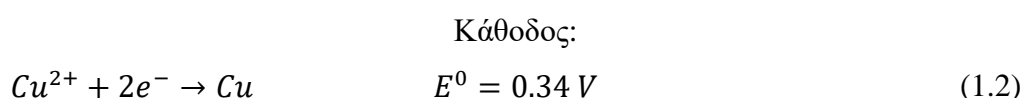
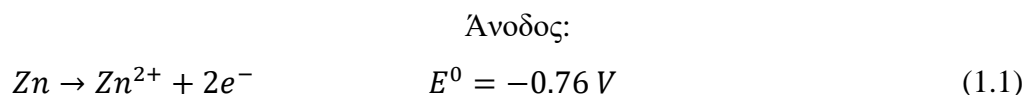
1.1 Ηλεκτροχημικό στοιχείο

Οι περισσότερες χημικές διαδικασίες που πραγματοποιούνται τόσο στο ανθρώπινο σώμα, όσο και στο περιβάλλον, βασίζονται σε χημικές αντιδράσεις στις οποίες γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ δύο σωμάτων. Στην περίπτωση μίας κλασσικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης το οξειδωτικό και το αναγωγικό σώμα βρίσκονται σε άμεση επαφή και γίνεται απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα σώμα στο άλλο. Όταν όμως αυτά τα δύο σώματα δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή και η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται μέσω ενός τρίτου σώματος, όπως μέσα από έναν μεταλλικό αγωγό, τότε η αντίδραση που πραγματοποιείται ονομάζεται ηλεκτροχημική αντίδραση. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία αποτελούν τη συστατική μονάδα των ηλεκτροχημικών διατάξεων, στα οποία συντελούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και ο κλάδος της χημείας που τις μελετά ονομάζεται ηλεκτροχημεία. Στην γενική τους μορφή τα ηλεκτροχημικά στοιχεία αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία είναι βυθισμένα μέσα σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα και η χημική ενέργεια των ενεργών υλικών των δύο ηλεκτροδίων μετατρέπεται σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια [7].

Οι βασικές αρχές που διέπουν το ηλεκτροχημικό στοιχείο, μπορούν να αναλυθούν μέσα από το στοιχείο Daniell, το οποίο εφευρέθηκε από τον John Frederic Daniell το 1836. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1**, το στοιχείο Daniell αποτελείται από δύο ημιστοιχεία: την άνοδο ψευδαργύρου (Zn), αριστερό ημιστοιχείο, που είναι εμποτισμένη σε διάλυμα θειικού ψευδαργύρου ($ZnSO_4$) και την κάθοδο χαλκού (Cu), δεξί ημιστοιχείο, η οποία βρίσκεται μέσα σε διάλυμα θειικού χαλκού ($CuSO_4$). Τα δύο ημιστοιχεία συνδέονται μεταξύ τους εξωτερικά με ένα μεταλλικό αγωγό. Το κύκλωμα κλείνει με μία γέφυρα άλατος που συνήθως είναι ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη όπως χλωριούχο κάλιο (KCl) ή θειικό νάτριο (Na_2SO_4). Όταν το στοιχείο συνδεθεί σε ένα κύκλωμα, στην άνοδο του στοιχείου λαμβάνει χώρα η οξείδωση, όπου ο ψευδάργυρος οξειδώνεται σε ιόντα Zn^{2+} και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια διέρχονται

μέσα από τον μεταλλικό αγωγό με κατεύθυνση προς την κάθοδο του στοιχείου, που γίνεται η αναγωγή των ιόντων χαλκού (Cu^{2+}) σε χαλκό [7].

Η ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η γέφυρα άλατος διατηρεί την ηλεκτρική ουδετερότητα των δύο διαφορετικών διαλυμάτων καθώς δεν επιτρέπει την ανάμιξη τους, κάτι που θα είχε ως αποτέλεσμα τον τερματισμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, αλλά ταυτόχρονα επιτρέπει την διέλευση των ιόντων. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που γίνονται στα δύο ημιστοιχεία καθώς και η ολική αντίδραση είναι [7]:



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση του στοιχείου Daniell [8].

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία διακρίνονται περαιτέρω σε γαλβανικά και ηλεκτρολυτικά ανάλογα με τις διεργασίες που γίνονται σε αυτά. Στα γαλβανικά στοιχεία, η αποθηκευμένη χημική ενέργεια των ενεργών υλικών των δύο ηλεκτροδίων, μετατρέπεται σε ηλεκτρική μέσα από αυθόρμητες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Η βασική λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου περιγράφηκε μέσα από το στοιχείο Daniell. Οι μη-επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και οι κυψέλες καυσίμου είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα γαλβανικών στοιχείων. Στα ηλεκτρολυτικά στοιχεία οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δεν συμβαίνουν αυθόρμητα, αλλά πραγματοποιούνται με την επιβολή δυναμικού. Τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία χρησιμοποιούνται

για την ηλεκτροχημική επεξεργασία υλικών. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες κατά την διαδικασία της φόρτισης τους λειτουργούν ως ηλεκτρολυτικά στοιχεία [7].

1.2 Νόμοι του Faraday

Στις ηλεκτροχημικές διεργασίες, όπου ηλεκτροχημικές αντιδράσεις γίνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, οι νόμοι του Faraday, οι οποίοι ενώνουν το χάσμα μεταξύ της χημικής ενέργειας και του ηλεκτρισμού, μπορούν να εφαρμοστούν. Οι νόμοι του Faraday (νόμοι της ηλεκτρόλυσης), είναι σχέσεις οι οποίες δημοσιεύτηκαν από τον Michael Faraday το 1832. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του ηλεκτρικού ρεύματος, την ποσότητα της ουσίας που απελευθερώνεται ή επικάθεται σε ένα ηλεκτρόδιο και τον αριθμό των ηλεκτρονίων κατά την διάρκεια της ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο, η ποσότητα του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται μέσα από το ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη με την μάζα της ουσίας που επικάθεται ή απελευθερώνεται από το ηλεκτρόδιο. Ο δεύτερος νόμος ορίζει ότι η μάζα μίας ουσίας που παράγεται ή απελευθερώνεται από ένα ηλεκτρόδιο, όταν συγκεκριμένο ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από αυτό, είναι ανάλογη με το χημικό ισοδύναμο της ουσίας. Οι νόμοι του Faraday δύνανται να εκφραστούν μαθηματικά μέσα από την σχέση [9]:

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{n} \quad (1.4)$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρθηκαν ανά ιόν, m η μάζα της ουσίας σε γραμμάρια, Q το φορτίο με μονάδα μέτρησης το coulomb (C), F η σταθερά του Faraday (9648 C mol^{-1}) και M το μοριακό βάρος της ουσίας. Ένας χρήσιμος τύπος που εξάγεται από τους νόμους του Faraday για τον υπολογισμό του φορτίου είναι [9]:

$$Q = n \cdot F \cdot N \quad (1.5)$$

όπου N η ποσότητα των mole της ουσίας. Στην περίπτωση την οποία το ρεύμα που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο δεν έχει σταθερή τιμή, το φορτίο μπορεί να υπολογισθεί από το ολοκλήρωμα [9]:

$$Q = \int_0^t I dt \quad (1.6)$$

όπου I το ηλεκτρικό ρεύμα που εφαρμόζεται για την διεξαγωγή της αντίδρασης, t ο συνολικός χρόνος που γίνεται η ηλεκτρόλυση και τ ο συνολικός χρόνος που εφαρμόζεται το ρεύμα [9].

1.3 Εξίσωση του Nernst

Η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε έναν αγωγό απαιτεί την κατανάλωση ηλεκτρικού έργου. Αυτό το ηλεκτρικό έργο είναι ανάλογο με την ποσότητα του φορτίου (Q) που μετακινείται

διαμέσου του αγωγού και με τη διαφορά δυναμικού ή τάση (E), που αναπτύσσεται στα άκρα του αγωγού. Ο υπολογισμός της διαφοράς δυναμικού γίνεται μεταξύ δύο σημείων και η μονάδα μέτρησης της είναι το βολτ (V). Στην ηλεκτροχημεία το ηλεκτρικό έργο (w_{el}) με μονάδα μέτρησης την βατώρα (Wh) είναι η ποσότητα ενέργειας που προσδίδει το ηλεκτροχημικό στοιχείο στο περιβάλλον [7]:

$$w_{el} = E \cdot Q \quad (1.7)$$

όπου $Q = n \cdot F$ άρα:

$$w_{el} = n \cdot F \cdot E \quad (1.8)$$

Στα ηλεκτροχημικά στοιχεία, μεταξύ του μεταλλικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη ενός ημιστοιχείου αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού. Η μέτρηση του δυναμικού ενός ημιστοιχείου δεν μπορεί να γίνει με την χρήση ενός μόνο ηλεκτροδίου. Αυτό καθιστά απαραίτητη τη χρήση ενός βοηθητικού ηλεκτροδίου, δηλαδή τον σχηματισμό ενός εν δυνάμει ηλεκτροχημικού στοιχείου. Το βοηθητικό αυτό ηλεκτρόδιο λέγεται ηλεκτρόδιο αναφοράς, και συνηθέστερα χρησιμοποιείται το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), στο οποίο δίνεται προκαθορισμένη τιμή $E_{SHE} = 0$. Υπό πρότυπες συνθήκες, δηλαδή πίεση 1 ατμόσφαιρα, θερμοκρασία $25^{\circ}C$ και συγκέντρωση 1 M, το δυναμικό του ημιστοιχείου ονομάζεται κανονικό δυναμικό ηλεκτροδίου E^0 ή αναφέρεται ως κανονικό δυναμικό ανάγωγης και αποτελεί το μέτρο της ικανότητας του κάθε ημιστοιχείου να προσλαμβάνει ή να αποδίδει ηλεκτρόνια [7].

Στην περίπτωση την οποία ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται μέσα από το στοιχείο, η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, είναι μικρότερη από την μέγιστη τιμή που μπορεί να επιτευχθεί. Αυτό οφείλεται στο ότι η ροή ηλεκτρικού φορτίου απαιτεί την κατανάλωση ενέργειας [7]. Η μέγιστη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, παρατηρείται όταν δεν διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από το ηλεκτροχημικό στοιχείο. Στην βιβλιογραφία η μέγιστη διαφορά δυναμικού αναφέρεται είτε ως ηλεκτρεγερτική δύναμη (EMF), είτε ως δυναμικό ισορροπίας, είτε ως δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και αποτελεί το δυναμικό του στοιχείου (E_{cell}). Το δυναμικό στοιχείου προκύπτει από την αφαίρεση του δυναμικού της καθόδου από το δυναμικό της ανόδου [10]:

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} \quad (1.9)$$

ή υπό πρότυπες συνθήκες:

$$E_{CELL}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 \quad (1.10)$$

Η θεωρητική τιμή του δυναμικού τους στοιχείου μπορεί να υπολογιστεί με την χρήση των θερμοδυναμικών νόμων. Αυτό προϋποθέτει ότι το ηλεκτροχημικό στοιχείο είναι αντιστρέψιμο, δηλαδή η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αντιστρέψιμη και μπορεί να

πραγματοποιηθεί και προς τις δύο κατευθύνσεις χωρίς να συμβούν παρασιτικές αντιδράσεις. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις θεωρούνται ότι είναι κοντά στην ισορροπία όταν δεν διέρχεται ρεύμα μέσα από το στοιχείο [10].

Το μέγιστο έργο του ηλεκτροχημικού στοιχείου ισούται με την μείωση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs. Η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs εξαρτάται από την συγκέντρωση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης. Η εξίσωση που παρέχει την σχέση μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs και της θεωρητικής τιμής του δυναμικού είναι [10]:

$$\Delta G = -w_{el} = -n \cdot F \cdot E \quad (1.11)$$

όπου ΔG η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs. Στην περίπτωση πρότυπων συνθηκών η εξίσωση (1.11) γίνεται:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \quad (1.12)$$

όπου με ΔG^0 συμβολίζεται η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs υπό πρότυπες συνθήκες. Όταν $\Delta G^0 < 0$ και $E^0 > 0$, οι αντιδράσεις που γίνονται στο ηλεκτροχημικό στοιχείο είναι αυθόρμητες (γαλβανικό στοιχείο) και όταν $\Delta G^0 > 0$ και $E^0 < 0$, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα δεν είναι αυθόρμητες (ηλεκτρολυτικό στοιχείο). Με τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs και για μία δεδομένη διαφορά δυναμικού μπορούν να υπολογιστούν και τα υπόλοιπα θερμοδυναμικά μεγέθη [10].

Έστω τώρα η γενική ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο [11]:



Όπου w, x, y, z οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης και A, B, C, D τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην αντίδραση. Για αυτή την αντίδραση κάτω από μη πρότυπες συνθήκες, το δυναμικό του στοιχείου μπορεί να υπολογισθεί μέσα από την θεμελιώδη εξίσωση του Nernst [11]:

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^y D^z}{A^w B^x} \quad (1.14)$$

όπου T η θερμοκρασία σε Kelvin και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων $8314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Η εξίσωση του Nernst συσχετίζει το δυναμικό του στοιχείου, το κανονικό δυναμικό του στοιχείου και την ενεργότητα των χημικών στοιχείων [11].

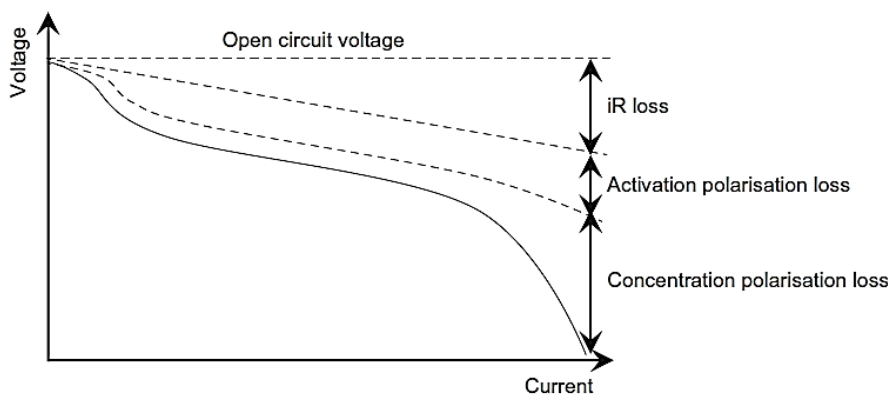
1.4 Εξίσωση Butler-Volmer

Σε συνθήκες λειτουργίας, όταν δηλαδή το ηλεκτροχημικό στοιχείο συνδεθεί σε ένα κύκλωμα, το δυναμικό του στοιχείου αποκλίνει από το δυναμικό της ισορροπίας. Η αλγεβρική

διαφορά μεταξύ του πραγματικού δυναμικού του στοιχείου (E) με το δυναμικό του στοιχείου στην ισορροπία (E_{eq}) ονομάζεται υπέρταση [10]:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.15)$$

Η υπέρταση η οποία εμφανίζεται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από τρεις συνιστώσες την ωμική υπέρταση, την υπέρταση συγκέντρωσης και την υπέρταση ενεργοποίησης, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2**. Η ωμική υπέρταση, οφείλεται στις απώλειες που προκύπτουν από την αντίσταση μεταφοράς φορτίου μέσα από τα δύο ηλεκτρόδια, τον ηλεκτρολύτη και τον διαχωριστή και έχει γραμμική σχέση με την πυκνότητα του ρεύματος, ακολουθώντας τον νόμο του Ohm. Η υπέρταση συγκέντρωσης πηγάζει από την αργή διάχυση της μάζας από το κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο και αντίστροφα, και η τιμή της αυξάνεται σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Η υπέρταση ενεργοποίησης οφείλεται στην αργή κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που γίνονται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και συνιστά το επιπλέον δυναμικό που απαιτείται ώστε να ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης για να πραγματοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [10].



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της πτώσης του δυναμικού του στοιχείου σε συνάρτηση του ρεύματος που χρησιμοποιείται κατά την αποφόρτιση [12].

Γενικά, η αντίδραση που συμβαίνει στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου, αποτελείται από διάφορα ηλεκτροχημικά βήματα, όπως: 1) την μεταφορά μάζας των αντιδρώντων από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, 2) τις επιφανειακές μετατροπές που προηγούνται της μεταφοράς ηλεκτρονίων, όπως η αναδιάταξη των μορίων και η προσρόφηση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, 3) την μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου 4) τις επιφανειακές μετατροπές μετά την μεταφορά των ηλεκτρονίων, όπως χημικές αντιδράσεις, εκρόφιση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και 5) την μεταφορά μάζας από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς το κύριο όγκο του διαλύματος [10].

Το πιο αργό βήμα από τα παραπάνω πέντε βήματα κυριαρχεί στην κινητική ολόκληρης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης και μπορεί να είναι ο λόγος για την εμφάνιση της υπέρτασης

[10]. Έστω τώρα η ετερογενής ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου [13]:



όπου με Ox συμβολίζεται ένα οξειδωτικό είδος και με Red συμβολίζεται ένα αναγωγικό είδος. Όταν δεν διέρχεται ρεύμα μέσα από το ηλεκτρόδιο, αυτό παραμένει σε κατάσταση ισορροπίας, και το ανοδικό (i_α) και το καθοδικό (i_c) ρεύμα, ισούνται με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής [13]:

$$i_0 = i_c = i_\alpha \quad (1.17)$$

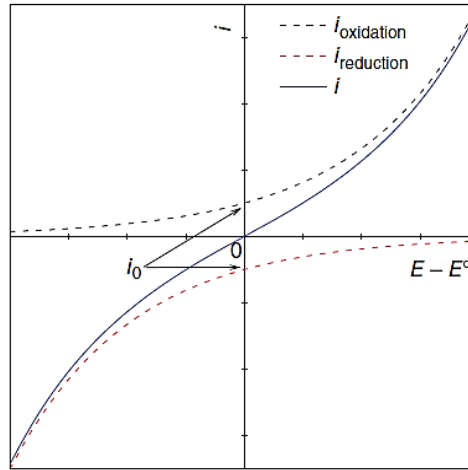
Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής αντικατοπτρίζει τον ρυθμό με τον οποίο μεταφέρεται το φορτίο, επομένως και τον ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η ανοδική και η καθοδική αντίδραση, όταν το δυναμικό είναι ίσο με αυτό της ισορροπίας [14]. Για αυτό το λόγο η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής είναι ένα κριτήριο για τον χαρακτηρισμό μίας αντίδρασης ως γρήγορη ή αργή. Μεγάλο μέτρο i_0 σημαίνει γρήγορη μεταφορά φορτίου ενώ μικρό i_0 αργή μεταφορά φορτίου [14]. Η ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να χαρακτηριστεί ως γρήγορη όταν η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής είναι μεγαλύτερη από 1 mA cm^{-2} [13]. Σε συνθήκες λειτουργίας, το συνολικό ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται μέσα από ένα ηλεκτρόδιο ή μέσα από το ηλεκτροχημικό στοιχείο είναι το άθροισμα της ανοδικής και της καθοδικής πυκνότητας του ρεύματος [13]:

$$i = i_c + i_\alpha \quad (1.18)$$

Θεωρώντας ότι η υπέρταση είναι, $\eta = E - E_{eq}$, τότε για μία ηλεκτροχημική αντίδραση, η συνολική πυκνότητα ρεύματος που διέρχεται μέσα από το στοιχείο μπορεί να συσχετιστεί με την υπέρταση χρησιμοποιώντας την εξίσωση Butler-Volmer [9]:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (1.19)$$

όπου α , ο παράγοντας συμμετρίας και συχνά παίρνει την τιμή 0.5. Η εξίσωση (1.19) ισχύει όταν το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης δεν είναι η μεταφορά μάζας και οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ίδιες με τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος [9]. Στο **Σχήμα 3**, παρουσιάζεται μία σχηματική παράσταση της εξίσωσης Butler-Volmer, όπου η εξάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος από το δυναμικό προκύπτει από το αλγεβρικό άθροισμα δύο εκθετικών συναρτήσεων, η μία αντιστοιχεί στο ανοδικό ρεύμα και η άλλη στο καθοδικό [15].



Σχήμα 3. Σχηματική παράσταση της εξίσωσης Butler-Volmer [16].

Για μικρές τιμές της υπέρτασης, η εξίσωση Butler-Volmer μπορεί να προσεγγιστεί από την εξίσωση:

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta \quad (1.20)$$

Η εξίσωση (1.20) περιγράφει την γραμμική σχέση της πυκνότητας του ρεύματος με την υπέρταση [10]. Το κλάσμα:

$$R_{ct} = \frac{RT}{i_0 n F} \quad (1.21)$$

ονομάζεται αντίσταση μεταφοράς φορτίου και δείχνει το πόσο εύκολα γίνεται η ηλεκτροχημική αντίδραση [10]. Για μεγάλες τιμές υπέρτασης ένας από τους δύο όρους της εξίσωσης Butler-Volmer μπορεί να αγνοηθεί. Για μεγάλη αρνητική υπέρταση η εξίσωση (1.19) γίνεται:

$$i = i_0 \exp \left[-\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] \quad (1.22)$$

Η εξίσωση (1.22) μπορεί να γραφτεί με την χρήση φυσικού λογαρίθμου:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (1.23)$$

Ή με την χρήση δεκαδικού λογαρίθμου:

$$\eta = b_c \log i_0 - b_c \log i \quad (1.24)$$

Η εξίσωση (1.24) ονομάζεται καθοδική εξίσωση Tafel [10]. Στην εξίσωση (1.24) το $b_c = \frac{2.303 RT}{\alpha n F}$ είναι ο καθοδικός συντελεστής Tafel [10, 14]. Για μεγάλες θετικές τιμές υπέρτασης από την εξίσωση (1.19) προκύπτει ότι:

$$i = i_0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \quad (1.25)$$

Η εξίσωση (1.25) μπορεί να γραφτεί με την χρήση φυσικού λογαρίθμου:

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i \quad (1.26)$$

Ή με την χρήση δεκαδικού λογαρίθμου:

$$\eta = -b_a \log i_0 + b_a \log i \quad (1.27)$$

όπου $b_a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF}$ είναι ο ανοδικός συντελεστής Tafel. Η εξίσωση 1.26 ονομάζεται ανοδική εξίσωση Tafel [14].

Η εξίσωση Tafel χρησιμοποιείται για τον πειραματικό προσδιορισμό της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, καθώς η εξάρτηση της υπέρτασης από τον λογάριθμο του ολικού ρεύματος είναι μία γραμμική σχέση. Μέσα από τον πειραματικό προσδιορισμό του b_a ή του b_c και για γνωστό α μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του αριθμού των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση [14].

1.5 Χαρακτηριστικές παράμετροι των ηλεκτροχημικών συσκευών και σχετικές έννοιες

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, οι κυψέλες καυσίμου και οι υπερπυκνωτές είναι ηλεκτροχημικές συσκευές οι οποίες βρίσκονται στο επίκεντρο των ερευνών που διεξάγονται τα τελευταία χρόνια όσον αφορά την εύρεση αποδοτικών τεχνολογιών, φιλικών προς το περιβάλλον. Βασικά μεγέθη που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό, την περιγραφή της λειτουργίας τους και την σύγκριση των διαφόρων ηλεκτροχημικών συσκευών καθώς και παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση και μελέτη των ηλεκτροχημικών συσκευών αναλύονται παρακάτω [3].

Πιο συγκεκριμένα, η θεωρητική χωρητικότητα είναι η ποσότητα φορτίου που μπορεί να αποθηκεύσει μία ηλεκτροχημική συσκευή, με μονάδα μέτρησης την αμπερώρα (Ah) [10]. Ο υπολογισμός της χωρητικότητας μπορεί να γίνει μέσα από τους νόμους του Faraday. Σε κάποιες περιπτώσεις, η θεωρητική χωρητικότητα μπορεί να εκφραστεί και ως ειδική θεωρητική χωρητικότητα (Ah kg^{-1} , Ah g^{-1}). Η ειδική θεωρητική χωρητικότητα υπολογίζεται είτε ως προς την μάζα του ενεργού υλικού του ηλεκτροδίου, είτε ως προς την μάζα ολόκληρης της ηλεκτροχημικής συσκευής και συνήθως χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της χωρητικότητας των ηλεκτροδίων των ηλεκτροχημικών συσκευών. Όμως, η πραγματική χωρητικότητα μίας ηλεκτροχημικής συσκευής δεν μπορεί να επιτευχθεί, αφού κατά την αποφόρτιση της, τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων δεν συμμετέχουν κατά το 100% στην ηλεκτροχημική αντίδραση [10]. Παράγοντες που έχουν ως αποτέλεσμα την μη χρησιμοποίηση ολόκληρης της χωρητικότητας, είναι η μεγάλη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος

αποφόρτισης με το οποίο γίνεται η αποφόρτιση, ο γρήγορος ρυθμός με τον οποίο γίνεται η αποφόρτιση της συσκευής και η θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί η ηλεκτροχημική συσκευή [10].

Η ενεργειακή πυκνότητα (energy density) είναι η ενέργεια που μπορεί να αποθηκεύσει η συσκευή σε σχέση με την μάζα (Wh kg^{-1}) ή τον όγκο της (Wh L^{-1}) και μπορεί να υπολογισθεί μέσα από το δυναμικό και την χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής συσκευής [10]. Μία ηλεκτροχημική συσκευή με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα μπορεί να αποθηκεύσει ενέργεια σε μικρότερη ποσότητα μάζας έχοντας ως αποτέλεσμα χαμηλότερο κόστος, πιο ευέλικτες ηλεκτροχημικές συσκευές και εξαιρετικά μικρότερο βάρος στην συστοιχία μπαταριών (battery pack). Η πυκνότητα ισχύος (power density) είναι η μέγιστη ισχύ που μπορεί να δώσει μία ηλεκτροχημική συσκευή ως προς την μάζα της (W kg^{-1}) ή τον όγκο της (W L^{-1}) και εκφράζει το πόσο γρήγορα μπορεί να αποδοθεί η αποθηκευμένη ενέργεια [10].

Απόδοση Κουλομπ ή απόδοση φόρτισης (Coulomb efficiency) είναι η ποσότητα φορτίου που εξήλθε από την ηλεκτροχημική συσκευή κατά την αποφόρτιση, προς την ποσότητα φορτίου η οποία εισήλθε κατά την φόρτιση της συσκευής και δείχνει πόσο φορτίο μπορεί να ανακτηθεί σε σχέση με αυτό που δαπανήθηκε κατά την φόρτιση της συσκευής. Ενεργειακή απόδοση (energy efficiency) είναι η αναλογία της ενέργειας που δόθηκε κατά την αποφόρτιση της συσκευής προς την ενέργεια που ανακτήθηκε κατά την φόρτιση της συσκευής [10].

Διάρκεια ζωής σε κύκλους (cycle life) είναι ο αριθμός των φορτίσεων/αποφορτίσεων που μπορεί να υποστεί μία ηλεκτροχημική συσκευή μέχρις ότου η χωρητικότητα φτάσει σε ένα συγκεκριμένο όριο, που συνήθως ορίζεται στο 80% της αρχικής χωρητικότητας. Οι κύκλοι ζωής μίας συσκευής εξαρτώνται από το βάθος στο οποίο γίνεται η αποφόρτιση (depth of discharge, DOD) της συσκευής, καθώς μεγάλο βάθος αποφόρτισης οδηγεί σε μείωση των κύκλων ζωής, από τον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η φόρτιση/αποφόρτιση και από την θερμοκρασία στην οποία η συσκευή λειτουργεί. Βάθος αποφόρτισης (DOD%) είναι το ποσοστό της χωρητικότητας της μπαταρίας στο οποίο έχει αποφορτιστεί, εκφρασμένο ως προς την μέγιστη χωρητικότητα [17].

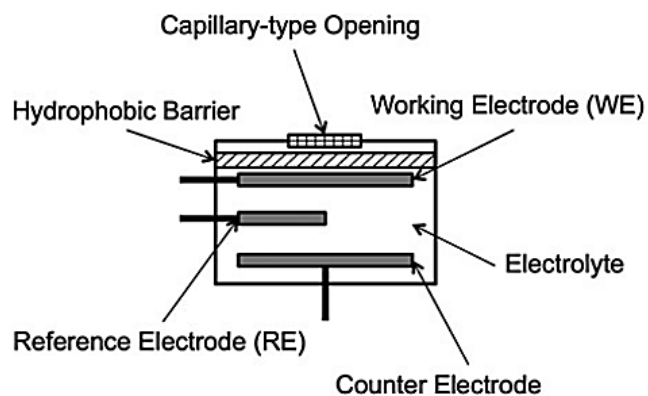
Το C-rate είναι ένας τρόπος έκφρασης του ρυθμού με τον οποίο γίνεται η φόρτιση ή η αποφόρτιση της ηλεκτροχημικής συσκευής, ανάλογα με την μέγιστη χωρητικότητα που διαθέτει. Για μία ηλεκτροχημική συσκευή με χωρητικότητα 300 Ah, ρυθμός αποφόρτισης 1 C αντιστοιχεί σε αποφόρτιση της συσκευής σε 1 ώρα με ρεύμα αποφόρτισης 300 A. Η ικανότητα σε υψηλό ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης (rate capability) αποτελεί μία έννοια η οποία χρησιμοποιείται για την διερεύνηση της ικανότητας μίας μπαταρίας να φορτίζεται/αποφορτίζεται γρήγορα και εξαρτάται από την κινητική των ιόντων μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και το εσωτερικό του ηλεκτροδίου [10].

Κεφάλαιο 2.

Ηλεκτροχημικές συσκευές

2.1 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες είναι συσκευές που μετατρέπουν την πληροφορία που προέρχεται από μία ηλεκτροχημική αντίδραση μεταξύ ενός ηλεκτροδίου και ενός αναλύτη, σε ποσοτικό σήμα το οποίο μπορεί να αναγνωσθεί και να ερμηνευτεί. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 4**, ένας τυπικός ηλεκτροχημικός αισθητήρας που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση αερίων, αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο στο οποίο εφαρμόζεται σταθερό δυναμικό για την ανίχνευση της αλλαγής του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο. Τα ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από υγρό ή στερεό ηλεκτρολύτη. Επιπρόσθετα, ο αισθητήρας αποτελείται από μία υδροφοβική μεμβράνη η οποία ελέγχει την ποσότητα και το μέγεθος των σωματιδίων προς μέτρηση αλλά ταυτόχρονα εμποδίζει την διαρροή του ηλεκτρολύτη προς το περιβάλλον και την εισαγωγή ανεπιθύμητων μορίων στον αισθητήρα. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορούν να διακριθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες, τους αμπερομετρικούς, τους ποτενσιομετρικούς και τους αγωγιμομετρικούς αισθητήρες και οι αρχές λειτουργίας τους περιγράφονται παρακάτω [18].



Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση ενός ηλεκτροχημικού αισθητήρα ανίχνευσης αερίων [19].

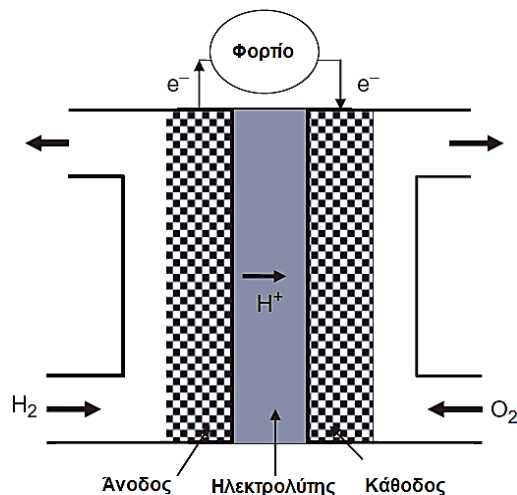
- Η αρχή λειτουργίας του αμπερομετρικού αισθητήρα (amperometric sensor) βασίζεται στην εφαρμογή συγκεκριμένου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας που οδηγεί στην ηλεκτροχημική αντίδραση του δείγματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του ρεύματος στο ηλεκτρόδιο εργασίας και αυτή η αλλαγή μπορεί να συσχετιστεί με την συγκέντρωση του δείγματος σε συνάρτηση με τον χρόνο. Οι βιοαισθητήρες χρησιμοποιούν την αρχή λειτουργίας του αμπερομετρικού αισθητήρα [18].
- Ο ποτενσιομετρικός αισθητήρας (potentiometric sensor) μετρά την διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του αναλύτη, όταν δεν διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από το ηλεκτρόδιο. Η σχέση μεταξύ του δυναμικού και της συγκέντρωσης σχετίζεται με την εξίσωση του Nernst. Οι ποτενσιομετρικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του pH [18].
- Ο αγωγιμομετρικός αισθητήρας (conductometric sensor) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός χύδην διαλύματος. Η αγωγιμότητα επηρεάζεται από την παρουσία ενός αναλύτη, μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Αποτελεί απλή διάταξη με χαμηλό κόστος και η πιο συχνή χρήση του είναι η ανίχνευση αερίων [20].

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από -30°C έως 1600°C , ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Βασικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροχημικών αισθητήρων είναι εκλεκτικότητα, η ακρίβεια, το χαμηλό κόστος και οι χαμηλές απαιτήσεις ισχύος. Κάποια από τα μειονεκτήματα που έχουν είναι η ευαισθησία στις αλλαγές πίεσης και θερμοκρασίας, η χαμηλή διάρκεια ζωής, η οποία εξαρτάται από το περιβάλλον στο οποίο λειτουργεί ο αισθητήρας αλλά και από την ουσία που ανιχνεύει. Επίσης, οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορούν να δηλητηριαστούν από ανεπιθύμητες ουσίες, έχοντας ως αποτέλεσμα την μειωμένη απόδοση ή την καταστροφή τους [21].

2.2 Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells) είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την χημική ενέργεια των καυσίμων σε ηλεκτρική, μέσα από ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [22]. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5**, η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, τα οποία διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ένα πολυμερές ή κάποιο άλλο υλικό, που επιτρέπει την διέλευση των ιόντων, αλλά δεν είναι περατό από τα ηλεκτρόνια [23, 24]. Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις κυψέλες καυσίμου είναι συνήθως υδρογόνο και οξυγόνο. Το υδρογόνο τροφοδοτείται συνεχώς στην άνοδο της κυψέλης, όπου απελευθερώνονται ηλεκτρόνια τα οποία κινούνται σε ένα εξωτερικό

κύκλωμα παράγοντας συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα (DC). Τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου (H^+) διέρχονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη και κατευθύνονται στην κάθοδο της κυψέλης όπου ενώνονται με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο, δημιουργώντας νερό, που αποτελεί το προϊόν της αντίδρασης [25, 26]. Όταν το καύσιμο που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου είναι καθαρό υδρογόνο, τα μόνα παράγωγα της διαδικασίας είναι ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα. Για να επιτευχθεί η επιθυμητή ισχύς, οι κυψέλες καυσίμου στοιβάζονται η μία δίπλα στην άλλη, με την παρεμβολή πορώδους υλικού, που τις συνδέει ηλεκτρικά σε σειρά, δημιουργώντας έτσι μία συστοιχία κυψελών καυσίμου [27].



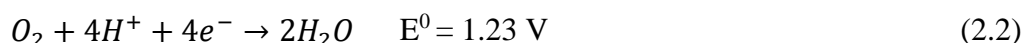
Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση κυψέλης καυσίμου με υδρογόνο και οξυγόνο ως καύσιμα [27].

Οι αντιδράσεις που γίνονται μέσα σε μία τυπική κυψέλη καυσίμου είναι [22]:

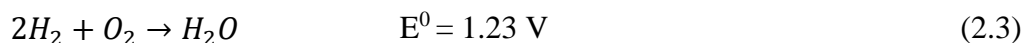
Άνοδος:



Κάθοδος:



Ολική αντίδραση:



Η κυψέλη καυσίμου και η μπαταρία μοιράζονται κοινές αρχές λειτουργίας, καθώς αποτελούν γαλβανικά στοιχεία που παράγουν ηλεκτρισμό μέσα από αυθόρμητες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Πάραυτα, βασική τους διαφορά είναι ότι η κυψέλη καυσίμου δεν χρειάζεται επαναφόρτιση αφού θα παράγει ηλεκτρική ενέργεια για όσο τροφοδοτείται με καύσιμο, σε αντίθεση με την μπαταρία που θα σταματήσει να λειτουργεί όταν τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων καταναλωθούν. Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω [22].

- Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC, Alkaline Fuel Cell) χρησιμοποιούν υδροξείδιο του καλίου (KOH) ως ηλεκτρολύτη (30-40% διάλυμα σε νερό). Η θερμοκρασία

- λειτουργίας τους είναι ανάμεσα στους 60-120°C και νικέλιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης [23]. Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν στις διαστημικές αποστολές Apollo και εξακολουθούν να έχουν εφαρμογή σε διαστημικά οχήματα [22].
- Οι κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell) χρησιμοποιούν ως καύσιμο την μεθανόλη, η οποία αντιδρά απευθείας στην άνοδο της κυψέλης. Λειτουργούν σε θερμοκρασία 60-130°C και χρησιμοποιούν πολυμερική μεμβράνη ως ηλεκτρολύτη (Nafion membrane) [23, 28]. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι πλατίνα ή ρουθίνιο [29]. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα τους είναι ότι με την χρήση μεθανόλης αντί του υδρογόνου, περιορίζεται ο κίνδυνος έκρηξης. Χρησιμοποιούνται σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές [22, 30].
 - Οι κυψέλες καυσίμου με τετηγμένα ανθρακικά άλατα (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) λειτουργούν περίπου στην θερμοκρασία των 650°C. Ο ηλεκτρολύτης είναι μίγμα από τετηγμένα ανθρακικά άλατα όπως ανθρακικό λίθιο και ανθρακικό κάλιο, τα οποία βρίσκονται ακινητοποιημένα σε μία μήτρα. Ως καύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν υδρογονάνθρακες, που λόγω των υψηλών θερμοκρασιών μετατρέπονται σε αέριο υδρογόνο. Έχουν εφαρμογή σε CHP (combined heat and power) συστήματα [23].
 - Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη από κεραμικό υλικό στερεών οξειδίων, όπως οξειδίων νατρίου ή ζirkονίου (YSZ) και καταλύτη περοβσκίτη (perovskite) [31, 32]. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται μεταξύ 500-1000°C [33]. Ως καύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν φυσικό αέριο ή ατμοί υγρών καυσίμων που μετατρέπονται σε μίγματα που περιέχουν υδρογόνο λόγω της υψηλής θερμοκρασίας [34, 35]. Βρίσκουν εφαρμογή σε CHP (combined heat and power) συστήματα [23, 36].
 - Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell) στις οποίες το φωσφορικό οξύ που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης, είναι προσροφημένο σε ένα λεπτό στρώμα καρβιδίου του πυριτίου. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι πλατίνα ή ρουθίνιο. Αυτού του τύπου η τεχνολογία έχει εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία, όπως για παράδειγμα σε υβριδικά λεωφορεία [23].
 - Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) είναι συσκευές που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες 30-100°C [37]. Ο ηλεκτρολύτης είναι πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Nafion) και χρησιμοποιούν καταλύτη από πλατίνα με πρόσμιξη με ρουθίνιο (και ορισμένα ακόμη μέταλλα) και για τα δύο ηλεκτρόδια. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται έχουν πάχος 50 μm, ελαττώνεται έτσι το μέγεθος της κυψέλης και μειώνονται οι ωμικές απώλειες,

με αποτέλεσμα να μπορεί να παραχθεί υψηλή πυκνότητα ρεύματος. Χρησιμοποιούνται σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και στην αυτοκινητοβιομηχανία [23, 38].

Η κυψέλη καυσίμου αποτελεί μία πολύ αποδοτική ηλεκτροχημική συσκευή για την μετατροπή ενέργειας [39, 40]. Κάποια από τα πλεονεκτήματα της είναι ότι δεν έχει κινούμενα μέρη, είναι αθόρυβη και ίσως ο μόνος θόρυβος προέρχεται από τα ψυκτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται σε κάποιους τύπους κυψελών καυσίμου. Ακόμα, πλεονεκτήματα αποτελούν οι χαμηλές εκπομπές ρύπων και η αρθρωτή της δομή, που επιτρέπει την κατασκευή μονάδων με την επιθυμητή ισχύ. Μειονεκτήματα της κυψέλης καυσίμου αποτελούν το υψηλό κόστος κατασκευής, η σχετικά μικρή διάρκεια ζωής και η δυσκολία της αποθήκευσης υδρογόνου για χρήση ως καύσιμο. Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται ως εφεδρικά συστήματα ενέργειας, σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και στα υβριδικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Επιπλέον χρησιμοποιούνται σε στατικές εφαρμογές παραγωγής ισχύος που μπορούν να συνδυάζουν θερμότητα και ισχύ, σε ναυτιλιακές εφαρμογές και σε εφαρμογές αεροδιαστημικής. Συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των διαφορετικών τεχνολογιών κυψελών καυσίμου παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1** που ακολουθεί [22].

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των τεχνολογιών κυψελών καυσίμου [22].

	PEMFC	SOFC	PAFC	AFC	MCFC	DMFC
Ενεργειακή απόδοση (%)	40-50	50-70	40-50	50-65	50-70	20-50
Δυναμικό κυψέλης (V)	1.1	0.8-1	1.1	1	0.7-1	0.2-0.4
Απόδοση (%)	40-60	50-60	40	60	50-60	10-40
Θερμοκρασία λειτουργίας °C	30-100	500-1000	200	100-200	650	60-130

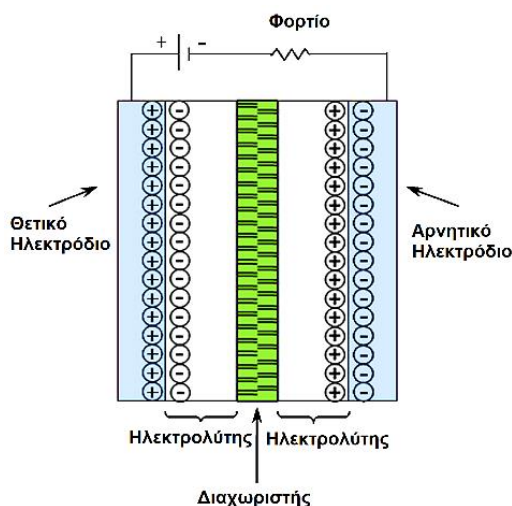
2.3 Ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές είναι συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, οι οποίες έχουν συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια μεταξύ της ερευνητικής κοινότητας, λόγω των μεγάλων τιμών πυκνότητας ισχύος που έχουν αλλά και των πολλών κύκλων φόρτισης/αποφόρτισης που μπορούν να πραγματοποιήσουν, φτάνοντας ακόμα και τους 10^6 [41]. Οι υπερπυκνωτές ανάλογα με τον μηχανισμό που αποθηκεύεται το φορτίο, διακρίνονται σε τρεις τύπους, του ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος (EDLC, Electric Double Layer Capacitor), τους ψευδοπυκνωτές (Pseudocapacitors) και του υβριδικούς υπερπυκνωτές (hybrid supercapacitors) [42].

Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλού στρώματος αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία βρίσκονται μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και έναν διαχωριστή που αποτρέπει την επαφή των δυο ηλεκτροδίων, όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 6** [43]. Ο μηχανισμός αποθήκευσης του φορτίου στους EDLCs γίνεται ηλεκτροστατικά, στην διεπιφάνεια

ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, χωρίς να πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Τα ιόντα κατά την διάρκεια της φόρτισης/αποφόρτισης προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με την αντίθετη πολικότητα, δημιουργώντας έτσι ένα διπλό στρώμα [44]. Βασικό χαρακτηριστικό των EDLCs, αποτελεί το ότι μπορούν να αποθηκεύουν και να παραδίδουν ενέργεια με μεγάλη ταχύτητα αλλά περιορίζονται από την χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό ηλεκτροδίων είναι ο ενεργός άνθρακας (AC). Επιπλέον, άλλα υλικά με βάση τον άνθρακα όπως νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), γραφένιο [45], τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδη δομή, αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως υλικά ηλεκτροδίων για τους EDLC [44].

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται είναι υδατικά διαλύματα όπως υδροξείδιο του καλίου (KOH), θειικό οξύ (H_2SO_4), μη-υδατικά διαλύματα όπως ανθρακικό προπυλένιο (PC), ακετονιτρίλιο (ACN) και το τετραφθοροβορικό τετρααιθυλαμμώνιο ($TEABF_4$) χρησιμοποιείται συνήθως ως άλας. Άλλοι ηλεκτρολύτες που ερευνώνται είναι τα ιοντικά υγρά, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στην θερμοκρασία, και πολυμερικοί ηλεκτρολύτες που μπορούν να λειτουργούν και ως διαχωριστές, και παρασκευάζονται από πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) και το πολυακρυλαμίδιο (PAM). Οι συλλέκτες ρεύματος που χρησιμοποιούνται είναι κατασκευασμένοι από υλικά όπως φύλλα χαλκού, φύλλα αλουμινίου, και αφρό νικελίου. Οι διαχωριστές που χρησιμοποιούνται για τους EDLCs κυρίως κατασκευάζονται από πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP) και πολυακρυλικό οξύ (PAA) [46].



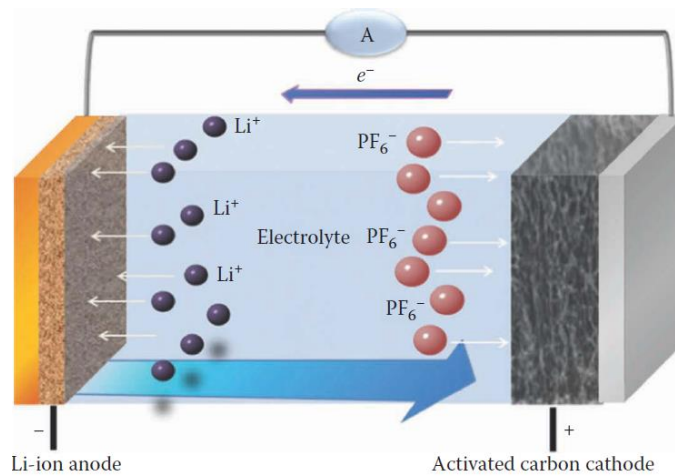
Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση της δομής του ηλεκτροχημικού πυκνωτή διπλού στρώματος [43].

Οι ψευδοπυκνωτές (Pseudocapacitors) αποτελούν την δεύτερη κατηγορία υπερπυκνωτών. Ο μηχανισμός αποθήκευσης φορτίου βασίζεται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που γίνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή κοντά σε αυτή και χαρακτηρίζονται από μεγάλη

αντιστρεψιμότητα και ταχύτητα [44]. Οι ψευδοπυκνωτές εμφανίζουν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος και αυτό οφείλεται στα ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτροδίων, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη χωρητικότητα. Τα υλικά που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για τα δύο ηλεκτρόδια είναι οξείδια μετάλλων όπως οξείδιο του ρουθηνίου (RuO_2), οξείδιο του μαγγανίου (MnO_2), οξείδιο του νικελίου (NiO) και αγωγίμα πολυμερή, όπως η πολυανιλίνη (PANI) και πολυπυρρόλη (PPy). Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται είναι υδατικά διαλύματα, μη-υδατικά διαλύματα, ιοντικά υγρά και πολυμερικοί ηλεκτρολύτες [46].

Οι υβριδικοί υπερπυκνωτές συνδυάζουν τους μηχανισμούς αποθήκευσης φορτίου των ψευδοπυκνωτών και των ηλεκτροχημικών πυκνωτών διπλού στρώματος. Ο συνδυασμός αυτών των δύο μηχανισμών έχει ως αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται υψηλότερη τάση, μεγαλύτερη χωρητικότητα σε σχέση με του EDLCs και τους ψευδοπυκνωτές, καθώς και μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και πυκνότητα ισχύος [47]. Ο πιο γνωστός υβριδικός υπερπυκνωτής είναι ο υπερπυκνωτής ιόντων-λιθίου (Li-HSCs), ο οποίος αποτελείται από μία άνοδο ίδια με αυτή της μπαταρίας ιόντων-λιθίου, μία κάθοδο από υλικά που χρησιμοποιούνται στους EDLCs και οργανικό ηλεκτρολύτη. Στο **Σχήμα 7**, απεικονίζεται η διαδικασία της φόρτισης ενός υπερπυκνωτή ιόντων-λιθίου. Κατά την διάρκεια της φόρτισης τα ιόντα Li^+ παρεμβάλλονται στην δομή της ανόδου και τα ανιόντα PF_6^- κατευθύνονται προς την κάθοδο και προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [48]. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται, αλλά και ερευνώνται ως υποψήφια υλικά για την άνοδο του υπερπυκνωτή ιόντων-λιθίου είναι ο γραφίτης, το γραφένιο, τα οξείδια του τιτανίου όπως το LTO (lithium-titanium-oxide), ενώσεις βαναδίου, οξείδια σιδήρου (Fe_2O_3) και πυρίτιο (Si) [49].

Ο ενεργός άνθρακας (AC) είναι το μοναδικό υλικό καθόδου που έχει χρησιμοποιηθεί σε εμπορικούς υπερπυκνωτές ιόντων-λιθίου. Άλλα υλικά καθόδου που ερευνώνται είναι το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Η χρησιμοποίηση σύνθετων υλικών για την κάθοδο που συνδυάζουν EDLC τύπου υλικά και υλικά παρεμβολής Li^+ εξετάζεται τα τελευταία χρόνια με στόχο την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας των υπερπυκνωτών ιόντων-λιθίου [50]. Κάποια από αυτά που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι, $\text{LiFePO}_4\text{-AC}$ [51] και $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-AC}$ [52]. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι υδατικός, όπως υδροξείδιο του καλίου (KOH), θειικό οξύ (H_2SO_4) ή μη-υδατικός όπως εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF_6) σε οργανικό διαλύτη όπως το ανθρακικό αιθυλένιο (EC). Το μικροπορώδες φιλμ πολυολεφίνης, είναι το πιο κοινό χρησιμοποιούμενο υλικό διαχωριστή [53].



Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση υπερπυκνωτή ιόντων-λιθίου κατά την διαδικασία της φόρτισης [50].

Οι μπαταρίες τα τελευταία χρόνια έχουν πρωταρχικό ρόλο στην ηλεκτροχημική αποθήκευση ενέργειας αλλά οι υπερπυκνωτές αποδεικνύεται ότι είναι μία αξιόπιστη λύση για την αποθήκευση ενέργειας. Κάποια από τα πλεονεκτήματα των υπερπυκνωτών είναι οι πολλοί κύκλοι φόρτισης/αποφόρτισης που μπορούν να πραγματοποιήσουν, η υψηλή πυκνότητα ρεύματος που παρέχουν και ο πολύ γρήγορος ρυθμός φόρτισης/αποφόρτισης τους. Τα μειονεκτήματα τους είναι η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, η υψηλή αυτοεκφόρτιση και η χαμηλή τάση λειτουργίας τους. Οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και υβριδικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα σε συνδυασμό με επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, λόγω της μεγάλης ταχύτητας αποφόρτισης που διαθέτουν, ως εφεδρικά συστήματα σε εξαρτήματα υπολογιστών, αποτρέποντας μία πιθανή αστοχία και σε αεροσκάφη ως πηγή ενέργειας σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [54]. Στον **Πίνακα 2** που ακολουθεί συγκεντρώνονται τα βασικά χαρακτηριστικά των υπερπυκνωτών [55].

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά των διαφορετικών υπερπυκνωτών [55].

	EDLC	Ψευδό- πυκνωτής	Υπερπυκνωτής ιόντων-λιθίου
Τάση (V)	2.7	2.3-2.8	3-3.8
Κύκλοι ζωής (cycles)	1000000	100000	500000
Ενεργειακή πυκνότητα (Wh kg ⁻¹)	3-5	30	11-14
Πυκνότητα ισχύος (kW kg ⁻¹)	9	5	4

2.4 Επαναφορτιζόμενες Μπαταρίες

2.4.1 Ιστορική αναδρομή

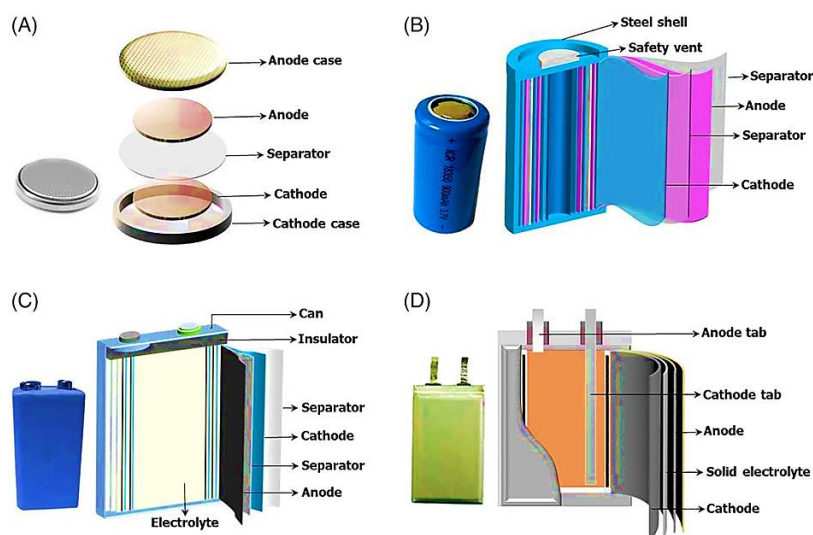
Οι μπαταρίες αποτελούν την πιο διαδεδομένη συσκευή αποθήκευσης ενέργειας. Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι η πρώτη ηλεκτροχημική συσκευή που δημιουργήθηκε ήταν η μπαταρία της Βαγδάτης, η οποία έχει ηλικία 2000 ετών. Μπορούσε να αναπτύξει τάση 1.1 V και πιστεύεται ότι χρησιμοποιούταν για παροχή ηλεκτρισμού ή για ιατρικούς λόγους. Η σύγχρονη ιστορία των μπαταριών ξεκινάει τον 17^ο αιώνα όταν εφευρέθηκε η πρώτη μπαταρία το 1799, από τον Ιταλό φυσικό Alexandro Volta, ο οποίος έχοντας επηρεαστεί από τα πειράματα που έκανε ο Luigi Galvani το 1780, δημιούργησε την βολταϊκή στήλη, η οποία αποτελούνταν από ψευδάργυρο και χαλκό ως ηλεκτρόδια τα οποία διαχωρίζονταν από ένα χαρτόνι, εμποτισμένο με αλατόνερο, που λειτουργούσε ως ηλεκτρολύτης. Το 1836 ο βρετανός χημικός John Frederic Daniell εφηύρε το στοιχείο Daniell το οποίο αποτελούνταν από ένα δοχείο χαλκού, το οποίο περιείχε διάλυμα θεικού χαλκού, και λειτουργούσε ως κάθοδος του στοιχείου. Μέσα στο δοχείο από χαλκό εμβαπτιζόταν ένα δοχείο το οποίο περιείχε διάλυμα θεικού οξέος και ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου. Το στοιχείο Daniel μπορούσε να αναπτύξει τάση 1.1 V. Το 1836 Georges Leclanché εφηύρε το πρώτο ξηρό στοιχείο (dry cell) το οποίο αποτελούνταν από άνοδο ψευδαργύρου και διοξείδιο του μαγγανίου ως κάθοδο, βρίσκοντας εφαρμογή στην τηλεγραφία [56].

Το 1859 ο Γάλλος φυσικός Gaston Planté εφηύρε την πρώτη επαναφορτιζόμενη μπαταρία, την μπαταρία μολύβδου-οξέος, σηματοδοτώντας την αρχή των επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Το 1897 ο Σουηδός μηχανικός Waldemar Jungner δημιουργεί την μπαταρία νικελίου-σιδήρου και μετέπειτα την μπαταρία νικελίου-καδμίου και το 1901 ο Thomas Edison εμπορευματοποιεί την μπαταρία νικελίου-σιδήρου σε εφαρμογές ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Την δεκαετία του 1970 ο Stanley Whittingham παρουσιάζει για πρώτη φορά την ιδέα της επαναφορτιζόμενης μπαταρίας ιόντων-λιθίου. Το 1980 ο John B. Goodenough, πρότεινε ως μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου την αντιστρέψιμη παρεμβολή των ιόντων λιθίου (Li^+) χρησιμοποιώντας το LiCoO_2 ως υλικό καθόδου. Το 1985 ο Akira Yoshino ανέπτυξε μία πρωτότυπη μπαταρία ιόντων-λιθίου με άνοδο από ανθρακούχου υλικό και κάθοδο LiCoO_2 , αποκαλύπτοντας έτσι τα τεράστια πλεονεκτήματα τα οποία έχει η μπαταρία ιόντων-λιθίου. Το 1991 η μπαταρία ιόντων-λιθίου γίνεται πραγματικότητα καθώς εμπορευματοποιείται από την Sony Corporation. Στον John B. Goodenough μαζί με τους Stanley Whittingham και Akira Yoshino απονεμήθηκε το 2019 το βραβείο Nobel χημείας για την έρευνα τους πάνω στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου [56].

2.4.2 Βασικές αρχές λειτουργίας μπαταριών

Οι μπαταρίες αποτελούν ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Η ενέργεια αποθηκεύεται με την μορφή χημικής ενέργειας και μετατρέπεται σε ηλεκτρική, μέσα από αυθόρμητες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Οι μπαταρίες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις μη-επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, οι οποίες αφού αποφορτιστούν δεν μπορούν να φορτιστούν και ανακυκλώνονται. Αυτό συμβαίνει γιατί η ενέργεια που υπάρχει στα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων καταναλώνεται οδηγώντας στον «θάνατο» την μπαταρία. Την δεύτερη κατηγορία αποτελούν οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες οι οποίες αφού αποφορτιστούν μπορούν με την επιβολή εξωτερικού δυναμικού να επαναφορτιστούν, αντιστρέφοντας την ηλεκτροχημική αντίδραση [11].

Τα βασικά συστατικά της μπαταρίας περιέχονται μέσα σε ένα πλαστικό ή μεταλλικό δοχείο. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 8**, οι μπαταρίες κατασκευάζονται σε διάφορα σχήματα και μεγέθη ανάλογα με την εφαρμογή που χρησιμοποιούνται. Τα τυπικά σχήματα των επαναφορτιζόμενων μπαταριών είναι οι **(A)** σχήματος κουμπιού, **(B)** κυλινδρικού σχήματος, **(C)** πρισματικού σχήματος και **(D)** pouch σχήματος [57]. Το δοχείο αυτό έχει τον σημαντικό ρόλο να προστατεύει τα κύρια μέρη της μπαταρίας από το να έρθουν σε επαφή με τον εξωτερικό αέρα, αποτρέπει την εκχύλιση του ηλεκτρολύτη στο περιβάλλον και ταυτόχρονα περιορίζει την μηχανική φθορά την οποία μπορεί να υποστούν τα κύρια μέρη της μπαταρίας, κάτι που θα οδηγούσε στην λανθασμένη λειτουργία της ή και την καταστροφή της [57].

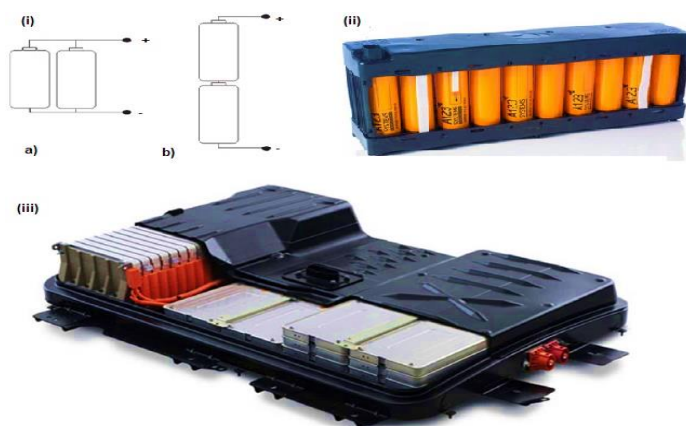


Σχήμα 8. Σχηματική απεικόνιση τυπικών σχημάτων επαναφορτιζόμενων μπαταριών: (A) κουμπιού, (B) κυλινδρικό, (C) πρισματικό, (D) pouch [58].

Οι μπαταρίες ανάλογα με την απαίτηση της εφαρμογής που χρησιμοποιούνται όπως υψηλότερη ή χαμηλότερη ενέργεια, ισχύ και ρεύμα μπορούν να δημιουργηθούν σε πολλαπλά σχήματα και μεγέθη όπως μικροσκοπικές μπαταρίες (miniature), μπαταρίες για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, συστοιχίες μπαταριών για τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και συστοιχίες

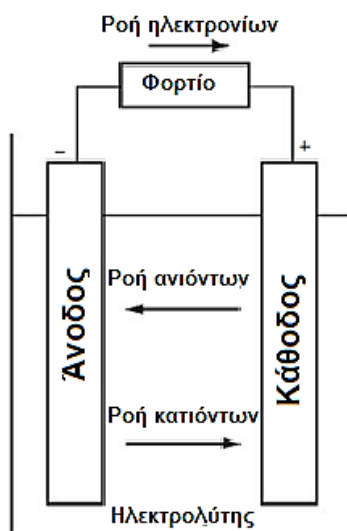
μπαταριών για στατικές εφαρμογές. Οι μικροσκοπικές μπαταρίες συνήθως είναι σχήματος κουμπιού και η ενέργειά τους είναι 100 mWh-2Wh. Οι μπαταρίες για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές κατασκευάζονται σε κυλινδρικά, πρισματικά και pouch σχήματα με ενεργειακό εύρος 2-100 Wh. Οι συστοιχίες μπαταριών για τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα έχουν εύρος ενέργειας 20-630 kWh και οι συστοιχίες μπαταριών για αποθήκευση ενέργειας μεγάλης κλίμακας θα πρέπει να μπορούν και να αποδίδουν ενέργεια 5 MWh ή περισσότερο. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το μέγεθος και τα σχήματα των μπαταριών δεν είναι αυθαίρετα αλλά ακολουθούν τους τυποποιημένους κανονισμούς της Διεθνούς Ηλεκτροτεχνικής Επιτροπής (IEC) [59].

Οι μπαταρίες αποτελούνται από ηλεκτροχημικά στοιχεία τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά ή παράλληλα ή και με τους δύο τρόπους ταυτόχρονα, όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 9 (i)**, δημιουργείται έτσι ένα πακέτο μπαταριών (battery module), με ή χωρίς προστατευτικές συσκευές ελέγχου των μπαταριών και κυκλώματος παρακολούθησης, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 9 (ii)**. Η παράλληλη ή η σύνδεση σε σειρά εξαρτάται από το επιθυμητό αποτέλεσμα για το οποίο χρησιμοποιείται η μπαταρία. Η παράλληλη σύνδεση έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της χωρητικότητας και η σύνδεση σε σειρά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του δυναμικού της μπαταρίας. Τέλος, η συστοιχία μπαταριών (battery pack) αποτελείται από ηλεκτρικά συνδεδεμένα πακέτα μπαταριών και ποικίλα συστήματα ελέγχου/προστασίας, όπως το σύστημα διαχείρισης μπαταρίας (BMS) και το σύστημα ψύξης ή θέρμανσης, ανάλογα με την εφαρμογή. Στο **Σχήμα 9 (iii)** απεικονίζεται μια συστοιχία μπαταριών ιόντων-λιθίου 24 kWh η οποία χρησιμοποιείται στο ηλεκτρικό αυτοκίνητο Nissan Leaf και μπορεί να διανύσει 73 μίλια (34 kWh ανά 100 μίλια κατανάλωση ενέργειας). Πρέπει να επισημανθεί ότι στην βιβλιογραφία και στην αγορά μπαταριών, έχει καθιερωθεί η χρήση της λέξης μπαταρία, είτε πρόκειται για ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, είτε για πολλαπλά ηλεκτροχημικά στοιχεία συνδεδεμένα μεταξύ τους σε σειρά ή παράλληλα είτε για συστοιχία μπαταριών [60].



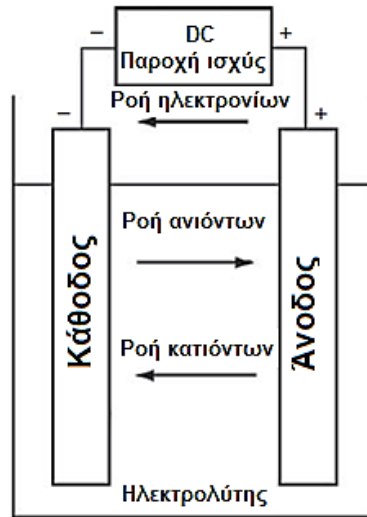
Σχήμα 9. (i) Απεικόνιση ηλεκτροχημικών στοιχείων συνδεδεμένων παράλληλα a), σε σειρά b), (ii) πακέτο μπαταριών, (iii) συστοιχία μπαταριών (24 kWh Nissan Leaf Li-ion battery) [60, 61].

Στην βασική της μορφή η μπαταρία αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα το οποίο επιτρέπει την διέλευση ιόντων αλλά ταυτόχρονα εμποδίζει την διέλευση ηλεκτρονίων, έναν διαχωριστή ώστε να αποτρέπεται η επαφή των δύο ηλεκτροδίων που θα είχε ως αποτέλεσμα το εσωτερικό βραχυκύκλωμα και συλλέκτες ρεύματος για την μεταφορά των ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα. Η λειτουργία της μπαταρίας κατά την αποφόρτιση απεικονίζεται στο **Σχήμα 10**. Όταν η μπαταρία συνδεθεί σε ένα εξωτερικό φορτίο, στην άνοδο της μπαταρίας, η οποία αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο, γίνεται η αντίδραση οξείδωσης με την ταυτόχρονη απελευθέρωση κατιόντων και ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια διέρχονται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα με κατεύθυνση προς την κάθοδο της μπαταρίας παράγοντας συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα (DC). Τα ανιόντα κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο και τα κατιόντα αντίστροφα. Η κάθοδος της μπαταρίας, η οποία αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο, δέχεται τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και τα κατιόντα μέσα από το ηλεκτρολύτη και ανάγεται κατά την διάρκεια της ηλεκτροχημικής αντίδρασης [11].



Σχήμα 10. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας κατά την αποφόρτιση [11].

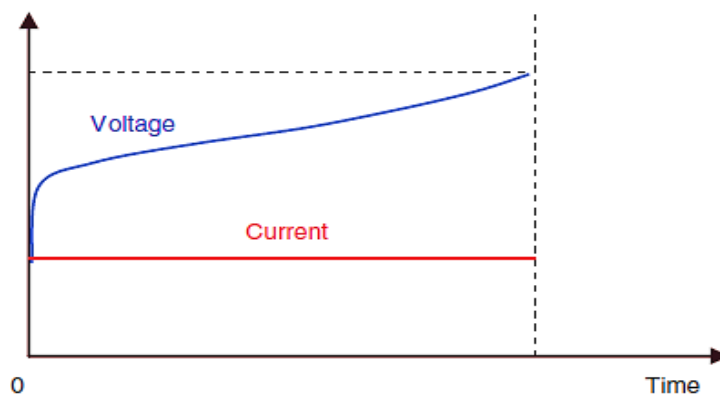
Κατά την διαδικασία της φόρτισης της μπαταρίας, η αντίστροφη διαδικασία λαμβάνει χώρα, με την επιβολή εξωτερικού δυναμικού το οποίο είναι μεγαλύτερο από το δυναμικό ισορροπίας της μπαταρίας, αναγκάζοντας έτσι τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις να συμβούν προς την αντίθετη κατεύθυνση. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 11**, στην άνοδο της μπαταρίας, που αποτελεί τώρα το θετικό ηλεκτρόδιο γίνεται η αντίδραση αναγωγής και στην κάθοδο η οποία είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο, γίνεται η αντίδραση οξείδωσης [11].



Σχήμα 11. Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας της μπαταρίας κατά την διάρκεια της φόρτισης [11].

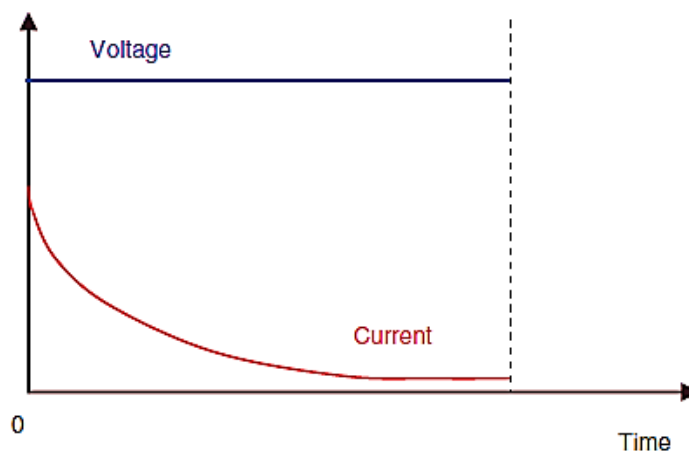
Η ορθολογική λειτουργία μίας μπαταρίας ώστε να αποδώσει του μέγιστους δυνατούς κύκλους ζωής αλλά και να εξασφαλίζει την ασφαλή λειτουργία της, απαιτεί την ενδεδειγμένη φόρτιση και αποφόρτιση της, σύμφωνα με τις οδηγίες των κατασκευαστών. Γενικά, η φόρτιση των μπαταριών μπορεί να γίνει με ποικίλους τρόπους ανάλογα με την τεχνολογία [62].

- Φόρτιση με σταθερό ρεύμα (I charge), είναι μία από τις απλούστερες μεθόδους φόρτισης, κατάλληλη για τις περισσότερες μπαταρίες, υπό την προϋπόθεση ότι το ρεύμα φόρτισης είναι προσαρμοσμένο στην χωρητικότητα της μπαταρίας και στην τεχνολογία της. Αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε μία μπαταρία σε όλη την διάρκεια της φόρτισης της ή να εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα ανά περιόδους με διαφορετική τιμή. Η φόρτιση μίας μπαταρίας με σταθερή τιμή ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης της μπαταρίας όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 12** [62].



Σχήμα 12. Σχηματική απεικόνιση της αύξησης της τάσης της μπαταρίας κατά την διαδικασία φόρτισης με σταθερή τιμή ρεύματος [62].

- Φόρτιση σταγόνας (trickle charging), είναι η συνεχόμενη φόρτιση με ρεύμα (I charge), σε χαμηλό ρυθμό, περίπου C/100, και χρησιμοποιείται για να διατηρείται η μπαταρία σε κατάσταση πλήρους φόρτισης με στόχο την αντιστάθμιση των απωλειών που οφείλονται στο φαινόμενο της αυτοεκφόρτισης. Αυτή η μέθοδος φόρτισης δεν είναι ιδανική για τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου καθώς μπορεί να οδηγήσει σε υπερφόρτιση [62].
- Φόρτιση με σταθερή τάση (constant voltage), είναι μία μέθοδος φόρτισης κατά την οποία ο φορτιστής επιβάλλει την τάση στην μπαταρία και το ρεύμα ρυθμίζεται σε σχέση με την εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας. Συνήθως το ρεύμα έχει υψηλή τιμή στην αρχή της φόρτισης και μειώνεται σταδιακά καθώς προχωράει η φόρτιση της μπαταρίας, όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 13** [62].



Σχήμα 13. Σχηματική απεικόνιση της πτώσης της τιμής του ρεύματος κατά την διαδικασία φόρτισης με σταθερή τάση [62].

- Ο συνδυασμός σταθερού ρεύματος και σταθερής τάσης (IU charge) είναι μία μέθοδος φόρτισης όπου αρχικά η μπαταρία φορτίζεται σε σταθερή τιμή ρεύματος, μέχρις ότου η τάση φτάσει ένα συγκεκριμένο όριο το οποίο ορίζεται από τους κατασκευαστές της μπαταρίας και στην συνέχεια η φόρτιση συνεχίζεται με σταθερή τιμή τάσης [62].

Κατά την διαδικασία της αποφόρτισης της μπαταρίας, η υψηλή τιμή του ρεύματος αποφόρτισης έχει ως αποτέλεσμα την απότομη πτώση της τάσης. Αυτό οφείλεται στο ότι κατά την διάρκεια της αντίδρασης, η υψηλή τιμή ρεύματος αποφόρτισης απαιτεί να ελευθερωθούν περισσότερα ηλεκτρόνια από την άνοδο και να μεταφερθούν στην κάθοδο [17]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα περισσότερο ενεργό υλικό να μετατρέπεται κατά την αντίδραση με γρηγορότερο ρυθμό, οδηγώντας σε απότομη πτώση της τάσης. Το ιδανικό θα ήταν η τάση να παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια της αποφόρτισης μέχρι η μπαταρία να εξαντλήσει την χωρητικότητά της. Η σχέση μεταξύ ρεύματος αποφόρτισης και χωρητικότητας μπορεί να εξαχθεί από το εμπειρικό νόμο του Peukert. Όταν η τιμή του ρεύματος αποφόρτισης παίρνει μεγάλες τιμές, η χωρητικότητα της μπαταρίας μειώνεται ραγδαία οδηγώντας σε μείωση τη

ζωής της μπαταρίας. Η σχέση μεταξύ ρεύματος αποφόρτισης και χωρητικότητας μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά από την σχέση [17]:

$$C = i^k t \quad (2.4)$$

όπου C η χωρητικότητα, i το ρεύμα αποφόρτισης και k η σταθερά του Peukert η οποία είναι διαφορετική για κάθε μπαταρία [17]. Οι τρόποι με τους οποίους μία μπαταρία μπορεί να αποφορτιστεί είναι:

- Αποφόρτιση με σταθερή αντίσταση (constant resistance) όπου η αντίσταση του κυκλώματος που συνδέεται η μπαταρία παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια την αποφόρτισης και ταυτόχρονα το ρεύμα ελαττώνεται ανάλογα με την μείωση της τάσης [11].
- Αποφόρτιση με σταθερό ρεύμα το οποίο μένει σταθερό κατά την διάρκεια της αποφόρτισης [11].
- Αποφόρτιση με σταθερή ισχύ όπου το ρεύμα αυξάνεται κατά την αποφόρτιση και η τάση της μπαταρίας μειώνεται [11].

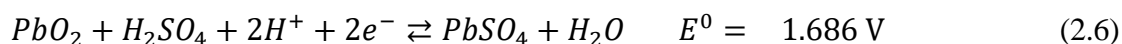
2.4.3 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μολύβδου-οξέος

Ο Γάλλος φυσικός Gaston Planté εφηύρε την μπαταρία μολύβδου-οξέος (lead-acid, Pb-acid) το 1859, η οποία αποτελεί την πρώτη επαναφορτιζόμενη μπαταρία. Η πρώτη χρήση της μπαταρίας μολύβδου-οξέος έγινε για τον φωτισμό τρένων και αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε σε ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο το 1881 το οποίο έφτανε ως τελική ταχύτητα τα 12 Km h⁻¹ [63]. Η μπαταρία μολύβδου-οξέος αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο από πορώδη μόλυβδο (Pb) και την κάθοδο η οποία είναι κατασκευασμένη από πορώδες διοξείδιο του μολύβδου (Pb₂O). Ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικό διάλυμα θεικού οξέος (H₂SO₄) [64]. Κατά την διάρκεια της αποφόρτισης, η άνοδος αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας θεικό μόλυβδο (PbSO₄) και η κάθοδος δεχόμενη ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και πρωτόνια H⁺ από το διάλυμα, ανάγεται σε θεικό μόλυβδο (PbSO₄) και νερό, αφού αντιδράσει με τον ηλεκτρολύτη όπως και η άνοδος. Είναι χαρακτηριστικό ότι στην μπαταρία μολύβδου-οξέος ο ηλεκτρολύτης έχει ενεργό ρόλο στην ηλεκτροχημική αντίδραση και δεν είναι απλά το μέσο για την μετακίνηση των ιόντων. Οι αντιδράσεις που γίνονται κατά την αποφόρτιση έχουν ως εξής [64]:

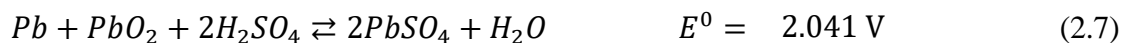
Άνοδος:



Κάθοδος:

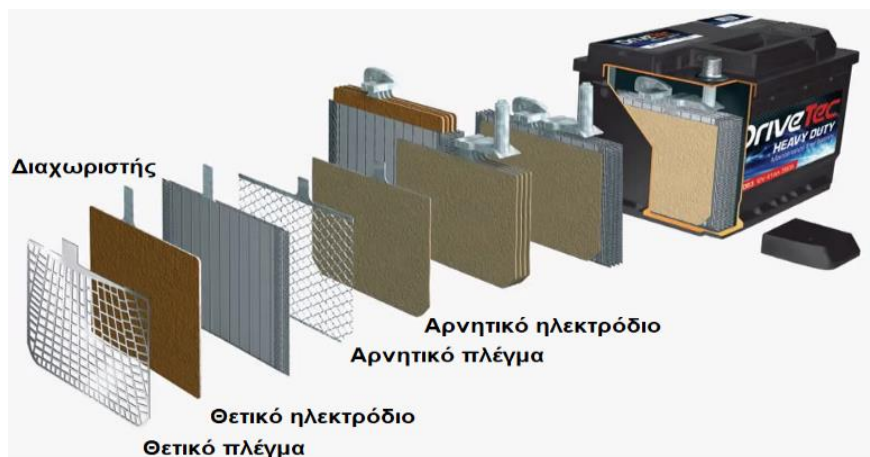


Ολική αντίδραση:



Κατά την διάρκεια της φόρτισης οι αντίστροφες αντιδράσεις συμβαίνουν στην μπαταρία. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση την οποία η μπαταρία υπερφορτίζεται, παρασιτικές αντιδράσεις αρχίζουν να συμβαίνουν, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη οξυγόνου στην κάθοδο και υδρογόνου στην άνοδο της μπαταρίας. Οι εν λόγω παρασιτικές αντιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε αστοχία της μπαταρίας. Είναι σημαντικό η φόρτιση να γίνεται με τους ενδεδειγμένες μεθόδους ακολουθώντας τις οδηγίες των κατασκευαστών για την αποφυγή της υπερφόρτισης [64].

Στο **Σχήμα 14**, απεικονίζεται η δομή μίας τυπικής μπαταρίας μολύβδου-οξέος η οποία περιέχει πολλαπλά ηλεκτροχημικά στοιχεία. Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος κατασκευάζονται σε πρισματικά ή κυλινδρικά σχήματα. Τα βασικά μέρη της μπαταρίας περιέχονται σε ένα πλαστικό δοχείο το οποίο είναι συνήθως κατασκευασμένο από πολυπροπυλένιο (PP). Το κάθε στοιχείο αποτελείται από το αρνητικό και το θετικό πλέγμα (grid), τα ηλεκτρόδια και τον διαχωριστή [65]. Το πλέγμα της μπαταρίας συγκρατεί τα ενεργά υλικά των δύο ηλεκτροδίων και ταυτόχρονα λειτουργεί και ως συλλέκτης ρεύματος. Υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του πλέγματος είναι κράματα μολύβδου, κασσίτερος (Sn), αντιμόνιο (Sb), βάριο (Ba) και στρόντιο (Sr). Οι περισσότεροι διαχωριστές που χρησιμοποιούνται είναι κατασκευασμένοι από πορώδη συνθετικά πολυμερή ή γυαλί [63].



Σχήμα 14. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής μπαταρίας μολύβδου-οξέος [65].

Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διαφορετικούς τύπους. Από την άποψη της εφαρμογής που χρησιμοποιούνται, υπάρχουν δύο τύποι, οι μπαταρίες εκκίνησης (starting-lighting-ignition, SLI) και οι μπαταρίες βαθιάς αποφόρτισης. Επίσης, μπορούν να διαχωριστούν σε υγρού τύπου (flooded) και μπαταρίες με ρυθμιζόμενη βαλβίδα (VRLA) [63].

Η μπαταρία εκκίνησης (SLI) χρησιμοποιείται για την ανάφλεξη, τον φωτισμό και για την εκκίνηση ενός αυτοκινήτου. Είναι σχεδιασμένη ώστε να μπορεί να παρέχει υψηλό ρεύμα

σε μικρό χρονικό διάστημα για την εκκίνηση ενός αυτοκινήτου. Το ρεύμα που παρέχεται για αυτή την λειτουργία είναι περίπου 500 A και έχει ως αποτέλεσμα η μπαταρία να χάνει το 5% της χωρητικότητάς της, η οποία μπορεί να αναπληρωθεί όταν το αυτοκίνητο βρίσκεται σε λειτουργία. Τα ηλεκτρόδια και οι διαχωριστές που χρησιμοποιούνται για αυτού του τύπου την μπαταρία είναι λεπτά και πορώδη ώστε να επιτυγχάνεται η μεγάλη πυκνότητα ισχύος που απαιτείται [63]. Η διάρκεια ζωής της είναι περίπου 500 κύκλοι ή 5000-10000 «σπινθηρίσματα» [64]. Η μπαταρία βαθιάς αποφόρτισης έχει κατασκευαστεί έτσι ώστε να μπορεί να αποφορτίζεται χρησιμοποιώντας όλη την χωρητικότητα της (100% DOD) και να παρέχει σταθερή ισχύ για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Τα ηλεκτρόδια της είναι παχύτερα από αυτά που χρησιμοποιεί η μπαταρία εκκίνησης. Έχει εφαρμογή σε συνδυασμό με φωτοβολταϊκά συστήματα και σε στατικές εφαρμογές παροχής ισχύος λόγω της ικανότητας της να παρέχει ηλεκτρική ενέργεια για μεγάλα χρονικά διαστήματα με σταθερό ρυθμό [64].

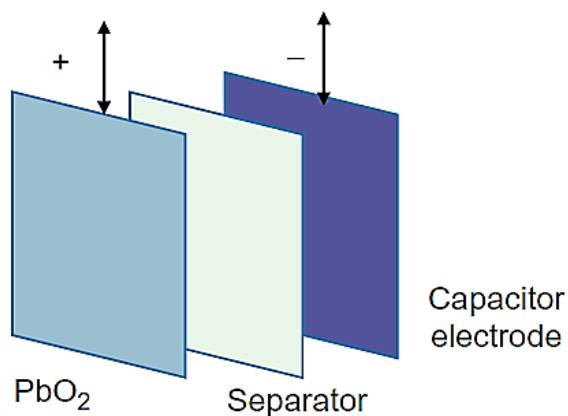
Οι μπαταρίες υγρού τύπου (Flooded) χρησιμοποιούνται συνήθως ως εφεδρικά συστήματα παροχής ενέργειας. Χαρακτηριστικό αυτών των μπαταριών είναι ότι ο ηλεκτρολύτης καλύπτει όλο το εσωτερικό της μπαταρίας. Τα αέρια που δημιουργούνται κατά την διάρκεια την υπερφόρτισης, εξαερώνονται από την μπαταρία μέσω μίας βαλβίδας που διαθέτει, ώστε να αποτραπεί η έκρηξη, σε περίπτωση που η πίεση στο εσωτερικό της μπαταρίας αυξηθεί απότομα. Αυτό όμως έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια ηλεκτρολύτη και νερού. Για αυτό, η συχνή συντήρηση και συμπλήρωση ηλεκτρολύτη είναι απαραίτητη για αυτό τον τύπο μπαταριών [64].

Οι μπαταρίες με ρυθμιζόμενη βαλβίδα (VRLA) αποτελούν μία ακόμα μεγάλη κατηγορία μπαταριών μολύβδου-οξέος και διακρίνονται σε δύο υποκατηγορίες. Η πρώτη υποκατηγορία είναι οι μπαταρίες απορροφητικού στρώματος γυαλιού (AGM). Σε αυτές τις μπαταρίες ο ηλεκτρολύτης απορροφάται από έναν υαλοβάμβακα. Την δεύτερη κατηγορία αποτελούν μπαταρίες στις οποίες ο ηλεκτρολύτης είναι σε μορφή gel. Σκοπός της δημιουργίας των VRLA μπαταριών ήταν να αντιμετωπιστεί η απώλεια ηλεκτρολύτη που συμβαίνει στις μπαταρίες υγρού τύπου, ώστε να περιοριστεί η συχνή συντήρηση. Το οξυγόνο και το υδρογόνο που αναπτύσσονται κατά την υπερφόρτιση, ανασυντάσσονται στο εσωτερικό της μπαταρίας έχοντας ως αποτέλεσμα την σχεδόν μηδενική απώλεια ηλεκτρολύτη. Ωστόσο διαθέτει μία βαλβίδα εξαερισμού, για να αποτραπεί η έκρηξη όταν η πίεση από τα αέρια που δημιουργούνται ξεπεράσει ένα όριο ασφαλείας [64].

Τα προβλήματα που εμφανίζονται στην τεχνολογία μπαταριών μολύβδου-οξέος, εντοπίζονται στην κάθοδο, την άνοδο και στο πλέγμα [63]. Κατά την διάρκεια της φόρτισης/αποφόρτισης στην κάθοδο παρατηρείται μεταβολή του όγκου της. Αυτό οφείλεται στο ότι το προϊόν αποφόρτισης, καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο από το Pb_2O , με συνέπεια το

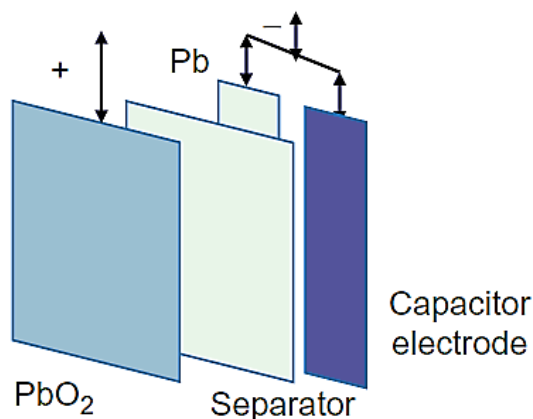
ενεργό υλικό του ηλεκτροδίου να αποκολλάται από το πλέγμα της μπαταρίας [63]. Η απώλεια επαφής οδηγεί σε μείωση της μηχανικής αντοχής και ταυτόχρονα μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου, καθώς το ενεργό υλικό δεν βρίσκεται πλέον σε επαφή με το πλέγμα το οποίο λειτουργεί ως συλλέκτης ρεύματος. Στην αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος και περιορισμού του φαινομένου, συμβάλει η χρησιμοποίηση κράματος μολύβδου-αντιμονίου ή κράματος μολύβδου-ασβεστίου για αύξηση της αντοχής σε ερπυσμό [63]. Κατά την διάρκεια της φόρτισης/αποφόρτισης στην επιφάνεια του αρνητικού ηλεκτροδίου σχηματίζονται κρύσταλλοι θεικού μολύβδου, οι οποίοι δεν μετατρέπονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης σε ενεργό υλικό, οδηγώντας σε απώλεια χωρητικότητας της. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται θείωση (sulfation) [63]. Η αντιμετώπιση του φαινομένου της θείωσης γίνεται με την προσθήκη φωσφορικού οξέος, θεικού κασσίτερου και άλλων πρόσθετων στο υδατικό διάλυμα. Μία δεύτερη στρατηγική που ακολουθείται για τον περιορισμό του φαινομένου της θείωσης, είναι η προσθήκη στην άνοδο ανθρακούχων υλικών, οξειδίων μετάλλου όπως το οξείδιο του βισμούθιου (Bi_2O_3), διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), και αγωγίμων πολυμερών όπως η πολυανιλίνη (PANI) [66].

Εξέλιξη των μπαταριών μολύβδου-οξέος αποτελούν οι μπαταρίες μολύβδου-άνθρακα (PbC), στις οποίες η άνοδος μολύβδου έχει αντικατασταθεί από ανθρακούχο υλικό [27]. Στο **Σχήμα 15** απεικονίζεται αυτή η υβριδική συσκευή που αποτελείται κάθοδο ίδια με αυτής μπαταρίας μολύβδου-οξέος και ένα ηλεκτρόδιο υπερπυκνωτή για άνοδο που συνήθως είναι ενεργός άνθρακας (AC). Η χρησιμοποίηση ανθρακούχας ανόδου έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη απόδοση της μπαταρίας, τους περισσότερους κύκλους ζωής και τον γρηγορότερο ρυθμό φόρτισης [66]. Αξιοσημείωτο είναι ότι αυτή η υβριδική συσκευή έχει το ίδιο κόστος με την μπαταρία μολύβδου-οξέος και πλέον την έχει σχεδόν αντικαταστήσει στην αγορά μπαταριών [27].



Σχήμα 15. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας μολύβδου-άνθρακα [27].

Η UltraBattery η οποία αναπτύχθηκε από τον ερευνητικό οργανισμό CSIRO, είναι και αυτή εξέλιξη της μπαταρίας μολύβδου-οξέος, και συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των υπερπυκνωτών και των μπαταριών. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 16**, η UltraBattery αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο διοξειδίου του μολύβδου ως κάθοδο και από δύο ηλεκτρόδια, το ένα από μολύβδο και το άλλο από ανθρακούχο υλικό, τα οποία είναι παράλληλα τοποθετημένα μεταξύ τους και λειτουργούν ως άνοδος. Η UltraBattery χρησιμοποιείται στην αυτοκινητοβιομηχανία και σε εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας μεγάλης κλίμακας [27].



Σχήμα 16. Σχηματική απεικόνιση της δομής της UltraBattery [27].

Η φόρτιση της μπαταρίας μολύβδου-οξέος όπως προαναφέρθηκε, θα πρέπει να γίνεται με τους ενδεδειγμένους τρόπους, τηρώντας τις προδιαγραφές που ορίζονται από τους κατασκευαστές, ώστε να περιοριστούν τα φαινόμενα της ανάπτυξης αέριων, της αύξησης της θερμοκρασίας και της απώλειας ηλεκτρολύτη. Η φόρτιση που προτείνεται για την μπαταρία μολύβδου-οξέος περιλαμβάνει τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα, μέχρις ότου η χωρητικότητα της μπαταρίας να φτάσει περίπου το 80% και ταυτόχρονα η τάση της να φτάσει ένα συγκεκριμένο όριο που ορίζεται στα 2.4 V. Στο δεύτερο στάδιο της φόρτισης, εφαρμόζεται η μέθοδος φόρτισης με σταθερή τάση, η οποία έχει τιμή περίπου ίση με 2.4 V. Η φόρτιση με σταθερή τάση σταματάει όταν το ρεύμα της μπαταρίας μειωθεί κατά 3% της αρχικής του τιμής. Κατά το τελικό στάδιο της φόρτισης η μέθοδος που εφαρμόζεται είναι η φόρτιση συντήρησης, ώστε να διατηρείται η μπαταρία σε κατάσταση πλήρους φόρτισης με την τάση της να πέφτει και να σταθεροποιείται στα 2.15 V. Η φόρτιση των τριών σταδίων που περιγράφηκε ισχύει για θερμοκρασία φόρτισης 20°C και εφαρμόζεται στις περισσότερες μπαταρίες μολύβδου-οξέος αν και σε κάποιες τεχνολογίες προτείνεται η φόρτιση μόνο με σταθερό ρεύμα μέχρι ένα ανώτατο όριο το οποίο ρυθμίζεται από τον φορτιστή. Για διαφορετικές θερμοκρασίες φόρτισης, τα όρια στα οποία διακόπτεται η φόρτιση αλλάζουν αναλόγως. Ο ρυθμός αποφόρτισης κυμαίνεται ανάμεσα σε 2-10 C, η τάση κατά το τέλος της αποφόρτισης (τάση ανακοπής) είναι 1.75 V και η θερμοκρασία στην οποία μπορεί να λειτουργεί η μπαταρία κυμαίνεται μεταξύ -20-60°C [64].

Η μπαταρία μολύβδου-οξέος είναι μία από τις πιο «ώριμες» τεχνολογίες αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας κατέχοντας ένα από τα μεγαλύτερα μερίδια στην αγορά επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Η ενεργειακή πυκνότητά της είναι 25-50 Wh kg⁻¹, 60-110 Wh L⁻¹ πολύ μικρότερη συγκριτικά με τις άλλες τεχνολογίες και η πυκνότητα ισχύος είναι 180 W kg⁻¹. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι 2.041 V και συνήθως στην αγορά εμφανίζεται σε 6 στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά, έχοντας αποτέλεσμα τις γνωστές μπαταρίες των 12 V που χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία. Στα πλεονεκτήματα της μπαταρίας μολύβδου-οξέος συγκαταλέγονται το χαμηλό κόστος, αφού ο μόλυβδος είναι ένα άφθονο υλικό στην φύση και η διαθεσιμότητα της στην αγορά, καθώς εντοπίζεται σε ποικίλα μεγέθη και χωρητικότητες κάνοντας την έτσι μία ευέλικτη συσκευή. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί η ανακύκλωση των μπαταριών μολύβδου-οξέος, καθώς υπολογίζεται ότι το 90% των μπαταριών ανακυκλώνονται. Από την άλλη μεριά, τα μειονεκτήματα της αποτελούν ο σχετικά μικρός κύκλος ζωής, η υψηλή τοξικότητα που παρουσιάζει ο μόλυβδος καθώς και η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα έχοντας ως αποτέλεσμα το μεγάλο βάρος της μπαταρίας, περιορίζοντας τη χρήση σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές [67].

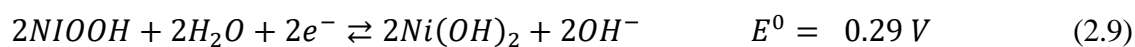
2.4.4 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου

Οι αλκαλικές μπαταρίες νικελίου-καδμίου (Nickel-cadmium, Ni-Cd) είναι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες που εφευρέθηκαν από τον Waldemar Jungner το 1899 [68]. Αποτελούνται από δύο πλάκες ηλεκτροδίων, την άνοδο καδμίου (Cd), οξυδροξείδιο του νικελίου (NiOOH) που λειτουργεί ως κάθοδος της μπαταρίας και αλκαλικό ηλεκτρολύτη, συνήθως υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε υδατικό διάλυμα. Κατά την διάρκεια της αποφόρτισης στην άνοδο της μπαταρίας, το κάδμιο αντιδρά με το ιόν υδροξυλίου (OH⁻) σχηματίζοντας υδροξείδιο του καδμίου [Cd(OH)₂] και ηλεκτρόνια, τα οποία διέρχονται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα με κατεύθυνση την κάθοδο. Στην κάθοδο, τα ηλεκτρόνια μαζί με το νερό από τον ηλεκτρολύτη αντιδρούν με το NiOOH σχηματίζοντας υδροξείδιο του νικελίου [Ni(OH)₂] και OH⁻. Οι αντιδράσεις που γίνονται στην μπαταρία είναι οι ακόλουθες [68]:

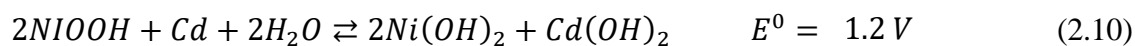
Άνοδος:



Κάθοδος:

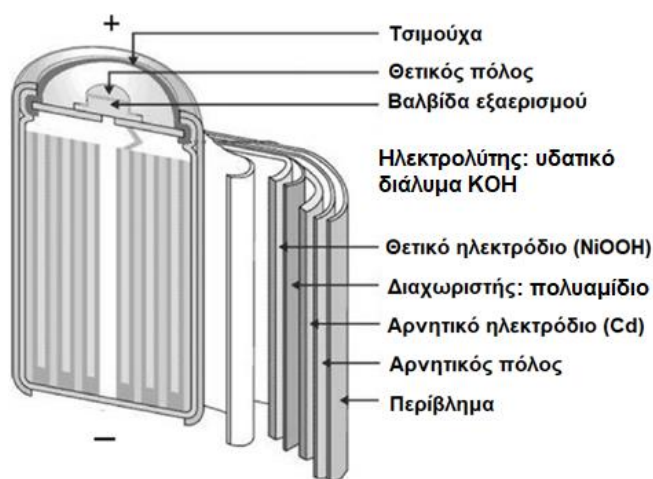


Ολική αντίδραση:



Οι αντίστροφες αντιδράσεις συμβαίνουν κατά την φόρτιση. Όπως συμβαίνει και στις μπαταρίες μολύβδου-οξέος, έτσι και στις μπαταρίες νικελίου-καδμίου, κατά την υπερφόρτιση της μπαταρίας παρατηρείται η ανάπτυξη αερίων οξυγόνου και υδρογόνου στην κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα. Αποτέλεσμα είναι η αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό της μπαταρίας. Ένας τρόπος αντιμετώπισης της υπερφόρτισης είναι ο σχεδιασμός της ανόδου με τέτοιο τρόπο ώστε να έχει μεγαλύτερη χωρητικότητα από την κάθοδο. Έτσι το οξυγόνο δημιουργείται πιο γρηγορά στην κάθοδο της μπαταρίας και διαχέεται στην άνοδο όπου αντιδρά με το κάδμιο. Με αυτό τον τρόπο η άνοδος δεν μπορεί να φτάσει σε κατάσταση πλήρους φόρτισης, διατηρώντας έτσι τα επίπεδα πίεσης στο εσωτερικό της μπαταρίας χαμηλά [68].

Συνήθως η μπαταρία Ni-Cd δημιουργείται σε κυλινδρικά και πρισματικά σχήματα. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 17**, τα ηλεκτρόδια τυλίγονται σε σπειροειδή μορφή και διαχωρίζονται από έναν διαχωριστή που συνήθως είναι κατασκευασμένος από πολυαμίδιο. Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται μέσα σε ένα μεταλλικό περίβλημα το οποίο λειτουργεί ως αρνητικός πόλος της μπαταρίας. Το περίβλημα τοποθετείται σε πλαστικό ή μεταλλικό δοχείο. Τα πλαστικά δοχεία είναι κατασκευασμένα από πολυπροπυλένιο ή πολυστερίνη και τα μεταλλικά από ατσάλι. Η μπαταρία διαθέτει μία βαλβίδα εκτόνωσης για τον εξαερισμό των αερίων που δημιουργούνται κατά την υπερφόρτιση [27]. Οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες. Τις μπαταρίες κλειστού τύπου (sealed) και τις εξαεριζόμενες μπαταρίες (vented).



Σχήμα 17. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας νικελίου-καδμίου [27].

Οι μπαταρίες κλειστού τύπου (sealed), χρησιμοποιούνται συνήθως σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Σε αυτού του τύπου τις μπαταρίες, τα αέρια που δημιουργούνται κατά την υπερφόρτιση ανασυντάσσονται στο εσωτερικό της μπαταρίας με αποτέλεσμα την δημιουργία νερού, διατηρείται έτσι η πίεση στο εσωτερικό της μπαταρίας σε φυσιολογικά επίπεδα. Ωστόσο, διαθέτουν μία βαλβίδα εκτόνωσης για την αποτροπή έκρηξης. Οι εξαεριζόμενες μπαταρίες

(vented), διαθέτουν μία βαλβίδα εκτόνωσης για τον εξαερισμό των αερίων που δημιουργούνται κατά την υπερφόρτιση. Μείζονος σημασίας είναι ο σωστός σχεδιασμός της βαλβίδας εξαερισμού για να αποτραπεί τυχόν εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα μέσα στην μπαταρία που θα έχει ως αποτέλεσμα την αντίδραση με το κάδμιο και τον ηλεκτρολύτη, μειώνοντας ραγδαία την ζωή και την απόδοση της μπαταρίας [68].

Ένα χαρακτηριστικό πρόβλημα που εμφανίζεται στις μπαταρίες νικελίου-καδμίου από την λανθασμένη χρήση τους, είναι το λεγόμενο φαινόμενο μνήμης (memory effect). Η μπαταρία όταν φορτίζεται, πριν αποφορτιστεί πλήρως, «θυμάται» το σημείο από όπου ξεκίνησε η φόρτιση της και κατά την αποφόρτιση, όταν φτάσει σε αυτό το σημείο, αποφορτίζεται με πολύ γρήγορο ρυθμό, με ταυτόχρονη απότομη πτώση της τάσης [68]. Η αντιμετώπιση του φαινομένου αυτού, γίνεται με την συστηματική πλήρη αποφόρτιση της μπαταρίας και στην συνέχεια την κανονική φόρτιση της. Ένα δεύτερο πρόβλημα αντίστοιχο με το φαινόμενο μνήμης, είναι το voltage depression. Εδώ παρόλο που η μπαταρία φαίνεται πως είναι πλήρως φορτισμένη, αποφορτίζεται απότομα ενώ έχει χρησιμοποιηθεί για πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται εξαιτίας της υπερφόρτισης. Για την αποφυγή αυτό του φαινομένου, οι φορτιστές σχεδιάζονται ώστε να τερματίζουν την λειτουργία τους πριν την υπερφόρτιση [68].

Σε κατάσταση πλήρους φόρτισης η μπαταρία Ni-Cd έχει τάση 1.2 V η οποία γίνεται 0.85 V (τάση ανακοπής) κατά την πλήρη αποφόρτιση της. Η φόρτιση της μπαταρίας γίνεται συνήθως με τρεις τρόπους, φόρτιση με σταθερό δυναμικό, φόρτιση με σταθερό ρεύμα ή και με τους δύο προηγούμενους τρόπους μαζί. Η μπαταρία νικελίου-καδμίου μπορεί να φορτιστεί με γρήγορο ρυθμό (4-6 C) σε μία ή δύο ώρες, ελέγχοντας την θερμοκρασία, την πίεση και την τάση ταυτόχρονα, χωρίς να παρουσιάσει προβλήματα στην λειτουργία της. Κάποιοι κατασκευαστές προτείνουν χαμηλό ρεύμα στην αρχή της φόρτισης και στην συνέχεια αφού η χωρητικότητά της μπαταρίας φτάσει περίπου το 70% να εφαρμόζεται υψηλότερη τιμή ρεύματος για την συνέχιση της φόρτισης. Όπως και στις άλλες τεχνολογίες μπαταριών, η υπερφόρτιση της μπαταρίας είναι πιθανόν να οδηγήσει σε ακραίες τιμές θερμοκρασίας και αύξηση των αερίων έχοντας ως αποτέλεσμα thermal runaway και έκρηξη. Για αυτό η χρήση έξυπνων φορτιστών είναι απαραίτητη. Ο μέγιστος ρυθμός αποφόρτισης κυμαίνεται μεταξύ 15-20 C [69].

Η τεχνολογία μπαταριών νικελίου-καδμίου έχει ενεργειακή πυκνότητα 40-60 Wh kg⁻¹, 150-190 Wh L⁻¹ πυκνότητα ισχύος 150 W kg⁻¹, κύκλους ζωής 2000-3000 κύκλους, πολύ περισσότερους από αυτούς που πραγματοποιεί η μπαταρία μολύβδου-οξέος και θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας -40-60°C. Βασικά πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνολογίας είναι ότι μπορεί να αποφορτιστεί σε μεγάλο βάθος, για μεγάλα χρονικά

διαστήματα με αργό ρυθμό και μπορεί να φορτιστεί με γρήγορο ρυθμό χωρίς να παρουσιάζονται προβλήματα. Επίσης, οι πολλοί κύκλοι φόρτισης/αποφόρτισης που μπορεί να πραγματοποιήσει και η μη απαίτηση για συντήρηση αποτελούν χαρακτηριστικά πλεονεκτήματά της. Τα μειονεκτήματά της είναι το φαινόμενο μνήμης, η χαμηλή τάση και ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με τις άλλες αλκαλικές μπαταρίες καθώς και η αυτοεκφόρτιση (10-20% τον μήνα στους 20°C). Η αντιμετώπιση της αυτοεκφόρτισης γίνεται με φόρτιση σταγόνας (C/16) για την διατήρηση της μπαταρίας σε κατάσταση πλήρους φόρτισης. Το σημαντικότερο όμως μειονέκτημα της μπαταρίας είναι πως το υλικό που χρησιμοποιείται στην άνοδο, το κάδμιο, δημιουργεί προβλήματα τόσο στο περιβάλλον όσο και στην υγεία των ανθρώπων, καθώς είναι πολύ τοξικό. Η τοξικότητα του καδμίου έχει σταθεί αιτία στο να τεθούν από πλευράς Ευρωπαϊκής Ένωσης περιορισμοί στην χρήση των μπαταριών νικελίου-καδμίου. Η τεχνολογία νικελίου-καδμίου αν και έχει αντικατασταθεί από την μπαταρία νικελίου-υδριδίου μετάλλου και από την μπαταρία ιόντων-λιθίου ακόμα βρίσκει εφαρμογή σε συστήματα εκκίνησης αεροσκαφών, διότι έχει χαμηλό βάρος και καταλαμβάνει μικρό όγκο, σε αποθήκευση ενέργειας μεγάλης κλίμακας, σε μηχανολογικά εργαλεία και σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή απόδοση και κύκλους ζωής, σε πολύ χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες [67, 68].

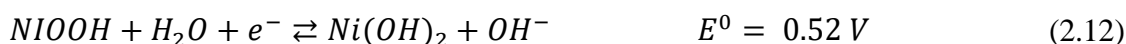
2.4.5 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-υδριδίου μετάλλου

Οι μπαταρίες νικελίου-υδριδίου μετάλλου (nickel-metal hydride battery, Ni-MH), είναι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες που χρησιμοποιούν το οξυϋδροξείδιο του νικελίου (NiOOH) ως ενεργό υλικό καθόδου όπως και οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου [70]. Υδρογόνο απορροφημένο από κράμα μετάλλου λειτουργεί ως το ενεργό υλικό της ανόδου. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε υδατικό διάλυμα και ο διαχωριστής είναι κατασκευασμένος από μη-υφασμένη πολυολεφίνη [70]. Κατά την αποφόρτιση, στην άνοδο της μπαταρίας το μεταλλικό υδρίδιο αντιδρά με το ιόν υδροξυλίου (OH⁻) το οποίο προέρχεται από τον ηλεκτρολύτη και μετατρέπεται σε κράμα μετάλλου παράγοντας ταυτόχρονα νερό και απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Αντίστοιχα στην κάθοδο το οξυϋδροξείδιο του νικελίου (NiOOH) ανάγεται σε υδροξείδιο του νικελίου [Ni(OH)₂] και ιόν υδροξυλίου (OH⁻). Οι αντιδράσεις οι οποίες συμβαίνουν στην μπαταρία νικελίου-υδριδίου του μετάλλου είναι [70]:

Άνοδος:



Κάθοδος:

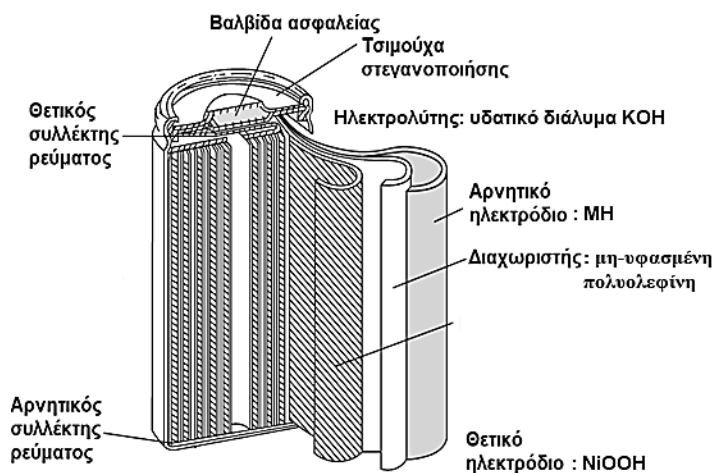


Ολική αντίδραση:



Κατά την διαδικασία της φόρτισης, οι αντίστροφες αντιδράσεις συμβαίνουν στην μπαταρία [70].

Οι άνοδοι που χρησιμοποιούνται στην μπαταρία νικελίου-υδριδίου μετάλλου συνήθως κατασκευάζονται από δύο ομάδες μετάλλων, την AB_5 , όπου το Α αποτελείται από στοιχεία σπάνιων γαιών, όπως το λανθάνιο (La) και το Β αποτελείται από μέταλλα μετάβασης όπως το νικέλιο (Ni), το μαγγάνιο (Mn) και το κοβάλτιο (Co). Στην AB_2 ομάδα μετάλλων, για το Α χρησιμοποιούνται στοιχεία όπως το ζιρκόνιο (Zr), τιτάνιο (Ti) και για το Β, χρώμιο (Cr), σίδηρος (Fe) και μαγγάνιο (Mn). Άλλα κράματα που χρησιμοποιούνται για υλικά ανόδου είναι τα κράματα με βάση το μαγνήσιο (Mg), οι σπάνιες γαίες με βάση κράματα μαγνησίου-νικελίου (Mg-Ni) και τα κράματα νικελίου-βαναδίου (Ti-V) [70]. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 18**, η μπαταρία κατασκευάζεται σφραγισμένη (sealed) συνήθως σε κυλινδρικό σχήμα και διαθέτει μία βαλβίδα εκτόνωσης, ώστε όταν η πίεση από τα αέρια που δημιουργούνται κατά την υπερφόρτιση ξεπεράσει ένα όριο ασφαλείας, να εξαερίζονται μέσω της βαλβίδας, για την αποτροπή έκρηξης. Τα ηλεκτρόδια τυλίγονται σε σπειροειδή μορφή και τοποθετούνται μέσα σε ένα μεταλλικό περίβλημα. Το εξωτερικό δοχείο της μπαταρίας είναι συνήθως κατασκευασμένο από ατσάλι. Η μπαταρία νικελίου-υδριδίου μετάλλου μπορεί να κατασκευαστεί σε διαφορετικά σχήματα όπως σχήμα κουμπιού και πρισματικό σχήμα ανάλογα με τις απαιτήσεις της αγοράς και των εφαρμογών που αυτή χρησιμοποιείται [71].



Σχήμα 18. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας νικελίου-υδριδίου μετάλλου [71].

Η φόρτιση της μπαταρίας νικελίου-υδριδίου μετάλλου αποτελεί μία σύνθετη διαδικασία. Η φόρτιση με σταθερή τιμή ρεύματος, συνήθως σε ρυθμό 0.1-0.2 C, είναι ο πιο ενδεδειγμένος τρόπος φόρτισης. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση του τέλους της φόρτισης είναι τρεις. Η πρώτη μέθοδος γίνεται με την χρήση χρονομετρητή όπου

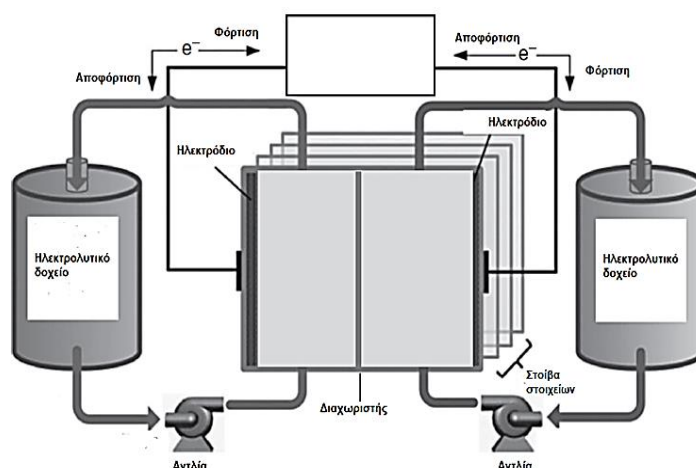
ορίζεται στον φορτιστή της μπαταρίας ένας συγκεκριμένος χρόνος φόρτισης. Η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει την ανίχνευση της θερμοκρασίας της μπαταρίας, όπου ανιχνεύεται η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας, που σημαίνει ότι η ενέργεια που προσδίδεται στο περιβάλλον είναι θερμικές απώλειες. Ο τρίτος τρόπος ανίχνευσης γίνεται με την μέθοδο της αρνητικής διαφοράς τάσης (NDV), όπου ανιχνεύεται η πτώση τάσης που συμβαίνει όταν η μπαταρία είναι σε κατάσταση πλήρους φόρτισης. Η πτώση τάσης είναι περίπου 5 mV ή λιγότερη. Ένας δεύτερος τρόπος φόρτισης της μπαταρίας είναι η φόρτιση σταγόνας, που χρησιμοποιείται για να διατηρείται η μπαταρία σε κατάσταση πλήρους φόρτισης αλλά και για να εξαλείφονται τα φαινόμενα της αυτοεκφόρτισης. Ο μέγιστος ρυθμός αποφόρτισης της μπαταρίας Ni-MH είναι 10 C [72].

Η μπαταρία Ni-MH έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα περίπου 70-120 Wh kg⁻¹, 140-300 Wh L⁻¹, πυκνότητά ισχύος 250-1000 W kg⁻¹, μπορεί να πραγματοποιήσει 500-1000 κύκλους ζωής και η θερμοκρασία λειτουργίας της κυμαίνεται μεταξύ -20-60°C. Η μπαταρία νικελίου-υδρίδιο μετάλλου χαρακτηρίζεται ως μία τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον, μπορεί να εκτελέσει πολλούς κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης, έχει σχετικά υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, δεν χρειάζεται συντήρηση, παρέχει υψηλή ασφάλεια και μπορεί να φορτιστεί σε πολύ γρήγορο χρόνο (1-4 ώρες). Τα μειονεκτήματά της είναι το σχετικά μεγάλο κόστος της συγκριτικά με την μπαταρία μολύβδου-οξέος και η μειωμένη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ο μεγάλος ρυθμός αυτοεκφόρτισης (20% τον μήνα). Η αυτοεκφόρτιση της μπαταρίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί η μπαταρία καθώς έχει παρατηρηθεί ότι σε αυξημένη θερμοκρασία η αυτοεκφόρτιση γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό. Η μπαταρία Ni-MH βρίσκει εφαρμογή σε υβριδικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα, σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα και φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Τα τελευταία χρόνια η μπαταρία Ni-MH έχει χάσει μερίδιο από την παγκόσμια αγορά λόγω των μπαταριών ιόντων-λιθίου [67, 70].

2.4.6 Επαναφορτιζόμενες οξειδοαναγωγικές μπαταρίες ροής

Οι οξειδοαναγωγικές μπαταρίες ροής (redox flow batteries, RFBs) αποτελούν μία ειδική κατηγορία επαναφορτιζόμενων μπαταριών, καθώς τα ενεργά υλικά της μπαταρίας αποθηκεύονται σε δύο εξωτερικά ηλεκτρολυτικά δοχεία. Η τεχνολογία αυτή παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από την NASA την δεκαετία του 1970, όπου χρησιμοποιήθηκαν Fe³⁺/Fe²⁺ και Cr³⁺/Cr²⁺ οξειδοαναγωγικά ζεύγη ως άνοδος και κάθοδος, αντίστοιχα [73]. Στο **Σχήμα 19**, απεικονίζεται η δομή μίας μπαταρίας ροής. Η μπαταρία αποτελείται από δύο δοχεία που περιέχουν ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Μέσα σε αυτά τα δοχεία διαλύονται τα ενεργά υλικά που

λαμβάνουν μέρος στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Για την κυκλοφορία των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων στο στοιχείο, όπου συντελούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, χρησιμοποιούνται δύο αντλίες. Τα ηλεκτρόδια του στοιχείου δεν συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση και ο ρόλος τους είναι να παρέχουν την επιφάνεια για την αντίδραση των ενεργών υλικών αλλά και να καταλύουν την ηλεκτροχημική αντίδραση. Γραφίτης, και μεταλλικός αφρός είναι υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτροδίων. Ο διαχωριστής που χρησιμοποιείται επιτρέπει την ανταλλαγή των ιόντων αλλά εμποδίζει τα δύο ηλεκτρολυτικά διαλύματα από το να αναμειχθούν. Οι διαχωριστές που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες ροής μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων και σε πορώδεις μεμβράνες. Οι περισσότερες μπαταρίες ροής χρησιμοποιούν την υπερφθοριωμένη μεμβράνη Nafion. Η ενεργειακή πυκνότητα αυτών των μπαταριών εξαρτάται από το μέγεθος του ηλεκτρολυτικού δοχείου και η πυκνότητα ισχύος από την ειδική επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Οι μπαταρίες ροής ανάλογα με το μέγεθος του ηλεκτρολυτικού δοχείου, μπορούν να παρέχουν ηλεκτρικό ρεύμα για πολλές ώρες με μεγάλο ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης [27].



Σχήμα 19. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας ροής [27].

Η κατηγοριοποίηση των οξειδοαναγωγικών μπαταριών ροής γίνεται με βάση την ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, σε υδατικές μπαταρίες ροής και μη-υδατικές μπαταρίες ροής. Επιπλέον, οι μπαταρίες ροής μπορούν να διακριθούν σε σχέση με την κατάσταση που βρίσκονται τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται, σε υβριδικές μπαταρίες ροής, όπου το ένα ενεργό υλικό βρίσκεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το δεύτερο διαλυμένο στο διάλυμα, στις κλασικές μπαταρίες ροής όπου τα ενεργά υλικά είναι διαλυμένα μέσα στα δύο ηλεκτρολυτικά δοχεία και σε αυτές χωρίς μεμβράνη, όπου η ροή των ηλεκτρολυτών μέσα στο στοιχείο είναι στρωτή, έτσι η παρουσία διαχωριστή δεν είναι απαραίτητη. Γενικά, έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές τεχνολογίες, όπως οι μπαταρίες ροής βαναδίου (VRB), οι μπαταρίες ροής σιδήρου-χρωμίου (ICB),

οι μπαταρίες ροής ψευδαργύρου-βρωμίου (ZBB) και οι μπαταρίες ροής πολυσουλφιδίων-βρωμίου (PSB) [73]. Η πιο ώριμη και καθιερωμένη τεχνολογικά είναι η μπαταρία ροής βαναδίου, η οποία εφευρέθηκε από τους M. Skyllas-Kazacos και E. Sum το 1985 [74]. Τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη που χρησιμοποιούνται είναι τα VO^{2+}/VO_2^+ ως κάθοδος και V^{2+}/V^{3+} ως άνοδος της μπαταρίας τα οποία διαλύονται στα ηλεκτρολυτικά δοχεία. Κατά την διάρκεια της αποφόρτισης στο αρνητικό ηλεκτρόδιο το V^{2+} μετατρέπεται σε V^{3+} και στην κάθοδο το VO^{2+} μετατρέπεται σε VO_2^+ . Τα ανιόντα H^+ διαπερνούν την μεμβράνη και καταλήγουν στην κάθοδο της μπαταρίας. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι θειικό οξύ και οι συγκεντρώσεις των ενεργών υλικών είναι 1 M στους 25°C. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην μπαταρία κατά την αποφόρτιση είναι [73]:

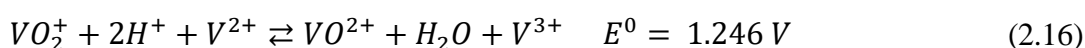
Άνοδος:



Κάθοδος:



Ολική αντίδραση:



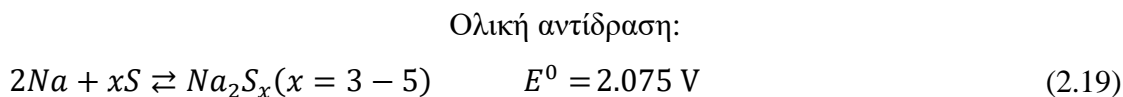
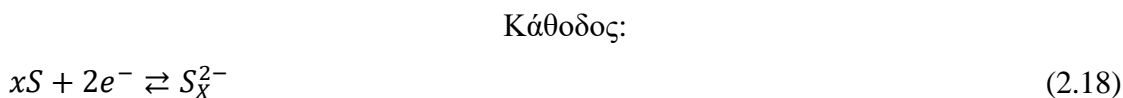
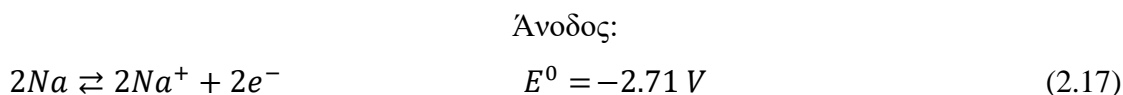
Κατά την φόρτιση ο αντίστροφες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα. Τα πλεονεκτήματα των οξειδοαναγωγικών μπαταριών ροής είναι η δυνατότητα τους για διεξαγωγή πολλών κύκλων φόρτισης/αποφόρτισης, η υψηλή ασφάλεια, το σχετικά χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης, ο μικρός χρόνος απόκρισης και η ικανότητά τους να αποφορτίζονται σε μεγάλο βάθος. Τα μειονεκτήματα τους εντοπίζονται στην περιπλοκή κατασκευή τους καθώς αποτελούνται από διαφορετικά μέρη όπως οι αντλίες και τα δοχεία, η απαίτηση τους για μεγάλο εξωτερικό χώρο που τις κάνει μη προσιτές για εφαρμογές που απαιτούν περιορισμένο χώρο και η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα που εμφανίζουν. Οι μπαταρίες ροής χρησιμοποιούνται στην αποθήκευση ενέργειας μεγάλης κλίμακας και ως εφεδρικά συστήματα ενέργειας σε βιομηχανίες. Στον **Πίνακα 3** που ακολουθεί παρατίθενται κάποιες από τα χαρακτηριστικές ιδιότητες των οξειδοαναγωγικών μπαταριών ροής [73].

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές ιδιότητες των οξειδοαναγωγικών μπαταριών ροής [27].

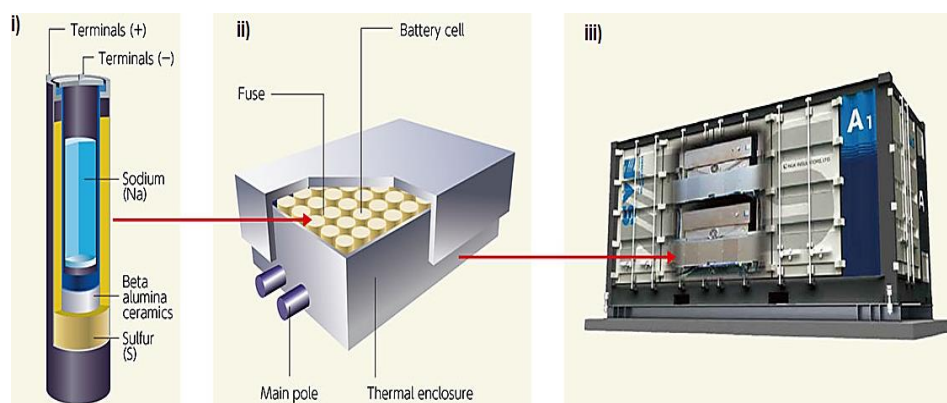
	VRB	ICB	PSB	ZBB
Τάση (V)	1.246	1.18	1.5	1.8
Ενεργειακή πυκνότητα (Wh kg ⁻¹)	15	10	20	65
Κύκλοι ζωής (κύκλοι)	5000	2000	2000	2000
Απόδοση (%)	70-80	70-80	60-70	65-75

2.4.7 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νατρίου-θείου υψηλής θερμοκρασίας

Η μπαταρία νατρίου-θείου υψηλής θερμοκρασίας (HT sodium-sulfur battery, NaS) αναφέρθηκε για πρώτη φορά από την Ford Motor Company το 1967. Η άνοδος είναι τετηγμένο νάτριο και η κάθοδος είναι τετηγμένο θείο. Ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός κεραμικός (beta-alumina ή BASE). Γραφίτης και πορώδης άνθρακας χρησιμοποιούνται ως συλλέκτες ρεύματος. Η μπαταρία λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες (300-350°C) ώστε τα ηλεκτρόδια να παραμένουν σε τηγμένη κατάσταση [27]. Κατά την διάρκεια της αποφόρτισης η άνοδος νατρίου οξειδώνεται σε ιόντα Na^+ και απελευθερώνει ηλεκτρόνια τα οποία διέρχονται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα. Στην κάθοδο της μπαταρίας γίνεται η αναγωγή, αφού δεχτεί τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα που προέρχονται από την άνοδο, σχηματίζοντας πολυσουλφίδια νατρίου ως τελικό προϊόν της αντίδρασης. Τα πολυσουλφίδια είναι χημικές ενώσεις ενός ή περισσοτέρων ατόμων του θείου, συνδεδεμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Κατά την φόρτιση η αντιστροφή αντίδραση πραγματοποιείται [75]. Η τάση της μπαταρίας κυμαίνεται μεταξύ 1.78-2.208 V στους 350°C και εξαρτάται από την ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει [27]:



Η μπαταρία κατασκευάζεται κυλινδρική και σφραγισμένη, χρησιμοποιώντας ατσάλινο περίβλημα ώστε τα υλικά των ηλεκτροδίων να μην έρθουν σε επαφή με τον εξωτερικό αέρα [27]. Το τηγμένο νάτριο βρίσκεται στο κέντρο της μπαταρίας και περικλείεται από τον κεραμικό ηλεκτρολύτη, ενώ το θείο βρίσκεται στο εξωτερικό δοχείο όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 20 i)**. Το θείο παρουσιάζει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, για αυτό πολύ συχνά γίνεται προσθήκη ανθρακούχων υλικών για την αύξηση της αγωγιμότητας του. Στο **Σχήμα 20 ii)** απεικονίζεται το πακέτο μπαταριών NaS και στο **Σχήμα 20 iii)** απεικονίζεται μία συστοιχία μπαταριών NaS [75].



Σχήμα 20. i) Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας, ii) του πακέτου μπαταριών, iii) συστοιχία μπαταριών νατρίου-θείου υψηλής θερμοκρασίας [76].

Η θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας είναι 760 Wh kg^{-1} και η πρακτική ενεργειακή πυκνότητα κυμαίνεται ανάμεσα σε $180\text{-}220 \text{ Wh kg}^{-1}$. Η πυκνότητα ισχύος που παρέχει είναι $60\text{-}80 \text{ W kg}^{-1}$. Οι κύκλοι φόρτισης/αποφόρτισης που μπορεί να πραγματοποιήσει είναι $2500\text{-}5000$ κύκλοι. Η μπαταρία νατρίου-θείου έχει την δυνατότητα να φορτίζεται με γρήγορο ρυθμό. Πλεονεκτήματα της αποτελούν η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και πυκνότητα ισχύος που εμφανίζει, οι πολλοί κύκλοι ζωής και η μεγάλη αντίσταση στην αυτοεκφόρτιση. Το βασικό της μειονέκτημα είναι η ανάγκη κατανάλωσης ενέργειας για την διατήρηση των ηλεκτροδίων σε τηγμένη κατάσταση, κάτι το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενεργειακής απόδοσης της μπαταρίας. Επιπλέον, έχει υψηλό κόστος και υπάρχει κίνδυνος έκρηξης και φωτιάς, σε περίπτωση αστοχίας του κεραμικού ηλεκτρολύτη, καθώς τα δύο ηλεκτρόδια μπορεί να έρθουν σε επαφή και αντιδράσουν. Η μπαταρία νατρίου-θείου χρησιμοποιείται σε εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας μεγάλης κλίμακας. Η υψηλή θερμοκρασία που λειτουργεί η μπαταρία, περιορίζει την δυνατότητα χρήσης της για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές [27].

Κεφάλαιο 3.

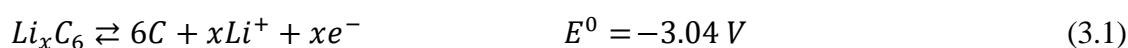
Μπαταρίες ιόντων-μετάλλου

3.1 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων-λιθίου

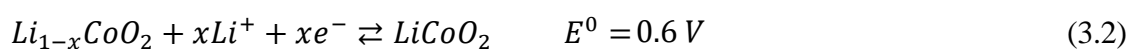
Η επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων-λιθίου (Li-ion, LIB), εμπορευματοποιήθηκε από την SONY Corporation το 1991 και πλέον αποτελεί τη σημαντικότερη τεχνολογία ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας, καθώς χρησιμοποιείται στην πλειονότητα των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών και στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Οι μπαταρίες Li-ion συγκριτικά με τις υπόλοιπες εμπορικές τεχνολογίες επαναφορτιζόμενων μπαταριών έχουν την μεγαλύτερη ειδική πυκνότητα, πυκνότητα ισχύος, τάση λειτουργίας και απόδοση [77].

Η λειτουργία της μπαταρίας ιόντων-λιθίου βασίζεται στην αντιστρέψιμη παρεμβολή των ιόντων λιθίου (Li^+) μεταξύ της ανόδου και της καθόδου κατά την φόρτιση/αποφόρτιση. Ο μηχανισμός αποθήκευσης του φορτίου μπορεί να αναλυθεί μέσα από την πιο κλασική δομή που αποτελείται από άνοδο γραφίτη και κάθοδο LiCoO_2 (Lithium cobalt oxide, LCO), υγρό οργανικό ηλεκτρολύτη και έναν διαχωριστή όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 21**. Κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας τα ιόντα Li^+ εξάγονται από την πολυεπίπεδη δομή της ανόδου γραφίτη και μετακινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη με κατεύθυνση την κάθοδο και ταυτόχρονα απελευθερώνονται ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα προς την κάθοδο παράγοντας ηλεκτρισμό. Στην κάθοδο της μπαταρίας τα ιόντα Li^+ παρεμβάλλονται στην πολυεπίπεδη δομή του LiCoO_2 . Οι τυπικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην μπαταρία ιόντων-λιθίου με άνοδο γραφίτη και κάθοδο LiCoO_2 είναι [66]:

Άνοδος:



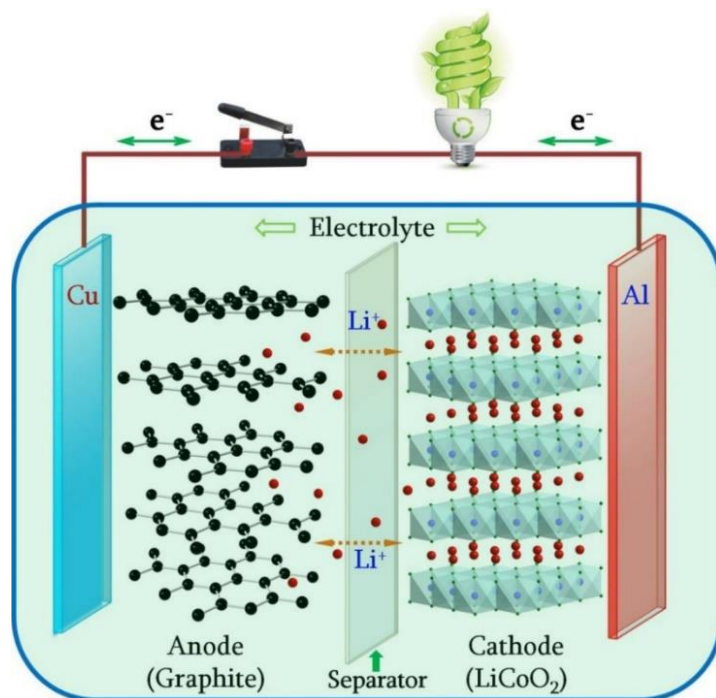
Κάθοδος:



Ολική αντίδραση:



Κατά την διάρκεια της φόρτισης η αντίστροφη διαδικασία λαμβάνει χώρα, με τα ιόντα λιθίου Li^+ , να εξάγονται από την κάθοδο και να παρεμβάλλονται στην πολυεπίπεδη δομή της ανόδου γραφίτη. Λόγω αυτής της μετακίνηση των ιόντων λιθίου μεταξύ ανόδου και καθόδου στην μπαταρία ιόντων-λιθίου έχει δοθεί το προσωνύμιο ‘rocking chair’ μπαταρία [78].



Σχήμα 21. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας ιόντων-λιθίου [79].

Η άνοδος που χρησιμοποιείται στην πλειονότητα των μπαταριών ιόντων-λιθίου αποτελείται από ομάδα μορίων που συγκρατούνται μαζί με ένα συνδετικό υλικό (binder), το οποίο ταυτόχρονα συνδέει τα ενεργά υλικά στον συλλέκτη ρεύματος. Ο φυσικός γραφίτης (372 mAh g^{-1}) και ο τεχνητός γραφίτης (342 mAh g^{-1}) είναι τα πιο διαδεδομένα υλικά ανόδου. Ο σκληρός άνθρακας (480 mAh g^{-1}) και ο μαλακός άνθρακας (255 mAh g^{-1}) έχουν χρησιμοποιηθεί και αυτά ως άνοδοι. Τα οξειδία του τιτανίου ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO, 175 mAh g^{-1}) έχουν σπινελική δομή και χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια σε εφαρμογές που απαιτούν γρήγορη φόρτιση και υψηλή θερμική σταθερότητα [80].

Η δομή του θετικού ηλεκτροδίου αποτελείται από τρία μέρη. Τον συλλέκτη ρεύματος, το συνδετικό υλικό (binder) και το ενεργό υλικό. Τα ενεργά υλικά της καθόδου είναι οξειδία μετάλλων μετάπτωσης (πολυεπίπεδης δομής, σπινελικής δομής, δομής ολιβίνης) και δίνουν την εμπορική ονομασία της μπαταρίας ιόντων-λιθίου. Τα χαρακτηριστικά αυτών των υλικών συνοψίζονται στον **Πίνακα 4** που ακολουθεί [81, 82].

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά των ενεργών υλικών της καθόδου της μπαταρίας Li-ion [82].

	Ενεργό υλικό	Ειδική χωρητικότητα (mAh g ⁻¹ /mAh cm ⁻³)	Δυναμικό (V vs Li ⁺ /Li)
Πολυεπίπεδη δομή	LiCoO ₂ (LCO)	145/550	3.9
	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂ (NCM)	180/600	3.7
	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ (NCA)	220/700	3.7
Σπινελική δομή	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	120/593	4.1
Δομή ολιβίνης	LiFePO ₄	165/589	3.4

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου είναι υγρός, μη-υδατικός και αποτελείται από άλατα λιθίου όπως εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF₆) ή υπερχλωρικό λίθιο (LiClO₄), διαλυμένα σε ένα μίγμα οργανικών διαλυτών όπως ανθρακικό αιθυλένιο (EC), ανθρακικό διμεθύλιο (DMC), ανθρακικό προπυλένιο (PC) και ανθρακικό διαιθυλεστερά (DEC). Η προσθήκη στον ηλεκτρολύτη ανόργανων οξειδίων όπως οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) είναι ένας τρόπος αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας. Ο διαχωριστής είναι συνήθως κατασκευασμένος από μικροπορώδη μεμβράνη πολυπροπυλένιο (PPE) ή πολυαιθυλένιο (PE) και συνήθως έχει πάχος 10-25 μm. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για συλλέκτες ρεύματος στην άνοδο και στην κάθοδο είναι χαλκός (Cu) και αλουμίνιο (Al), αντίστοιχα [83]. Στον **Πίνακα 5** που ακολουθεί, γίνεται σύγκριση των βασικών χαρακτηριστικών των διαφορετικών τεχνολογιών μπαταριών ιόντων-λιθίου που έχουν εμπορευματοποιηθεί [84].

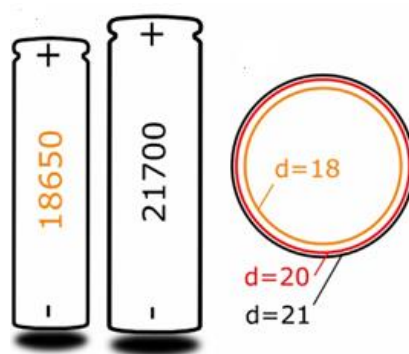
Πίνακας 5. Σύγκριση των διαφορετικών τεχνολογιών των μπαταριών ιόντων-λιθίου [84].

	LCO	LMO	NCM	LFP	NCA
Δυναμικό ισορροπίας (V)	3.6	3.7	3.6	3.2	3.6
Τάση λειτουργίας (V)	3-4.2	2.5-4.2	3.4-4.2	2.5-3.65	3-4.2
Ενεργειακή πυκνότητα (Wh kg ⁻¹)	150-240	100-150	150-220	200-260	90-120
C-rate φόρτισης	0.7-1	0.7-1	0.7-1	1	0.7
C-rate αποφόρτισης	1	1-10	1-2	1-25	1
Κύκλοι ζωής (κύκλοι)	500-1000	300-700	100-2000	1000-4000	1000

Μία κατηγορία μπαταριών ιόντων-λιθίου που σταδιακά έχουν αντικαταστήσει τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου με υγρό ηλεκτρολύτη, είναι οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου πολυμερούς (LiPo), στις οποίες χρησιμοποιείται gel πολυμερούς ηλεκτρολύτη. Ο πολυμερής ηλεκτρολύτης γέλης στην βασική του μορφή αποτελείται από άλατα λιθίου και οργανικούς διαλύτες, που εμποτίζονται σε ένα πολυμερές πλαίσιο, έτσι δημιουργείται μία πολυμερική μεμβράνη, η οποία έχει τα μηχανικά χαρακτηριστικά πλαστικών στερών υλικών και προσεγγίζει τις

ιδιότητες μεταφοράς φορτίου ενός υγρού ηλεκτρολύτη. Το πολυμερές πλαίσιο μπορεί να αποτελείται από πολυαιθυλενογλυκόλη (PEO), πολυβινυλοβουτυράλη (PVB), πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) και φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF). Η LiPo μπαταρία είναι ελαφριά, μικρότερη σε μέγεθος και ευέλικτη, έχοντας ποικίλα σχήματα και μεγέθη. Η χρήση του πολυμερούς ηλεκτρολύτη αντί του υγρού, παρέχει μεγαλύτερη ασφάλεια καθώς εξαλείφονται τα φαινόμενα διαρροής. Η μπαταρία LiPo χρησιμοποιείται στην πλειονότητα των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών όπως στα κινητά τηλέφωνα, στους φορητούς υπολογιστές και στα μη επανδρωμένα αεροσκάφη. Η ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας LiPo είναι 250 Wh kg^{-1} , το δυναμικό ισορροπίας είναι 3.6 V. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυμαίνεται στους $-20-60^\circ\text{C}$, οι κύκλοι ζωής είναι 300-500 και έχει μέγιστο ρυθμό αποφόρτισης 50 C [58].

Οι μπαταρίες Li-ion κατασκευάζονται σε κυλινδρικά, πρισματικά και σχήματα pouch (θήκης). Τα κυλινδρικά δοχεία συνήθως κατασκευάζονται από αλουμίνιο ή επινικελωμένο ατσάλι. Τα pouch δοχεία κατασκευάζονται από αλουμίνιο και τα πρισματικά από αλουμίνιο ή πλαστικό. Η 18650 τύπου μπαταρία ιόντων-λιθίου, η οποία έχει κυλινδρικό σχήμα και το όνομα της προέρχεται από τις διαστάσεις της (18 mm διάμετρο και 65 mm ύψος) είναι από τις δημοφιλέστερες μπαταρίες ιόντων-λιθίου. Η αμερικανική αυτοκινητοβιομηχανία Tesla, χρησιμοποιεί τις 21700 τύπου μπαταρίες (2 mm διάμετρο και 70 mm μήκος) οι οποίες αποτελούν την μετατροπή των 18650 και κατασκευάζονται από την πολυεθνική εταιρεία ηλεκτρονικών ειδών Panasonic. Οι 21700 μπαταρίες χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα που παράγει η Tesla και συγκεκριμένα στα μοντέλα S, 3 και X [83]. Στο **Σχήμα 22** απεικονίζεται η μπαταρία 18650 και η μπαταρία 21700 [85].

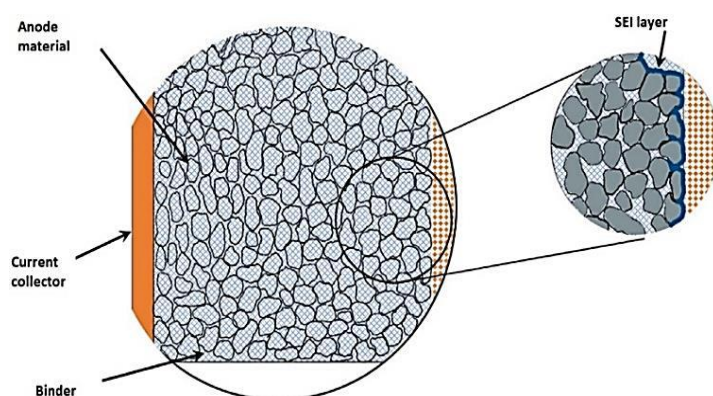


Σχήμα 22. Σχηματική απεικόνιση των μπαταριών ιόντων-λιθίου 18650 και 21700 [85].

Κατά την διαδικασία της δημιουργίας της μπαταρίας Li-ion αυτή υφίσταται μία χημική αντίδραση που παράγει ένα προστατευτικό στρώμα στην διεπιφάνεια της ανόδου με τον ηλεκτρολύτη. Η δημιουργία του στρώματος SEI (solid electrolyte interface), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 23**, γίνεται στον πρώτο κύκλο λειτουργίας της μπαταρίας, λόγω της χημικής

αντίδρασης του οργανικού ηλεκτρολύτη με την ανθρακούχα άνοδο. Το SEI που δημιουργείται στην επιφάνεια της ανόδου, αποτελεί ένα σημαντικό συντελεστή για την ορθή λειτουργία της μπαταρίας ιόντων-λιθίου, καθώς δρα προστατευτικά για την άνοδο εμποδίζοντας την περαιτέρω αντίδραση με τον ηλεκτρολύτη [86].

Το SEI αποτελείται από τον αποσυντιθέμενο διαλυτή, άλατα, ιόντα λιθίου και ακαθαρσίες που υπάρχουν στον ηλεκτρολύτη και επιτρέπει την μεταφορά των ιόντων λιθίου και ταυτόχρονα είναι ηλεκτρονικά μονωτικό. Ακόμα, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το SEI θα πρέπει να καλύπτει όλη την επιφάνεια της ανόδου για να μην καταναλώνεται ηλεκτρολύτης και λίθιο κατά την διάρκεια των κύκλων και λόγω της χημικής αντίδρασης δημιουργούνται αέρια τα οποία θα πρέπει να εξαερώνονται πριν γίνει το σφράγισμα των μπαταριών [86].



Σχήμα 23. Σχηματική απεικόνιση του SEI που δημιουργείται στην άνοδο της μπαταρίας ιόντων-λιθίου [86].

Οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου αντιμετωπίζουν λειτουργικές προκλήσεις, που σταδιακά οδηγούν στην γήρανση της μπαταρίας και ακόμα εγείρουν σοβαρά θέματα ασφάλειας. Κατά την λειτουργία της μπαταρίας, το SEI το οποίο έχει δημιουργηθεί στην άνοδο, μεγαλώνει σε πάχος, καταναλώνοντας τον ηλεκτρολύτη, δυσχεραίνοντας έτσι την μεταφορά των ιόντων Li^+ . Με την συνεχόμενη λειτουργία της μπαταρίας, το SEI καταναλώνει τον ηλεκτρολύτη και το πάχος του αυξάνεται, με συνέπεια την μείωση της αντιστρεψιμότητας και την ολοκληρωτική κατανάλωση του ηλεκτρολύτη (drying), με τελικό αποτέλεσμα τον «θάνατο» της μπαταρίας. Σοβαρά θέματα ασφαλείας εμφανίζονται όταν η θερμοκρασία της μπαταρίας ξεπεράσει συγκεκριμένα όρια ασφαλείας, λόγω θερμικού σοκ ή έκθεσης στον ήλιο, έχοντας ως αποτέλεσμα το thermal runaway [86].

Άλλοι μηχανισμοί που οδηγούν στην αστοχία της μπαταρίας ιόντων-λιθίου είναι η διάβρωση των συλλεκτών ρεύματος που οφείλεται στην υπερ-αποφόρτιση της μπαταρίας, στην επιμετάλλωση/απογύμνωση του λιθίου που αρχίζει να συμβαίνει σε περίπτωση χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας ή λόγω της υπερφόρτισης. Επιπλέον, η επιμετάλλωση/απογύμνωση λιθίου έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δενδριτών στην επιφάνεια της ανόδου που διαπερνούν

τον διαχωριστή και προκαλούν εσωτερικό βραχυκύκλωμα στην μπαταρία. Το μηχανικό στρες που υποβάλλονται οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου, λόγω της πιθανής ζημιάς στο δοχείο τους, της συμπίεσης ή της συστροφής τους, επισπεύδει την καταστροφή της μπαταρίας και το thermal runaway. Για την δημιουργία αξιόπιστων μπαταριών ιόντων-λιθίου έχουν αναπτυχθεί συστήματα διαχείρισης των μπαταριών (Battery Management Systems, BMS) για την ανίχνευση και την διαχείριση σημαντικών παραμέτρων, όπως την τάση, την κατάσταση φόρτισης (State of Charge, SoC), την θερμοκρασία και άλλες παραμέτρους, τόσο για την ασφαλή λειτουργία αλλά και την παρακολούθηση της απόδοσης της. Ακόμα, οι μπαταρίες πριν εμπορευματοποιηθούν υποβάλλονται σε διάφορα τεστ ασφαλείας όπως υπερ-αποφόρτιση, υπερφόρτιση, φόρτιση/αποφόρτιση σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες, σε εξαναγκασμένο εξωτερικό βραχυκύκλωμα, σε θερμικό σοκ και σε διάφορα μηχανικά τεστ για την πιστοποίηση ότι δεν θα είναι επιβλαβείς όταν εκτεθούν σε ακραίες καταστάσεις [86, 87].

Η φόρτιση των μπαταριών ιόντων-λιθίου, που προτείνεται από τους περισσότερους κατασκευαστές, γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα περίπου 0.5-1 C. Η τάση της μπαταρίας αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο όριο, που έχει τεθεί στον φορτιστή με την χωρητικότητα να φτάνει στο 70-80%. Στο δεύτερο στάδιο φόρτισης, αφού έχει φτάσει η μπαταρία στο συγκεκριμένο όριο τάσης, η φόρτιση συνεχίζεται με σταθερή τάση, μέχρις ότου το ρεύμα να μειωθεί 3% της αρχικής τιμής, όπου και η φόρτιση τερματίζεται. Η υπερφόρτιση μπορεί να αποτραπεί με την χρήση μετρητή ανίχνευσης της θερμοκρασίας και με ένα εσωτερικό κύκλωμα, που αποσυνδέει την μπαταρία από τον φορτιστή, όταν αυτή έχει φτάσει σε κατάσταση πλήρους φόρτισης. Κατά την αποφόρτιση η τάση ανακοπής ορίζεται περίπου στα 2.7-3 V ανάλογα με την εκάστοτε τεχνολογία. Η θερμοκρασία λειτουργίας της μπαταρίας είναι $-20-55^{\circ}\text{C}$ [88].

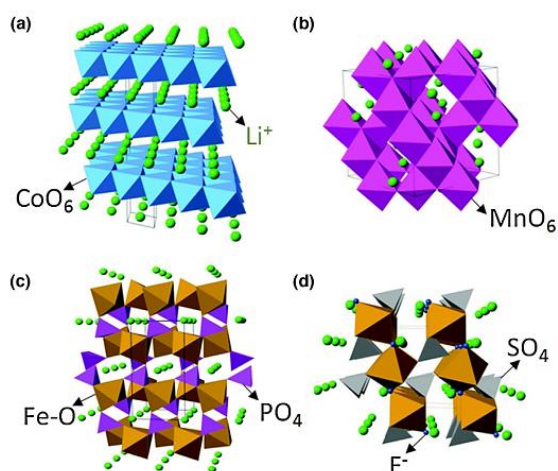
Τα πλεονεκτήματα των μπαταριών ιόντων-λιθίου είναι οι πολλοί κύκλοι φόρτισης/αποφόρτισης που μπορούν να πραγματοποιήσουν, είναι πιο ελαφριές και μικρότερες σε μέγεθος σε σχέση με τις υπόλοιπες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και ταυτόχρονα έχουν την μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα. Ακόμα, η αυτοεκφόρτιση είναι μικρή (<10% τον μήνα) και δεν απαιτείται η συστηματική φόρτιση για την αύξηση της ζωής τους. Τέλος, δεν απαιτείται συντήρηση για την αύξηση της ζωής ή την καλύτερη λειτουργία τους. Τα μειονεκτήματα των μπαταριών ιόντων-λιθίου είναι το σχετικά υψηλό κόστος, που είναι περίπου \$132 ανά kwh (2021) για συστοιχία μπαταριών, η χαμηλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες και η απαίτησή τους για προστατευτικό εσωτερικό κύκλωμα ώστε να αποτραπεί το thermal runaway [67].

Η μπαταρία ιόντων-λιθίου, αν και αποτελεί την πιο σημαντική τεχνολογία αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας, δεν παύει να έχει υψηλό κόστος κατασκευής και να εμφανίζει αστάθεια

σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι ανάγκες της αγοράς και ειδικά αυτές της αυτοκινητοβιομηχανίας, που απαιτούν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και γρηγορότερη φόρτιση, έχουν οδηγήσει τους ερευνητές στην αναζήτηση νέων υλικών και στην βελτίωση των ήδη χρησιμοποιούμενων, με στόχο την ανάπτυξη προηγμένων μπαταριών ιόντων-λιθίου. Τα ηλεκτρόδια τα οποία χρησιμοποιούνται ως άνοδος και κάθοδος, έχουν φτάσει σε ένα πρακτικό όριο σε σχέση με την ειδική χωρητικότητα τους. Τα υλικά της καθόδου που χρησιμοποιούνται στις εμπορικές μπαταρίες, έχουν μέγιστη ειδική χωρητικότητα περίπου στα 180 mAh g^{-1} και μέγιστο δυναμικό 4 V (vs Li/Li^+) έχοντας ως αποτέλεσμα την μειωμένη ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας [77].

Τα τελευταία χρόνια γίνονται εκτεταμένες έρευνες για την αντικατάσταση των άκαμπτων ενεργών υλικών που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου με νανοϋλικά. Η χρήση νανοϋλικών και νανοςύνθετων δομών στην άνοδο, στην κάθοδο και στα υπόλοιπα μέρη της μπαταρίας, έχει ως πλεονέκτημα την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας και της πυκνότητας ισχύος των μπαταριών ιόντων-λιθίου. Τα νανοϋλικά λόγω της δομής τους, έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια για την αποθήκευση των ιόντων Li^+ και μειώνουν σημαντικά το βάρος της μπαταρίας, αυξάνοντας έτσι γενικότερα την απόδοση της. Η χρήση νανοϋλικών σε συνδυασμό με στέρεους ή πολυμερικούς ηλεκτρολύτες, μπορεί να βοηθήσει και στην ανάπτυξη εύκαμπτων μπαταριών (flexible batteries) που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για προσωπική χρήση αλλά και για ιατρικές εφαρμογές [86].

Στο **Σχήμα 24** απεικονίζονται οι κρυσταλλικές δομές των καθόδων τύπου παρεμβολής που χρησιμοποιούνται ή ερευνώνται για τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου. Στο **Σχήμα 24 (a)** απεικονίζεται η πολυεπίπεδη δομή (LiCoO_2) όπου το κοβάλτιο και το λίθιο βρίσκονται σε οκταεδρικές θέσεις στο πλέγμα και καταλαμβάνουν εναλλασσόμενα στρώματα σχηματίζοντας μία εξαγωνική συμμετρία [82].



Σχήμα 24. Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής των καθόδων της μπαταρίας Li-ion (a) πολυεπίπεδη δομή, (b) σπινελική δομή, (c) δομή ολιβίνης και (d) ταβορίτης [82].

Στο **Σχήμα 24 (b)** απεικονίζεται η σπινελική δομή (LiMn_2O_4) όπου το λίθιο καταλαμβάνει τετραεδρικές θέσεις στο πλέγμα ενώ το Mn οκταεδρικές θέσεις στο πλέγμα σε μία κυβική πυκνή διάταξη ανιόντων οξυγόνου. Στο **Σχήμα 24 (c)** απεικονίζεται η τρισδιάστατη δομή ολιβίνης (LiFePO_4) όπου το Li^+ και το Fe^{2+} καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις στο πλέγμα, ενώ ο P βρίσκεται σε τετραεδρικές θέσεις στο πλέγμα. Στο **Σχήμα 24 (d)** απεικονίζεται η δομή ταβορίτη (LiFeSO_4F) [82].

Οι ερευνητικές προσπάθειες όσον αφορά την κάθοδο της μπαταρίας Li-ion, στοχεύουν στον σχεδιασμό υλικών τα οποία θα έχουν ειδική χωρητικότητα μεγαλύτερη από 200 mAh g^{-1} και δυναμικό μεγαλύτερο των 4 V (vs Li/Li^+), ώστε να καταστεί δυνατό να αυξηθεί η ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας. Κάποια από τα υλικά καθόδου που έχουν ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια περιλαμβάνουν: τα πλούσια σε λίθιο οξειδία με πολυεπίπεδη δομή ($\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{M}=\text{Ni, Mn}$, 250 mAh g^{-1}), τα πλούσια σε νικέλιο οξειδία με πολυεπίπεδη δομή ($\text{LiN}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{M}=\text{Co, Mn, Al}$) και τα Li-Mn-rich οξειδία με πολυεπίπεδη δομή, που εμφανίζουν υψηλή ειδική χωρητικότητα (350 mAh g^{-1}) [77].

Τα υψηλού δυναμικού (high voltage) οξειδία με σπινελική δομή όπως το $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Lithium manganese nickel oxide, LMNO, 4.7 V vs Li/Li^+), με δομή ολιβίνης όπως το LiCoPO_4 (Lithium cobalt phosphate, LCP, 4.8 V vs Li/Li^+), οι ταβορίτες όπως το LiVPO_4F (lithium vanadium phosphate fluoride, 4.2 V vs Li/Li^+) και το $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ (LNPF, 5.3 V vs Li/Li^+) έχουν επίσης ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια [77]. Παρόλο που τα υλικά υψηλού δυναμικού υλικά έχουν μεγάλη προοπτική, καθώς μπορούν να αυξήσουν την ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας ιόντων-λιθίου, η άμεση εφαρμογή και εμπορευματοποίηση τους περιορίζεται από λειτουργικές προκλήσεις. Μία πρόκληση είναι η αστάθεια που εμφανίζει ο μη-υδατικός ηλεκτρολύτης όταν συνδυάζεται με υλικά που το δυναμικό τους πλησιάζει τα 5 V (vs Li/Li^+), καθώς υπερβαίνουν το όριο οξειδωσής του, έχοντας ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση του και την δημιουργία ανομοιόμορφο CEI. Η αντίδραση του οξυγόνου του πλέγματος της καθόδου με τον ηλεκτρολύτη οδηγεί σε περαιτέρω αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη και η απελευθέρωση αερίου οξυγόνου προκαλεί thermal runaway [77].

Επιπλέον, η διάλυση των υψηλού δυναμικού καθόδων προκαλεί την απώλεια κατιόντων των μεταβατικών μετάλλων και το shuttle effect αυτών, με αποτέλεσμα την απώλεια χωρητικότητας και την περιορισμένη κυκλική ζωή. Η δομική αναδιάταξη της καθόδου που οφείλεται στην φόρτιση σε υψηλή τάση, όταν δηλαδή έχουν εξαχθεί όλα τα ιόντα Li^+ , αλλά και η κωνιοποίηση των σωματιδίων της καθόδου που έχει παρατηρηθεί στο εσωτερικό της δομής της, λόγω της αλλαγής στον όγκο της όταν εξάγεται/εισάγεται το Li^+ , οδηγούν στην εμφάνιση μικρορωγμών, σε απώλεια επαφής μεταξύ των διαφορετικών μερών της καθόδου, απώλεια χωρητικότητας και λίγους κύκλους ζωής [77].

Για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων που εμφανίζονται στις καθόδους υψηλού δυναμικού αλλά και για την βελτίωση των ήδη χρησιμοποιούμενων καθόδων, διάφορες στρατηγικές έχουν υιοθετηθεί από τους ερευνητές [77]. Κάποιες από αυτές τις στρατηγικές είναι η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της καθόδου, ο σχεδιασμός νανοδομημένων υλικών με ελεγχόμενη μορφολογία που προσφέρουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και βελτιώνουν την μηχανική σταθερότητα, η δημιουργία σύνθετων καθόδων με αγώγιμα υλικά και η επίστρωση της καθόδου για την αποφυγή των παρασιτικών αντιδράσεων με τον ηλεκτρολύτη και την διάλυση των ενεργών υλικών. Επιπλέον, η ενίσχυση (doping) της καθόδου με άτομα στοιχείων όπως άζωτο, κοβάλτιο, νικέλιο για την ενίσχυση της σταθερότητας της δομής της και την αύξηση της μεταφοράς ιόντων και ηλεκτρονίων αναφέρεται στην βιβλιογραφία [77, 89].

Οι Liu et al. [90] χρησιμοποίησαν δύο διαφορετικές πηγές άνθρακα, σακχαρόζη και γλυκόζη, για την νανοκλίμακας επίστρωση του $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) δημιουργώντας μία core-shell (πυρήνα-κελύφος) δομή C@NCA. Ο πυρήνας είναι το NCA και το κέλυφος είναι ο νανομεγέθους άνθρακας. Η επίστρωση με άνθρακα βελτίωσε την ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, μείωσε την διεπιφανειακή αντίσταση με τον ηλεκτρολύτη, μείωσε το μηχανικό στρες, αποτρέποντας τον σχηματισμό μικρορωγμών στην επιφάνεια των σωματιδίων, διατηρήθηκε έτσι η ακεραιότητα της καθόδου. Από την σύγκριση που έγινε, η χρησιμοποίηση σακχαρόζης ως πηγής άνθρακα έχει καλύτερες επιδόσεις. Η αρχική ειδική χωρητικότητα κατά την αποφόρτιση ήταν 250 mAh g^{-1} σε ρυθμό αποφόρτισης 0.1 C, η διατήρηση χωρητικότητας ήταν 88.3% μετά από 200 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C και η διατήρηση χωρητικότητας ήταν 63.7% έπειτα από 500 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 5 C.

Οι Meng et al. [91] δημιούργησαν μία κάθοδο Ag@LiFePO_4 . Σύμφωνα με τους ερευνητές τα μεταλλικά νανοσωματίδια αργύρου (Ag) διαμέτρου 10 nm μπορούν να προσδεθούν στην επιφάνεια του LFP βελτιώνοντας την ηλεκτροχημική απόδοση, αυξάνοντας την ικανότητα αποθήκευσης του λιθίου κατά 22% και την ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης από τα 128 στα 156 mAh g^{-1} σε ρυθμό αποφόρτισης C/10. Επιπλέον, μετά από 80 κύκλους η απόδοση φόρτισης ήταν 97% και είχε ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 94 mAh g^{-1} σε ρυθμό αποφόρτισης 5 C που είναι δύο φορές μεγαλύτερη από αυτή που εμφανίζει το LiFePO_4 .

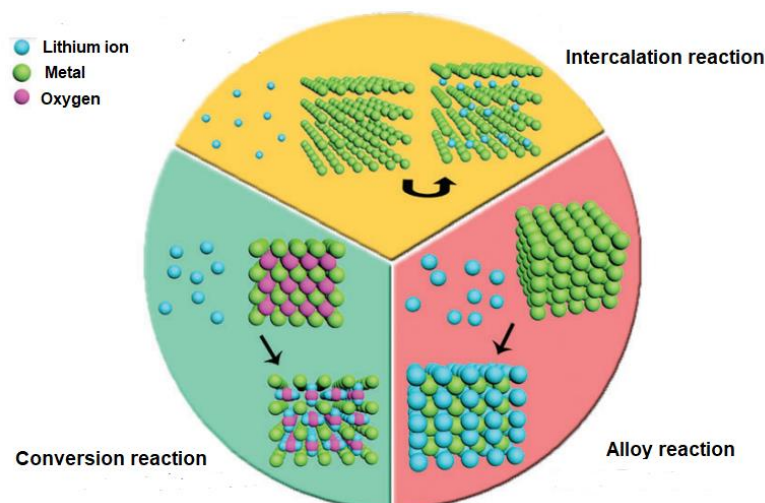
Οι Wei et al. [92] συνέθεσαν μία κάθοδο από επιφανειακά θειωμένα νανοσωματίδια $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Η ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης μετά από 2500 κύκλους ήταν 93.4 mAh g^{-1} σε ρυθμό αποφόρτισης 2 C και διατήρηση χωρητικότητας 74.9%. Το τρισδιάστατο πορώδες θειωμένο στρώμα που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια του $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ βοήθησε στην δημιουργία μίας σταθερής διεπιφανειας καθόδου-ηλεκτρολύτη (Cathode Electrolyte Interface, CEI) στην επιφάνεια του $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ αποτρέποντας την οξειδωση του ηλεκτρολύτη, βελτιώνοντας την κυκλική του σταθερότητα και διευκολύνοντας την διάχυση των ιόντων λιθίου.

Οι Wang et al. [93] συνέθεσαν νανοκλίμακας core-shell δομή $\text{LiCoPO}_4@\text{AlF}_3$, όπου το LiCoPO_4 επιστρώθηκε με ένα ομοιόμορφο στρώμα από άμορφο φθοριούχο αλουμίνιο (AlF_3). Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι το AlF_3 (4% mol) σταθεροποιεί την CEI, σε ένα εύρος τάσης 3-5 V επιτρέποντας έτσι την χρησιμοποίηση καθόδων υψηλού δυναμικού, μειώνοντας τις παρασιτικές αντιδράσεις και αυξάνοντας αποτελεσματικά την κυκλική σταθερότητα. Η κάθοδος $\text{LiCoPO}_4@\text{AlF}_3$ είχε αρχική ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 159 mAh g^{-1} σε ρυθμό αποφόρτισης 0.1 C και διατήρηση χωρητικότητας 91% μετά από 50 κύκλους σε δυναμικό μεταξύ 3-5 V.

Οι Lin et al. [94] ανέφεραν μία κάθοδο που θα μπορεί να φορτιστεί σε υψηλό ρυθμό που αποτελούνταν από ένα επιστρωμένο με άνθρακα νανοπορώδη LiVPO_4F (c-nLVPF) το οποίο είχε εξαιρετική ικανότητα φόρτισης/αποφόρτισης (30 C). Η κάθοδος αρχικά μελετήθηκε σε ένα ημιστοιχείο με μεταλλικό λίθιο ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, 1.2 M LiPF_6 σε ανθρακικό φθοροαιθυλένιο (FEC) και DMC ηλεκτρολύτη και μετέπειτα σε ένα στοιχείο με νανοδομημένο πεντοξείδιο του νιοβίου (Nb_2O_5) ηλεκτρόδιο ανόδου και 1 M LiClO_4 σε PC ηλεκτρολύτη. Η ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης ήταν 110 mAh g^{-1} σε ρυθμό αποφόρτισης 30 C που αντιστοιχεί στο 70% της θεωρητικής τιμής του και μόνο το 9% της χωρητικότητας χάθηκε μετά από 2000 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 20 C. Για το πλήρη στοιχείο με άνοδο Nb_2O_5 η ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης ήταν 200 mAh g^{-1} (με βάση την κάθοδο) σε ρυθμό αποφόρτισης 1 C και 100 mAh g^{-1} (με βάση την κάθοδο) σε ρυθμό αποφόρτισης 30 C.

Όπως προαναφέρθηκε, τα ανθρακούχα υλικά και τα οξείδια του τιτανίου χρησιμοποιούνται ως άνοδοι για τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου, λόγω του χαμηλού τους κόστους και της φυσικής και χημικής τους σταθερότητας. Τα υλικά αυτά βασίζονται στο μηχανισμό της αντιστρέψιμης παρεμβολής των ιόντων λιθίου. Αν και ο γραφίτης είναι το πιο επιτυχημένο εμπορικά υλικό ανόδου, λόγω της αποθήκευσης ενός μονού ατόμου λιθίου ανά έξι άτομα άνθρακα, οδηγεί σε χαμηλή θεωρητική χωρητικότητα η οποία δεν μπορεί ανταπεξέλθει στις απαιτήσεις για την δημιουργία μπαταριών με μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα [95].

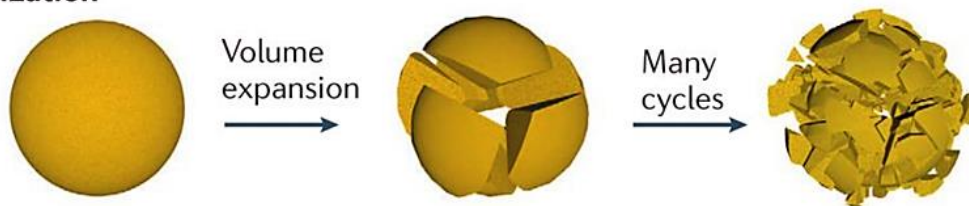
Μία στρατηγική για την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας των μπαταριών ιόντων-λιθίου είναι η χρησιμοποίηση ανθρακούχων νανοδομών για την άνοδο, μονοδιάστατης (1 D), διδιάστατης (2 D) και τρισδιάστατης δομής (3D) όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), οι νανοϊνες άνθρακα (CNFs), το γραφένιο, ο πορώδης άνθρακας και τα μεταλλικά οργανικά πλαίσια (MOFs). Εκτός από τα υλικά με βάση τον άνθρακα, έχουν ερευνηθεί ακόμα δύο κατηγορίες υλικών ανόδου τα κραματικά υλικά και τα υλικά τύπου μετατροπής. Στο **Σχήμα 25** απεικονίζεται ο μηχανισμός της αντίδρασης των τριών αυτών κατηγοριών υλικών ανόδου [66, 77].



Σχήμα 25. Σχηματική απεικόνιση των τριών μηχανισμών αντίδρασης μεταξύ του ιόντος λιθίου και των υλικών ανόδου των μπαταριών ιόντων-λιθίου [96].

Τα κραματικά υλικά έχουν μεγάλη ειδική χωρητικότητα, 2-10 φορές μεγαλύτερη από τα ανθρακούχα υλικά, αυξάνοντας ραγδαία την ειδική χωρητικότητα της μπαταρίας. Ο μηχανισμός τους βασίζεται στην αντίδραση κραματοποίησης/αποκραματοποίησης του λιθίου με διάφορα στοιχεία. Το ιόν λιθίου αντιδρά με τα υλικά ανόδου σχηματίζοντας κράμα για την αποθήκευση του λιθίου. Το πυρίτιο (Si), ο κασσίτερος (Sn) το μαγνήσιο (Mg) και το αργίλιο (Al) είναι κάποια από τα στοιχεία που έχουν ερευνηθεί και αναφέρονται στην βιβλιογραφία [66]. Από αυτά τα στοιχεία, το πυρίτιο (Si) είναι το πιο υποσχόμενο υλικό, λόγω της μεγάλης ειδικής χωρητικότητας του (4200 mAh g^{-1}), της αφθονίας του, της μη τοξικότητας του και του χαμηλού του κόστους. Το Si έχει μερικώς χρησιμοποιηθεί ως σύνθετο πυριτίου/γραφίτη σε μπαταρίες ιόντων-λιθίου και τα επόμενα χρόνια αναμένεται να γίνει μαζική παραγωγή μπαταριών που θα χρησιμοποιούν στην άνοδο πυρίτιο [66]. Παρόλη την μεγάλη χωρητικότητα του πυριτικού λιθίου ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) σε πλήρως λιθιωμένη κατάσταση, η κυκλική σταθερότητα της ανόδου πυριτίου παρουσιάζει γρήγορη υποβάθμιση που προέρχεται από την τεράστια μεταβολή του όγκου (360%) έχοντας ως αποτέλεσμα κονιοποίηση των σωματιδίων, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 26**, την δημιουργία ανομοιόμορφου SEI, την απώλεια επαφής με το συλλέκτη ρεύματος και την συνεχόμενη απώλεια ενεργού υλικού με αποτέλεσμα την μείωση της χωρητικότητας και την μικρή διάρκεια ζωής [77].

Pulverization



Σχήμα 26. Σχηματική απεικόνιση της μεταβολής του όγκου του πυριτίου κατά την διάρκεια της κραματοποίησης/αποκραματοποίησης [97].

Η αντιμετώπιση της μεγάλης αύξησης του όγκου μπορεί να γίνει με την ανάπτυξη νανοδομών πυριτίου οι οποίες μπορούν να προσφέρουν αρκετό χώρο για την μεταβολή του όγκου κατά την κραματοποίηση/αποκραματοποίηση [66]. Οι διάφορες νανοδομές πυριτίου με μορφολογίες όπως νανοσύρματα, νανοσωλήνες, κοίλες νανόσφαιρες έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία [66]. Ακόμα, η ανάπτυξη σύνθετων δομών πυριτίου με ανθρακούχα υλικά όπως το γραφένιο, ο γραφίτης και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), αναφέρονται ως μία αποτελεσματική στρατηγική για την αύξηση της αγωγιμότητας αλλά και αντιμετώπιση της μεγάλης μεταβολής του όγκου [66].

Οι Lian et al. [98] δημιούργησαν ένα 3D σύνθετο Si@C@Cu ως άνοδο. Ένα στρώμα κελύφους άνθρακα διπλής δράσης σχηματίστηκε στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων πυριτίου, αυξάνοντας την αγωγιμότητα του, περιορίζοντας ταυτόχρονα τις παρασιτικές αντιδράσεις με τον ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, έγινε προσθήκη σωματιδίων χαλκού (Cu) ως αγωγάτοι παράγοντες για την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας. Το σύνθετο Si@C@Cu που δημιουργήθηκε είχε ειδική χωρητικότητα 1500 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 1 A g⁻¹ μετά από 900 κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης, με απόδοση φόρτισης 99% και ειδική χωρητικότητα 1035 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 4 A g⁻¹.

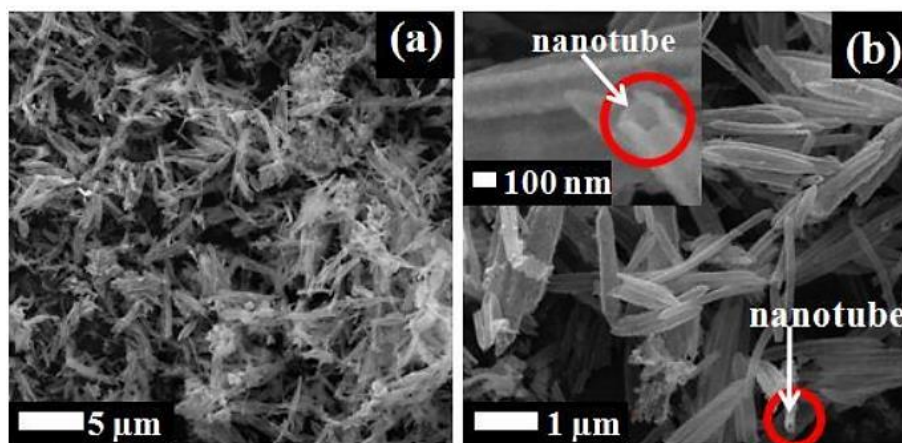
Οι Zhou et al. [99] δημιούργησαν σύνθετες TiO₂/Si νανόσφαιρες διαμέτρου 50-80 nm. Το TiO₂/Si είχε εξαιρετική αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 720.9 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g⁻¹ και αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 615.9 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 500 mA g⁻¹ μετά από 400 κύκλους με διατήρηση χωρητικότητας 86.5%.

Οι Chen et al. [100] συνέθεσαν μεσοπορώδη (υλικά με διάμετρο πόρου 2-50 nm) λεπτά 2D νανόφυλλα Si με διάμετρο (2-6nm) και ειδική επιφάνεια 386.2 m² g⁻¹. Για την περαιτέρω ενίσχυση της κινητικότητας και την αντιμετώπιση της μεταβολής του όγκου τα νανόφυλλα Si επικαλύφθηκαν με ένα ομοιογενές στρώμα άνθρακα. Το Si/C νανοσύνθετο είχε αντιστρέψιμη χωρητικότητα 1575 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 400 mA g⁻¹ μετά από 100 κύκλους και 92% διατήρηση χωρητικότητας. Το rate capability ήταν 1296.6 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 4 A g⁻¹. Ακόμα, η αντιστρέψιμη χωρητικότητα μετά από 500 κύκλους ήταν 1072.2 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 4 A g⁻¹. Οι ερευνητές για την διερεύνηση της εμπορικής δυνατότητας της ανόδου δημιούργησαν μία μπαταρία η οποία αποτελείται από κάθοδο LCO και ηλεκτρολύτη 1 M LiPF₆ σε EC/DMC. Η μπαταρία λειτούργησε ανάμεσα στα 2.5-4.35 V και είχε ενεργειακή πυκνότητα 416 Wh kg⁻¹, 878 W L⁻¹ με μέσο δυναμικό τα 3.75 V με διατήρηση χωρητικότητας 80% μετά από 50 κύκλους.

Η τρίτη κατηγορία υλικών που έχουν ερευνηθεί ως άνοδοι για τις μπαταρίες Li-ion είναι τα υλικά τύπου μετατροπής. Τα υλικά αυτά αποθηκεύουν το λίθιο μέσα από αντιδράσεις μετατροπής μεταξύ των ιόντων Li⁺ και των κατιόντων των μετάλλων μετάβασης [66]. Αυτά

τα υλικά είναι τα οξείδια μετάλλων όπως το οξείδιο του χαλκού (CuO), το οξείδιο του ρουθηνίου (RuO₂), το οξείδιο του σιδηρού (Fe₂O₃) που έχει ειδική χωρητικότητα 1007 mAh g⁻¹, τα σουλφίδια μετάλλων (CoS_x), τα νιτρίδια μετάλλων όπως το νιτρίδιο του χαλκού (Cu₃N), το νιτρίδιο του κοβαλτίου (Co₃N) και τα φωσφίδια μετάλλων όπως το φωσφίδιο του νικελίου (Ni₂P) και το φωσφίδιο του κοβαλτίου (Co₂P). Τα προβλήματα που αντιμετωπίζουν αυτά τα υλικά είναι η μεγάλη μεταβολή του όγκου, η χαμηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα έχοντας ως αποτέλεσμα απώλεια χωρητικότητας και χαμηλό rate capability. Η αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων γίνεται με την ανάπτυξη νανοδομών και των συνδυασμό με ανθρακούχα υλικά [101].

Οι Yang et al. [102] δημιούργησαν 1D πορώδεις Fe₂O₃ νανοσωλήνες πάχους τοιχώματος 65 nm, μήκους 2 μm και εξωτερική διάμετρο 220 nm. Οι πορώδεις νανοσωλήνες Fe₂O₃ αυξάνουν την επιφάνεια επαφής μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ενεργού υλικού, ελαττώνουν την απόσταση διάχυσης για τα ιόντα λιθίου και τα ηλεκτρόνια, και αντιμετωπίζουν την μεταβολή του όγκου αποτελεσματικά. Στο **Σχήμα 27 (a), (b)** απεικονίζονται οι μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) των Fe₂O₃ νανοσωλήνων. Η άνοδος που δημιουργήθηκε είχε αρχική ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 1339.4 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g⁻¹, 90.6% διατήρηση χωρητικότητας μετά 50 κύκλους και rate capability 613.7 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 1000 mA g⁻¹.



Σχήμα 27. (a), (b) SEM μικρογραφίες των Fe₂O₃ νανοσωλήνων σε διαφορετικές μεγεθύνσεις [102].

Οι Wang et al. [103] δημιούργησαν έναν πορώδη core@shell νανοσωλήνα Fe₂O₃@C που είχε απόδοση φόρτισης 80.3% σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.1 C με αρχική χωρητικότητα φόρτισης/αποφόρτισης 1097.7/1366.9 mAh g⁻¹ και ειδική χωρητικότητα 811.3 mAh g⁻¹ μετά από 1000 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C. Η αυξημένη ηλεκτροχημική απόδοση της ανόδου οφείλεται στην πορώδη νανοδομή, που μειώνει το

μονοπάτι διάχυσης των ιόντων λιθίου και των ηλεκτρονίων. Επιπλέον, ο άνθρακας αύξησε την αγωγιμότητα της ανόδου και περιόρισε την μεταβολή του όγκου.

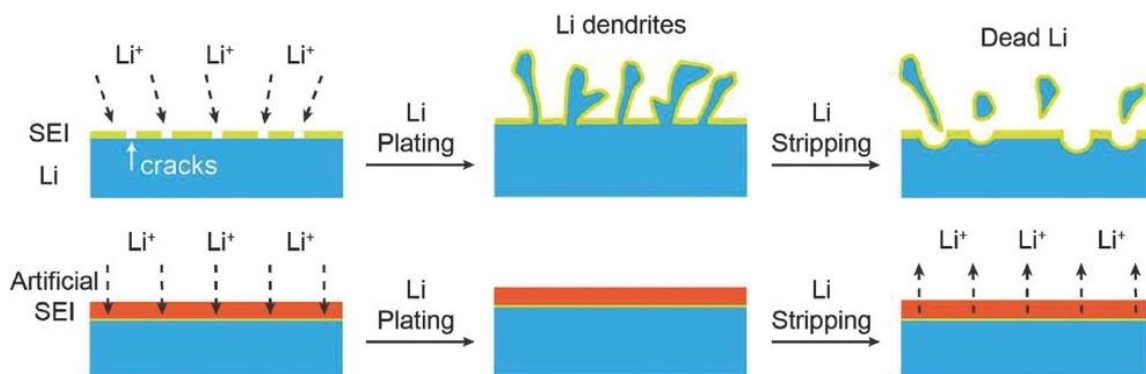
Οι Zhang et al. [104] συνέθεσαν πολύ λεπτές νανοράβδους α - Fe_2O_3 οι οποίες αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια οξειδίου του γραφενίου (GO). Το μήκος και το πλάτος των νανοράβδων ήταν 6.8 nm και 2 nm, αντίστοιχα. Λόγω της πολύ λεπτής νανοδομής των νανοράβδων και της ισχυρής αλληλεπίδρασης του Fe_2O_3 και του GO, αυξήθηκε ο ρυθμός διάχυσης των ιόντων, καθώς μειώνεται απόσταση διάχυσης του ιόντος λιθίου, αυξήθηκε η μεταφορά ηλεκτρονίων και βελτιώθηκε η κυκλική σταθερότητα του Fe_2O_3 . Το νανοσύνθετο $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GO}$ είχε rate capability 722 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 1600 mA g^{-1} και αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 1004 mAh g^{-1} (857 mAh g^{-1} με βάση την συνολική μάζα του $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GO}$) μετά από 500 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 200 mA g^{-1} .

Η χρησιμοποίηση μεταλλικής ανόδου λιθίου αποτελούσε πάντα τον επιθυμητό στόχο των ερευνητών για την δημιουργία επαναφορτιζόμενων μπαταριών που θα έχουν μεγάλη ειδική πυκνότητα. Η υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα 3860 mAh g^{-1} και το χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής -3.04 V (vs SHE) έχει καταστήσει το λίθιο ως το πιο ενδιαφέρον υλικό ανόδου για την δημιουργία επαναφορτιζόμενων μπαταριών νέας γενιάς. Πάραυτα, η χρησιμοποίηση μεταλλικής ανόδου αντιμετωπίζει προκλήσεις και εγείρει σοβαρά θέματα ασφαλείας. Μία βασική πρόκληση υφίσταται λόγω της ανομοιομορφής επιμετάλλωσης/απογύμνωσης του λιθίου κατά την φόρτιση/αποφόρτιση, που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δενδριτών. Οι δενδρίτες που δημιουργούνται κατά την συνεχόμενη φόρτιση/αποφόρτιση μπορούν να διαπεράσουν τον διαχωριστή της μπαταρίας και να προκαλέσουν εσωτερικό βραχυκύκλωμα. Επίσης, η δημιουργία δενδριτών οδηγεί σε απώλεια ενεργού υλικού, άρα χωρητικότητας, λόγω της δημιουργίας «νεκρού» λιθίου (ηλεκτρικά απομονωμένα σωματίδια λιθίου). Ένα ακόμα πρόβλημα εμφανίζεται λόγω της αντίδρασης του λιθίου με τους υγρούς ηλεκτρολύτες. Όταν η μεταλλική άνοδος έρθει σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη δημιουργείται SEI στην επιφάνεια της το οποίο είναι ανομοιογενές και εύθραυστο. Η δημιουργία δενδριτών σε συνδυασμό με την μεγάλη ογκομετρική αλλαγή του ηλεκτροδίου κατά την διάρκεια των κύκλων, οδηγεί στην καταστροφή του SEI, με αποτέλεσμα φρέσκο λίθιο να αντιδρά ξανά με τον ηλεκτρολύτη για την δημιουργία καινούργιου SEI. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται κατά την διάρκεια των κύκλων έχοντας ως αποτέλεσμα την συνεχόμενη κατανάλωση ηλεκτρολύτη και λιθίου και την αύξηση του πάχους του SEI, που σωρευτικά οδηγούν σε μείωση της απόδοσης φόρτισης, σε περιορισμένους κύκλους ζωής και σοβαρά ζητήματα ασφαλείας [105].

Για να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί γίνονται εκτεταμένες έρευνες τα τελευταία χρόνια. Μία στρατηγική που ακολουθείται είναι η σταθεροποίηση της διεπιφάνειας ανόδου/SEI, με την προσθήκη στον οργανικό ηλεκτρολύτη πρόσθετων όπως το νιτρικό λίθιο

(LiNO₃) και το ανθρακικό βινυλένιο (VC). Με την προσθήκη LiNO₃ στον ηλεκτρολύτη έχει παρατηρηθεί ότι το λίθιο εναποτίθεται στην άνοδο ως ομοιόμορφα σφαιρίδια περιορίζοντας έτσι την δημιουργία δενδριτών [106]. Μία δεύτερη στρατηγική που ακολουθείται είναι η δημιουργία ανόργανων τεχνητών SEI. Κάποια από αυτά τα ανόργανα τεχνητά SEI που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι κοίλες σφαίρες άνθρακα [107], το φωσφορικό λίθιο (Li₃PO₄) [108] και το νιτρίδιο του λιθίου (Li₃N) [109]. Ακόμα, η δημιουργία οργανικών τεχνητών SEI ή ο συνδυασμός ανόργανων και οργανικών υλικών για την δημιουργία τεχνητού SEI έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία ως αποτελεσματικές στρατηγικές [105].

Οι Cui et al. [110] συνέθεσαν ένα τεχνητό SEI το οποίο αποτελούνταν από νανοσωματίδια νιτρίδιου του χαλκού (Cu₃N) ενωμένα μεταξύ τους με καουτσούκ βουταδιενίου-στυρενίου (SBR). Όταν το Cu₃N έρχεται σε επαφή με το λίθιο μετατρέπεται σε Li₃N το οποίο αποτελεί έναν από τους ταχύτερους Li-ion αγωγούς. Το τεχνητό SEI που δημιουργήθηκε έδειξε εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και ιοντική αγωγιμότητα και κατάφερε να καταστείλει την ανάπτυξη δενδριτών όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 28**. Για ηλεκτρολύτη που αποτελούνταν από 1 M LiPF₆ σε EC/DEC με 10 wt% ανθρακικό φθοροαιθυλένιο (FEC) ως πρόσθετο, η απόδοση φόρτισης μεταξύ του 20^{ου} και του 70^{ου} κύκλου ήταν κατά μέσο ορό 97.4%. Σε ηλεκτρολύτη με βάση τον αιθέρα, 1M LiTFSI [Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide] σε 1.3-dioxolane/1.2-διμεθοξυαιθάνιο (DME) με 1 wt% LiNO₃ πρόσθετο, η απόδοση φόρτισης ήταν 98.5% για περισσότερους από 300 κύκλους.

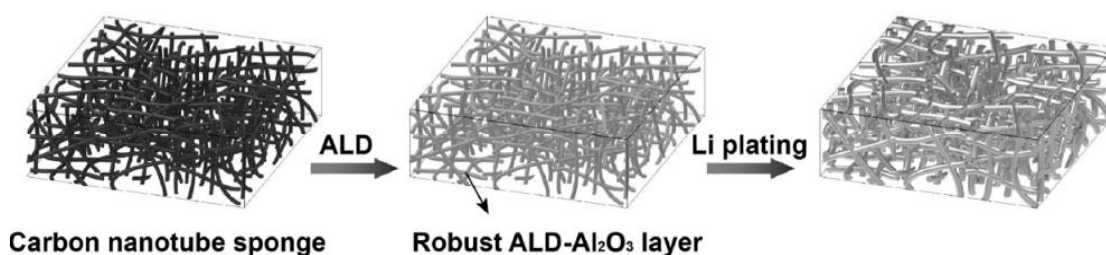


Σχήμα 28. Σχηματική απεικόνιση της επιμετάλλωσης/απογύμνωσης του λιθίου και της δημιουργίας δενδριτών στην επιφάνεια «γυμνής» άνοδου καθώς και της ομοιόμορφης επιμετάλλωσης/απογύμνωσης με την παρουσία τεχνητού SEI [110]

Μία ακόμα στρατηγική που ακολουθείται στην βιβλιογραφία είναι η χρησιμοποίηση τεχνητών πλαισίων-μητρών που θα μπορούν να συσσωρεύουν ομοιόμορφα το λίθιο κατά την φόρτιση/αποφόρτιση περιορίζοντας έτσι την μεγάλη ογκομετρική αλλαγή. Αυτά τα πλαίσια στην ουσία λειτουργούν ως 3D συλλέκτες ρεύματος. Το λίθιο συσσωρεύεται σε ένα ικρίωμα αντί των κοινών συλλεκτών ρεύματος. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ομοιόμορφη επιμετάλλωση του

λιθίου. Τα 3D πλαίσια συνήθως κατασκευάζονται από γραφίτη, νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), γραφένιο και ίνες άνθρακα [105].

Οι Zhang et al. [111] πρότειναν έναν 3D συλλέκτη ρεύματος, σφουγγάρι νανοσωλήνων άνθρακα (CNTS), ως πλαίσιο για την εναπόθεση του λιθίου, ο οποίος λειτουργεί ως αποτελεσματική άνοδος εμφανίζοντας σταθερότητα σε ανθρακικό ηλεκτρολύτη χωρίς την παρουσία πρόσθετων. Ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) που λειτουργεί ως τεχνητό SEI, εναποτέθηκε στην επιφάνεια του CNTS με την τεχνική της εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD), για την προστασία του λιθίου από τον ηλεκτρολύτη, αλλά και για την αύξηση της μηχανικής αντοχής του πλαισίου. Στο **Σχήμα 29** απεικονίζεται το 3D πλαίσιο που δημιουργήθηκε καθώς και η επιμετάλλωση του λιθίου. Το Li@ALD-CNTS ηλεκτρόδιο που δημιουργήθηκε είχε απόδοση φόρτισης 92.4% έπειτα από 80 κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης σε πυκνότητα ρεύματος 1 mA cm^{-2} και εμφάνισε μικρή υπέρταση 16-30 mV για περισσότερες από 100 ώρες λειτουργίας σε πυκνότητα ρεύματος 1 mAh g^{-1} .



Σχήμα 29. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επιμετάλλωσης του λιθίου στον 3D ALD-CNTS συλλέκτη ρεύματος [111].

Οι Wang et al. [112] πρότειναν έναν 3D συλλέκτη ρεύματος ο οποίος δημιουργήθηκε με την τοποθέτηση νανοσυρμάτων αργύρου σε σκελετό από σπόγγο μελανίνης (MS@AgNWs). Η απόδοση φόρτισης αυτής της ανόδου ήταν 99.1% για περισσότερους από 300 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 2 mAh cm^{-2} . Χρησιμοποιώντας κάθοδο LiFePO_4 δημιούργησαν μία μπαταρία η οποία είχε ειδική χωρητικότητα 138.2 mAh g^{-1} σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C μετά από 400 κύκλους και ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 119 mAh g^{-1} σε ρυθμό 10 C.

Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στις εμπορικές μπαταρίες ιόντων-λιθίου εμφανίζουν προβλήματα σταθερότητας σε υψηλή τάση, είναι εύφλεκτοι και σε περίπτωση διαρροής προκαλούν θέματα ασφαλείας. Τα ιοντικά υγρά (ILs) τα οποία δεν είναι εύφλεκτα, έχουν χημική και θερμική σταθερότητα και εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και μεγάλο ηλεκτροχημικό εύρος θεωρούνται τα τελευταία χρόνια ως μια ενδιαφέρουσα κατηγορία ηλεκτρολυτών που μπορούν να βρουν εφαρμογή στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου. Σε μία ακόμα προσπάθεια για εύρεση νέων ηλεκτρολυτών, έχουν γίνει αναφορές στην βιβλιογραφία για την χρησιμοποίηση υδατικών ηλεκτρολυτών, οι οποίοι παρέχουν μεγαλύτερη ασφάλεια έναντι των οργανικών, έχουν μεγάλη

ιοντική αγωγιμότητα, είναι φιλικό προς το περιβάλλον και έχουν χαμηλό κόστος. Τα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι υδατικοί ηλεκτρολύτες είναι το μικρό ηλεκτροχημικό εύρος τους (1.23 V) και η μεγάλη διάβρωση που προκαλούν στην άνοδο [83]. Κάποια από τα ηλεκτρόδια ανόδου που έχουν εξεταστεί για χρησιμοποίηση με υδατικό ηλεκτρολύτη είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) [113], το οξειδίο του βαναδίου (V_2O_5) [114] και το LiV_3O_8 (Lithium trivanadate) [115]. Η επίστρωση των ηλεκτροδίων με αγώγιμα υλικά, όπως η πολυπυρρόλη και η δημιουργία τεχνητού SEI στην άνοδο, βελτιώνουν την απόδοση φόρτισης και αυξάνουν τους κύκλους ζωής της υδατικής μπαταρίας ιόντων-λιθίου [116]. Πρόσφατα οι Suo et al. [117] έδειξαν ότι η χρήση υδατικών ηλεκτρολυτών με μεγάλη συγκέντρωση αλάτων (water in salt, WiSE), αυξάνει το ηλεκτροχημικό εύρος του υδατικού ηλεκτρολύτη και δημιουργεί ένα προστατευτικό SEI στην άνοδο.

Οι Wu et al. [114] δημιούργησαν μία υβριδική άνοδο από νανოსύρματα οξειδίου του βαναδίου (V_2O_5) και νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs), που επιστρώθηκαν με στρώμα πολυπυρρόλης (PPy) πάχους 10-12 nm, ώστε να αποτραπεί η διάλυση των ιόντων βαναδίου αλλά και για την βελτίωση της αντιστρεψίμης παρεμβολής των ιόντων Li^+ στην άνοδο. Η κάθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν LiMn_2O_4 και ο ηλεκτρολύτης ήταν υδατικό διάλυμα που περιείχε 0.5 M θειικό λίθιο (Li_2SO_4). Η μπαταρία που δημιουργήθηκε δεν είχε απώλεια χωρητικότητάς μετά από 500 κύκλους λειτουργίας, η τάση λειτουργίας κυμαινόταν μεταξύ 0.8-1.75 V και η ειδική χωρητικότητα της μπαταρίας με βάση την κάθοδο ήταν 110 mAh g^{-1} .

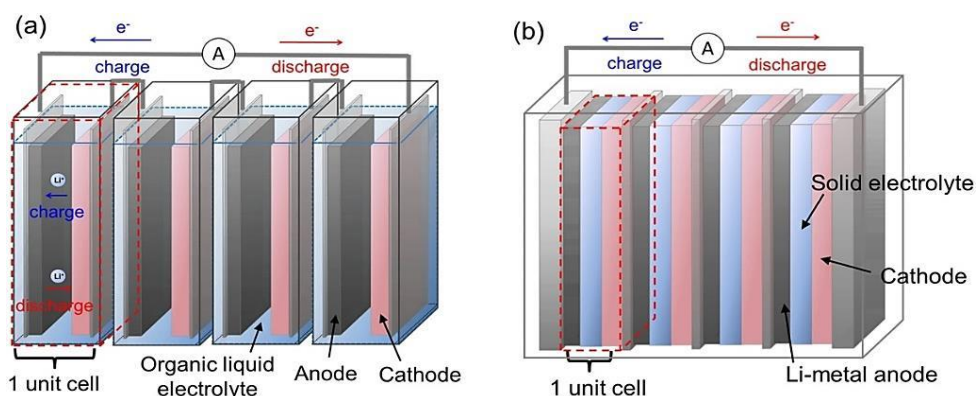
Οι Suo et al. [117] δημιούργησαν έναν ηλεκτρολύτη που αποτελούνταν από μεγάλης συγκέντρωσης άλατα LiTFSI διαλυμένα σε νερό με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 20 M. Το ηλεκτροχημικό εύρος του ηλεκτρολύτη που δημιουργήθηκε έφτανε τα 3 V επιτρέποντας έτσι την λειτουργία της μπαταρίας σε μεγαλύτερη τάση. Η μπαταρία ιόντων-λιθίου που δημιουργήθηκε με κάθοδο LiMn_2O_4 και άνοδο θείουχο μολυβδαίνιο (Mo_6S_8) είχε τάση 2.3 V και για 1000 κύκλους είχε σχεδόν 100% απόδοση φόρτισης σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.15 C και 4.5 C.

Οι Sun et al. [118] έρευνησαν την ηλεκτροχημική απόδοση της ανόδου TiS_2 σε water in salt ηλεκτρολύτη (21 M LiTFSI σε νερό). Η μεγάλη συγκέντρωση του άλατος στον ηλεκτρολύτη βελτίωσε την αντιστρεψιμότητα του TiS_2 που είχε αρχική χωρητικότητα 160 mAh g^{-1} σε ρυθμό 1 C και επίσης περιόρισε τις παρασιτικές αντιδράσεις με το νερό. Επιπλέον, ο συνδυασμός αυτής της ανόδου με κάθοδο LiMn_2O_4 δημιούργησε μία μπαταρία με τάση 1.7 V, ενεργειακή πυκνότητα 78 Wh kg^{-1} και χωρητικότητα 58 mAh g^{-1} σε ρυθμό 1 C. Η μπαταρία είχε ειδική χωρητικότητα 43 mAh g^{-1} μετά από 50 κύκλους.

Η έρευνα και η ανάπτυξη μπαταριών στερεάς κατάστασης, οι οποίες μπορούν να προσφέρουν ενεργειακή πυκνότητα 2.5 φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με τις εμπορικές

μπαταρίες Li-ion, έχει προσελκύσει ένα μεγάλο μέρος των ερευνών για την ανάπτυξη μπαταριών επομένης γενιάς. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν το θετικό στοιχείο του ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν με υψηλής χωρητικότητας και δυναμικού υλικά. Προβλήματα και περιορισμοί που έχουν υγροί ηλεκτρολύτες όπως η αναφλεξιμότητα και η διαρροή εξαλείφονται με την χρησιμοποίηση στερεών ηλεκτρολυτών. Ακόμα, μπορούν να λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία προσδίδοντας μεγαλύτερη αξιοπιστία και ασφάλεια στην μπαταρία Li-ion [119]. Οι προϋποθέσεις που θα πρέπει να ικανοποιούν οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, η συμβατότητά τους με τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων, να μην αντιδρούν με τα υλικά των ηλεκτροδίων και το ιόν λιθίου, να έχουν χαμηλό κόστος και να είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Τα κύρια μειονεκτήματα και προκλήσεις είναι η χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα που έχουν οι περισσότεροι στερεοί ηλεκτρολύτες σε θερμοκρασία δωματίου, υψηλή ευαισθησία στον αέρα και ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια επαφής με τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες μπορεί να διακριθούν σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες και σε ανόργανους στερεούς ηλεκτρολύτες. Κάποιοι από τους ανόργανους στερεούς ηλεκτρολύτες είναι οι τύπου NASICON (Na SuperIonic CONductor, $\text{LiA}_2(\text{PO}_4)_3$ A=Ti, Zr, Ge), οι τύπου Garnet $\text{Li}_x\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (Ln=σπάνιες γαίες), οι αγωγοί ιόντων λιθίου τύπου περοβσκίτη ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ $0.04 < x < 0.17$, LLTO), οι τύπου LICICON (Lithium SuperIonic CONductor, $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$) και οι στερεοί ηλεκτρολύτες τύπου αργυροδίτη (argyrodite, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, X=Cl, Br, I). Οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες διαχωρίζονται σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες γέλης οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε πολλές εμπορικές μπαταρίες ιόντων λιθίου και σε ξηρούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες χωρίς διαλύτες (solvent-free) [119, 120].

Η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη έχει ακόμα το πλεονέκτημα της μείωσης του μεγέθους και του βάρους της μπαταρίας. Εκτός από αυτό το πλεονέκτημα που αφορά ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, πλεονεκτήματα υπάρχουν και για την συστοιχία μπαταριών τόσο στο κόστος όσο και στην ενεργειακή πυκνότητα. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 30 (b)**, ο στερεός ηλεκτρολύτης περιέχεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και δεν χρειάζεται να συνδέει όλα τα μέρη της μπαταρίας όπως γίνεται στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου με υγρό ηλεκτρολύτη, **Σχήμα 30 (a)**. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να δημιουργηθεί μία διπολική συστοιχία μπαταριών που θα έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη τάση, λιγότερους συλλέκτες ρεύματος, την μείωση του βάρους και του κόστους και την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας [121].

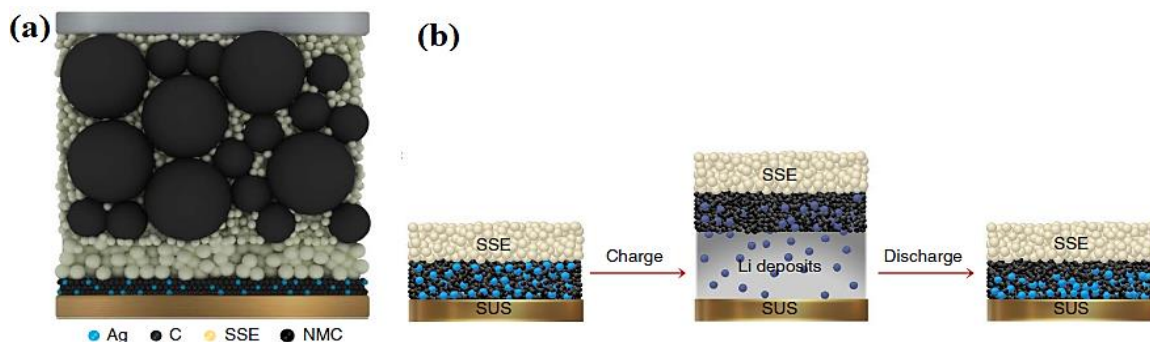


Σχήμα 30. a) Σχηματική απεικόνιση στοίβας μπαταριών ιόντων-λιθίου. b) Σχηματική απεικόνιση στοίβας μπαταριών ιόντων-λιθίου στερεού ηλεκτρολύτη [122]

Οι Han et al. [123] επέστρωσαν την επιφάνεια ενός στερεού ηλεκτρολύτη τύπου garnet $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLCZN) με οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), ώστε να αυξήσουν την ιοντική αγωγιμότητα και να μειώσουν διεπιφανειακή αντίσταση με την άνοδο λιθίου. Επειδή ο ηλεκτρολύτης τύπου garnet είναι σταθερός ακόμα και στα 6 V, επιλέχθηκε μία υψηλού δυναμικού κάθοδος για την δημιουργία μίας μπαταρίας ($\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$). Ακόμα, οργανικός ηλεκτρολύτης (1 M LiPF_6 σε υψηλά φθορισμένους διαλυτές) ο οποίος έχει μεγάλη σταθερότητα στην τάση των 4.8 V, τοποθετήθηκε μεταξύ της καθόδου και του στερεού ηλεκτρολύτη για να μειωθεί η διεπιφανειακή αντίσταση. Η μπαταρία είχε ειδική χωρητικότητα 103 mAh g^{-1} με απόδοση φόρτισης 83% στον πρώτο κύκλο φόρτισης σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.1 C (1 C=150mA g^{-1}) και ειδική χωρητικότητα 110 mAh g^{-1} για περισσότερους από 50 κύκλους.

Οι Lee et al. [124] ανέφεραν μία μπαταρία στερεάς κατάστασης με ενεργειακή πυκνότητα μεγαλύτερη από 900 Wh l^{-1} και μεγάλη διάρκεια ζωής (1000 κύκλους). Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν τον στερεό ηλεκτρολύτη $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, κάθοδο $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (NMC) που επιστρώθηκε με 5 nm $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ (LZO) για την βελτίωση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη/καθόδου, συλλέκτες ρεύματος από ανοξείδωτο ατσάλι (SUS) και άνοδο που αποτελούνταν από ένα νανοσύνθετο στρώμα Ag-C χωρίς την χρησιμοποίηση foil λιθίου (anode-free) που είχε ως απόρροια την μη εμφάνιση δενδριτών και την ομοιόμορφη επιμετάλλωση του λιθίου στην άνοδο.

Στο **Σχήμα 31 (a)** απεικονίζεται η δομή της μπαταρίας που δημιουργήθηκε και **(b)** η διαδικασία επιμετάλλωσης/απογύμνωσης του λιθίου κατά την φόρτιση/αποφόρτιση. Η 0.6 Ah μπαταρία που δημιουργήθηκε σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.5 C είχε κατά μέσο όρο τάση 3.76 V, ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 146 mAh g^{-1} και μετά από 1000 κύκλους η απόδοση φόρτισης ήταν 89%.



Σχήμα 31. (a) Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας στερεάς κατάστασης. (b) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επιμετάλλωσης/απογύμνωσης του λιθίου κατά την φόρτιση/αποφόρτιση [124]

Αυτές οι εξαιρετικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες προκύπτουν από την επίστρωση της καθόδου με LZO αλλά και από την σταθερότητα κατά την επιμετάλλωση/απογύμνωση του λιθίου μεταξύ του νανοσύνθετου Ag-C και του συλλέκτη ρεύματος.

Οι Zhu et al. [125] δημιούργησαν έναν ηλεκτρολύτη που αποτελούνταν $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (LLTO) νανοσύρματα ως πληρωτικό υλικό, τα οποία γεμίστηκαν σε PEO πλαίσιο. Ο σύνθετος πολυμερικός ηλεκτρολύτης PEO/LiTFSI/LLTO-νανοσύρματα χρησιμοποιήθηκε σε μία μπαταρία με άνοδο λιθίου και LiFePO_4 κάθοδο. Τα LLTO νανοσύρματα βελτιώνουν την ιοντική αγωγιμότητα, σταθεροποιούν το ηλεκτροχημικό εύρος και την συμβατότητα της μεταλλικής ανόδου με τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη. Σε ρυθμό αποφόρτισης 0.5 C η ειδική χωρητικότητα ήταν 123 mAh g^{-1} μετά από 100 κύκλους.

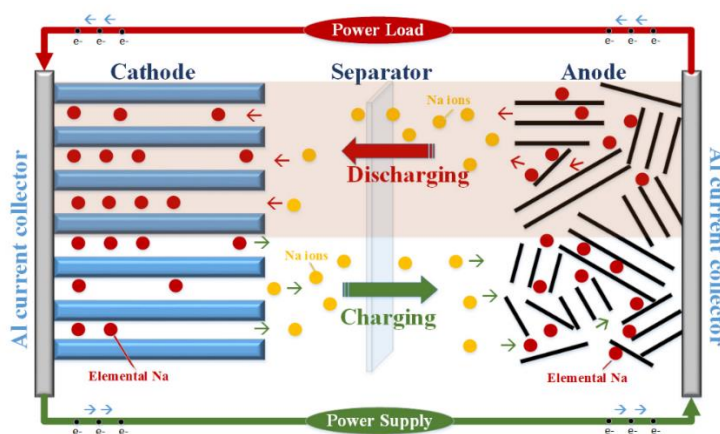
Η μπαταρία ιόντων-λιθίου αποτελεί μία ώριμη σχετικά τεχνολογία επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Πάραυτα, απέχει ακόμα από το να θεωρηθεί ιδανική σε σχέση με το κόστος αλλά και από το να είναι ικανή να ανταπεξέλθει στις ανάγκες της αγοράς, που απαιτεί μικρότερες και πιο ελαφριές μπαταρίες. Για να γίνει ικανή η αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας, το οποίο είναι ένα από τα βασικά ζητούμενα, η ανάπτυξη και χρησιμοποίηση νέων υλικών όπως υψηλής χωρητικότητας υλικών, υψηλής τάσης καθόδων, η χρησιμοποίηση νανοϋλικών και η ανάπτυξη μπαταριών λιθίου στερεάς κατάστασης είναι από τους βασικούς στόχους των ερευνητών. Επιπλέον, αυτά τα νέα υλικά και η πορεία των ερευνών θα πρέπει να στοχεύουν ταυτόχρονα, οι μπαταρίες που θα δημιουργηθούν να έχουν χαμηλό κόστος, να μην είναι τοξικές και να παρέχουν μεγάλη ασφάλεια και αξιοπιστία κατά την λειτουργία τους.

Τέλος, η ανάπτυξη ενός αποδοτικού συστήματος για την συλλογή και ανακύκλωση των μπαταριών ιόντων-λιθίου καθώς και την ανάκτηση των ενεργών υλικών, είναι απαραίτητη για την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων [77, 126].

3.2 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων-νατρίου

Η επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων-νατρίου (Na-ion, SIB) είναι μία δεύτερη κατηγορία μπαταριών ιόντων-μετάλλου που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας [127]. Οι πρώτες αναφορές για την μπαταρία Na-ion, στην οποία χρησιμοποιήθηκαν υλικά τύπου παρεμβολής, έγιναν στο τέλος της δεκαετίας του 1980. Όμως, η χρησιμοποίηση του γραφίτη ως άνοδο στην μπαταρία ιόντων-λιθίου, περιόρισε τις έρευνες και την ανάπτυξη της. Τα πλεονεκτήματα τα οποία έχει η μπαταρία ιόντων-νατρίου είναι η μεγάλη αφθονία του νατρίου στο φλοιό της γης (έκτο σε αφθονία στοιχείο) με αποτέλεσμα την μείωση του κόστους της μπαταρίας, έχει καλή απόδοση με υδατικούς ηλεκτρολύτες και εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα και ασφάλεια συγκριτικά με την LIB [127].

Στο **Σχήμα 32**, απεικονίζεται η δομή της μπαταρίας ιόντων-νατρίου, που αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια τύπου παρεμβολής, έναν διαχωριστή και υγρό ηλεκτρολύτη [128].



Σχήμα 32. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας ιόντων-νατρίου [128].

Κατά την διάρκεια της αποφόρτισης τα ιόντα νατρίου Na^+ εξάγονται από την δομή της ανόδου και μετακινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο όπου και παρεμβάλλονται σε αυτή. Η αντίστροφη διαδικασία γίνεται κατά την διάρκεια της φόρτισης [128].

Παρόλα τα πλεονεκτήματα τα οποία παρουσιάζει η μπαταρία ιόντων-νατρίου, αντιμετωπίζει λειτουργικά προβλήματα και μειονεκτήματα που οφείλονται κυρίως στο νάτριο και εμποδίζουν την μαζική εμπορευματοποίηση της. Ένα μειονέκτημα είναι ότι το νάτριο έχοντας χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής (-2.71 vs SHE) σε σχέση με το λίθιο, οδηγεί σε χαμηλότερη τάση και χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα την μπαταρία Na-ion σε σχέση με την μπαταρία Li-ion [129]. Η μεγάλη ιοντική ακτίνα (1.06 \AA) και το μεγάλο ατομικό βάρος του ιόντος νατρίου Na^+ (23 g mol^{-1}) έχουν ως αποτέλεσμα την αργή διάχυση του, την μεγάλη αλλαγή στον όγκο των ηλεκτροδίων κατά την παρεμβολή του και την χαμηλή ειδική χωρητικότητα. Η ανάπτυξη και χρήση υλικών που είναι ικανά να διαχειριστούν τις μεγάλες

αλλαγές του όγκου είναι μία από τις προσεγγίσεις που ακολουθούνται για τον περιορισμό αυτού του προβλήματος [129, 130].

Η έρευνα για τα υλικά ανόδου των μπαταριών ιόντων-νατρίου έχει ως στόχο την αντιμετώπιση των προκλήσεων που εμφανίζονται. Υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν διερευνηθεί εκτεταμένα τα τελευταία χρόνια για τις μπαταρίες ιόντων-νατρίου [127]. Κάποια από αυτά που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι ο σκληρός άνθρακας, ο μαλακός άνθρακας, οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), το γραφένιο, οι νανόσφαιρες άνθρακα καθώς και ενώσεις με βάση το τιτάνιο. Αντίθετα με τις μπαταρίες Li-ion, ο γραφίτης δεν αποτελεί ιδανική επιλογή για υλικό ανόδου καθώς δεν επιτρέπει την πλήρη εισαγωγή των ιόντων νατρίου στην δομή του [131, 132].

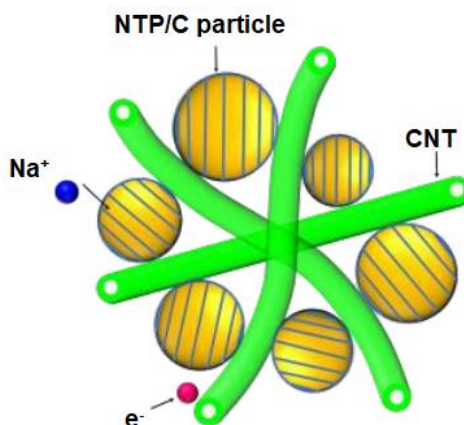
Οι Zhang et al. [133] δημιούργησαν σκληρό άνθρακα (GS-2050) ως υλικό ανόδου μέσα από ανθρακοποίηση, στους 2050°C, στελεχών από switchgrass, ως υλικό άνθρακα που προέχεται από βιομάζα. Οι ερευνητές διαπίστωσαν πως η τρισδιάστατη πορώδης ιεραρχική δομή και το μεγάλο διάστημα που δημιουργήθηκε (0.376 nm), είχε ως αποτέλεσμα την μεγάλη αποθήκευση των ιόντων νατρίου. Η ειδική χωρητικότητα που επιτεύχθηκε ήταν 200 mAh g⁻¹ για 800 κύκλους με 100% απόδοση φόρτισης σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA g⁻¹.

Οι Feng et al. [134] δημιούργησαν ένα υβριδικό υλικό με βάση τον άνθρακα, που αποτελείται από το σύνθετο μειωμένο οξείδιο γραφενίου/νανοσωλήνες άνθρακα (rGO/CNTs), με ιεραρχική και ανοιχτή δομή για την εισαγωγή των ιόντων νατρίου. Τα νανόφυλλα rGO ομοιόμορφα διαχωρίστηκαν από τους παρεμβαλλόμενους νανοσωλήνες άνθρακα, αποτρέποντας έτσι την στοίβαγμα των νανόφυλλων. Η ειδική χωρητικότητα ήταν 295 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA g⁻¹ για 200 κύκλους και ειδική χωρητικότητα 168 mAh g⁻¹ σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος 0.5 A g⁻¹. Σύμφωνα με τους ερευνητές το μεγάλο κενό που σχηματίστηκε μεταξύ των νανόφυλλων rGO, λόγω της εισαγωγής των CNTs, είχε ως συνέπεια την μεγάλη απόδοση και την υψηλή αντιστρεψιμότητα κατά την παρεμβολή των ιόντων νατρίου.

Οι Lin et al. [135] δημιούργησαν μία άνοδο, 3D N-doped γραφένιο (3DNG). Λόγω της στιβαρής 3D πορώδους ιεραρχικής δομής και της ενίσχυσης με άζωτο, το ηλεκτρόδιο ανόδου είχε καλή κυκλική σταθερότητα και υψηλή ειδική χωρητικότητα. Το 3DNG ηλεκτρόδιο είχε ειδική χωρητικότητα 405.2 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 0.05 A g⁻¹ και ειδική χωρητικότητα 204.4 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 6 A g⁻¹. Το ηλεκτρόδιο έπειτα από 3700 κύκλους είχε υψηλή ειδική χωρητικότητα 254.2 mAh g⁻¹ με 100% διατήρηση χωρητικότητας σε πυκνότητα ρεύματος 2 A g⁻¹.

Οι Wang et al. [136] δημιούργησαν μία άνοδο όπου νανοσωματίδια NaTi₂(PO₄)₃/C διανεμήθηκαν σε νανοσωλήνες άνθρακα. Στο **Σχήμα 33** απεικονίζεται η δομή του NTP/C-

CNTs. Σύμφωνα με τους ερευνητές οι νανοσωλήνες άνθρακα παρέχουν γρήγορα μονοπάτια για την μεταφορά των ιόντων νατρίου και των ηλεκτρονίων έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας. Η άνοδος είχε rate capability 116.8 mAh g^{-1} , 113.3 mAh g^{-1} και 103.4 mAh g^{-1} σε ρυθμούς αποφόρτισης 1 C, 10 C, 50 C, αντίστοιχα, και καλή κυκλική σταθερότητα καθώς διατήρησε την χωρητικότητα της (98%) σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 50 C για περισσότερους από 1000 κύκλους.



Σχήμα 33. Σχηματική απεικόνιση της άνοδου NTP/C-CNTs [136].

Τα κραματικά υλικά μπορούν μέσω αντιδράσεων κραματοποίησης με το νάτριο να σχηματίσουν κραματικές φάσεις (Na-metal) οι οποίες μπορούν να παρέχουν υψηλές χωρητικότητες. Τα στοιχεία που ανήκουν στην IVA ομάδα του περιοδικού πίνακα όπως ο κασσίτερος (Sn) και το γερμάνιο (Ge) και τα στοιχεία της VA ομάδας του περιοδικού πίνακα όπως το αντιμόνιο (Sb), το βισμούθιο (Bi) και ο φώσφορος (P) είναι κάποια από τα στοιχεία που έχουν μελετηθεί. Τα υλικά τύπου μετατροπής όπως οξείδια του σιδήρου (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), τα οξείδια του κοβαλτίου (Co_3O_4), τα οξείδια του κασσίτερου (SnO), τα οξείδια του νικελίου (NiO), τα οξείδια του μαγγανίου (MnO_2) τα σουλφίδια του κοβαλτίου (CoS), τα σουλφίδια του σιδηρού (FeS) και τα σουλφίδια μολυβδαινίου (MoS_2), είναι η τρίτη κατηγορία υλικών άνοδου για τις μπαταρίες ιόντων-νατρίου [131, 132].

Οι Wu et al. [137] δημιούργησαν καινοτόμες Sb@C μικρόσφαιρες με δομή pitaya (φρούτο του δράκου). Οι νανοκρυσταλλίτες Sb διαμέτρου 15-20 nm, ενσωματώθηκαν ομοιόμορφα σε πλαίσιο από άνθρακα, με την άνοδο που δημιουργήθηκε να εμφανίζει μεγάλη αντιστρέψιμη χωρητικότητα καθώς και υψηλή διατήρηση χωρητικότητας. Το ηλεκτρόδιο Sb@C εμφάνισε μεγάλη ειδική χωρητικότητα κατά την φόρτιση 655 mAh g^{-1} σε ρυθμό φόρτισης C/15 και διατήρηση χωρητικότητας 93% για περισσότερους από 100 κύκλους. Σε πυκνότητα ρεύματος 3000 mA g^{-1} (5 C) το ηλεκτρόδιο είχε αξιοσημείωτη αντιστρέψιμη χωρητικότητα 302 mAh g^{-1} .

Οι Ruan et al. [138] χρησιμοποίησαν N-doped σωλήνες άνθρακα ως πλαίσιο για την ακτίστρωση νανοσωματιδίων κασσιτέρου (Sn) στην επιφάνεια του, λαμβάνοντας τα σύνθετα C@Sn@N-doped νανοσωλήνες άνθρακα. Το 3D ηλεκτρόδιο που δημιουργήθηκε είχε αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 398.4 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} και απόδοση φόρτισης 99.7% μετά από 150 κύκλους και rate capability 647.2 mAh g^{-1} και 124.1 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 0.05 A g^{-1} και 2 A g^{-1} , αντίστοιχα.

Οι Yang et al. [139] σχεδίασαν και συνέθεσαν μία άνοδο, multicore-shell Bi@N-doped ανθρακούχες νανόσφαιρες (Bi@N-C). Σύμφωνα με τους ερευνητές το κέλυφος άνθρακα περικλείει το βισμούθιο περιορίζοντας την μεταβολή του όγκου κατά την διάρκεια των κύκλων και αποτρέπει την επαφή του SEI με το νανοσωματίδια βισμούθιου. Επιπλέον, το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων βισμούθιου μειώνει το μήκος διάχυσης τόσο για τα ηλεκτρόνια όσο και για τα ιόντα νατρίου αυξάνοντας έτσι την απόδοση και το rate capability. Η ενίσχυση με άζωτο ενισχύει την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και την ηλεκτροχημική δραστηριότητα βελτιώνοντας την ικανότητα του ηλεκτροδίου να αποθηκεύσει ιόντα. Το Bi@N-C ηλεκτρόδιο ανόδου είχε ειδική χωρητικότητα 235 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 10 A g^{-1} μετά από 2000 κύκλους και rate capability 178 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 A g^{-1} .

Οι Wang et al. [140] δημιούργησαν core-shell δομές, νανοσωματίδια Co_3O_4 επιστρωμένα με N-doped άνθρακα ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NC}$). Το $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NC}$ προέρχεται από το MOF ZIF-67 (zeolitic imidazolate framework-67), όπου τα ιόντα κοβάλτιου και οι οργανικοί σύνδεσμοι, μετατράπηκαν αντίστοιχα σε Co_3O_4 νανοσωματίδια και τον N-doped άνθρακα. Το $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NC}$ είχε πορώδη φύση με επιφάνεια $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Η ειδική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου που δημιουργήθηκε ήταν 175 mAh g^{-1} για περισσότερους από 1100 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 1000 mA g^{-1} με απώλεια χωρητικότητας 0.03% ανά κύκλο και rate capability 506 mAh g^{-1} , 263 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} , 1000 mA g^{-1} , αντίστοιχα.

Οι Lee et al. [141] συνέθεσαν SnO_2 νανοκρύσταλλους εδραιωμένων σε αεροπήκτωμα 3D μειωμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO). Αεροπήκτωμα είναι υλικό που έχει παραχθεί ώστε να μην καταστρέφεται η πορώδης δομή του κατά την απομάκρυνση του διαλύτη. Οι ερευνητές για την διεξαγωγή της έρευνας δημιούργησαν ένα ημιστοιχείο μενάτριο ως ηλεκτρόδιο αναφοράς καθώς και μία μπαταρία με κάθοδο $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)$ (τύπου NASICON). Το ηλεκτρόδιο ανόδου $\text{SnO}_2/3\text{D rGO}$ με το μεταλλικόνάτριο ως ηλεκτρόδιο αναφοράς είχε ειδική χωρητικότητα 223 mAh g^{-1} μετά από 350 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 80 mA g^{-1} και απόδοση φόρτισης 99.6% έπειτα από 350 κύκλους. Η μπαταρία με κάθοδο $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)$ στον πρώτο κύκλο είχε ειδική χωρητικότητα $226 \text{ mAh g}_{\text{anode}}^{-1}$ σε ρυθμό

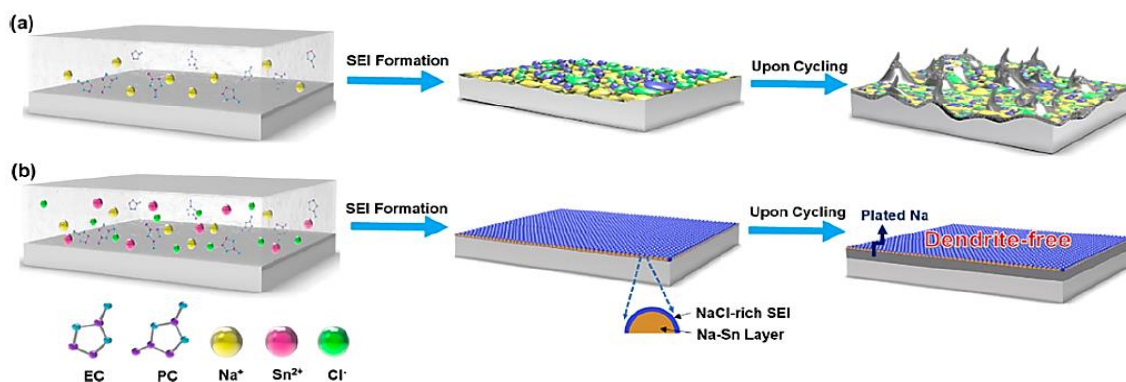
φόρτισης/αποφόρτισης 0.05 C (1 C=400 mA g_{anode}^{-1}) και έπειτα από 100 κύκλους ειδική χωρητικότητα 71 mAh g_{anode}^{-1} σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.5 C και διατήρηση χωρητικότητας 82.3% μετά από 100 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.2 C.

Οι Qin et al. [142] δημιούργησαν μία άνοδο που αποτελούνταν από νανοσωματίδια ZnS τα οποία ήταν ενσωματωμένα σε μειωμένο οξείδιο του γραφενίου (ZnS-rGO). Το ZnS-rGO ηλεκτρόδιο είχε μέγιστη ειδική χωρητικότητα 681 mAh g^{-1} και ειδική χωρητικότητα 481 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} μετά από 50 κύκλους. Η βελτιωμένη ικανότητα αποθήκευσης των ιόντων νατρίου οφείλεται στην μεγάλη ειδική επιφάνεια του rGO το οποίο βελτίωσε και την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα λόγω και ακόμα, τα νανοσωματίδια ZnS μειώνουν το μονοπάτι διάχυσης των ιόντων νατρίου και βελτιώνοντας την αντιστρέψιμη χωρητικότητα.

Ανάμεσα στην πληθώρα ανόδων που έχουν ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια για τις μπαταρίες ιόντων-νατρίου, η χρησιμοποίηση μεταλλικής ανόδου νατρίου αποτελεί την καλύτερη επιλογή καθώς προσφέρει υψηλή ειδική θεωρητική χωρητικότητα (1165 mAh g^{-1}) και χαμηλό δυναμικό αναγωγής (-2.71 V vs SHE). Εντούτοις, η συνεχής αντίδραση του νατρίου με τους υγρούς ηλεκτρολύτες έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ανομοιόμορφου SEI. Επιπλέον, η μεγάλη ογκομετρική μεταβολή κατά την απογύμνωση/επιμετάλλωση του νατρίου καταστρέφει το SEI, έχοντας ως επακόλουθο ανεξέλεγκτες παρασιτικές αντιδράσεις και συνεχόμενη επαναδημιουργία του SEI με τελική κατάληξη την χαμηλή απόδοση φόρτισης, την ανάπτυξη δενδριτών και τελικά την κατανάλωση όλου του ηλεκτρολύτη. Για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων, διάφορες στρατηγικές έχουν προταθεί στην βιβλιογραφία όπως η εισαγωγή πρόσθετων στοιχείων στον ηλεκτρολύτη, η δημιουργία τεχνητού προστατευτικού SEI και η χρησιμοποίηση 3D ικριωμάτων με μεγάλη ειδική επιφάνεια για την επιμετάλλωση/απογύμνωση του νατρίου [143].

Οι Zheng et al. [144] πρόσθεσαν 50 mM χλωριούχου κασσίτερου (SnCl_2) σε ηλεκτρολύτη που αποτελούνταν από 1 M υπερχλωρικό νάτριο (NaClO_4) σε EC/PC διαλύτες, έτσι ώστε λόγω της αυθόρμητης αντίδρασης του νατρίου με το SnCl_2 να σχηματιστεί ένα κράμα Na-Sn. Το SnCl_2 κατά την διάρκεια της επαφής του με το νάτριο, ανάγεται σε Sn, και στην συνέχεια το Sn κραματοποιείται με το χύδην νάτριο σχηματίζοντας ένα στρώμα κράματος. Την ίδια στιγμή τα ανιόντα Cl^{-1} συμβάλλουν στην δημιουργία ενός SEI πλούσιο σε NaCl, το οποίο προστατεύει την μεταλλική άνοδο από τον διαβρωτικό ηλεκτρολύτη, επιτρέποντας την γρήγορη και ομοιόμορφη επιμετάλλωση/απογύμνωση του νατρίου και την αποτελεσματική αποτροπή της δημιουργίας δενδριτών. Στο **Σχήμα 34 (a)**, απεικονίζεται η δημιουργία SEI στην μεταλλική άνοδο νατρίου σε οργανικό ηλεκτρολύτη, που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δενδριτών. Στο **Σχήμα 34 (b)**, απεικονίζεται το στρώμα

κράματος Na-Sn και το στρώμα SEI NaCl, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη επιμετάλλωση/απογύμνωση του νατρίου και την μη δημιουργία δενδριτών. Οι ερευνητές για την διεξαγωγή της έρευνας χρησιμοποίησαν ένα συμμετρικό ημιστοιχείο Na/Na το οποίο εμφάνισε κυκλική σταθερότητα για 500 ώρες σε πυκνότητα ρεύματος 0.5 mA cm^{-2} με μικρή υστέρηση τάσης. Επίσης οι ερευνητές δημιούργησαν μία μπαταρία με κάθοδο $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ η οποία διατήρησε την χωρητικότητα της (87%) για 250 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C σε εύρος τάσεων 2.5-4 V και είχε ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 101 mAh g^{-1} σε ρυθμό 10 C.

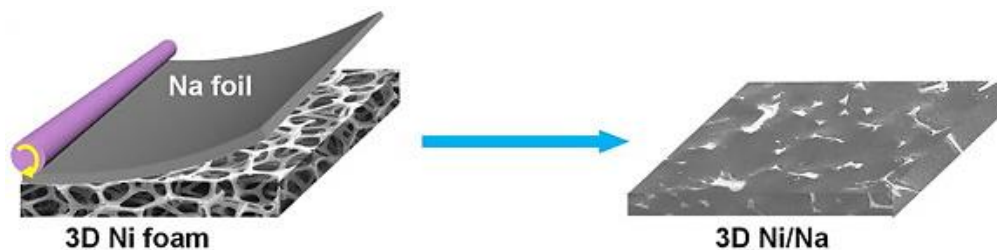


Σχήμα 34. (a) Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού SEI και δενδριτών στην επιφάνεια της μεταλλικής ανόδου. (b) Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού στρώματος κράματος Na-Sn και NaCl SEI, που έχει ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη επιμετάλλωση/απογύμνωση και την μη δημιουργία δενδριτών [144].

Οι Zhang et al. [145] δημιούργησαν ένα 3D αγωγικό ικρίωμα από χαρτί ανθρακονημάτων (CFP). Το ικρίωμα που δημιουργήθηκε λειτούργησε ως συλλέκτης ρεύματος, κατέστειλε την ανάπτυξη των δενδριτών και αύξησε την απόδοση φόρτισης. Το CFP ηλεκτρόδιο είχε απόδοση φόρτισης 99.5% για 100 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 1 mA cm^{-2} . Επιπλέον, οι ερευνητές δημιούργησαν μία μπαταρία η οποία αποτελούνταν από Prussian blue κάθοδο που είχε ειδική χωρητικότητα 114.4 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} που αντιστοιχεί σε ενεργειακή πυκνότητα 343.9 Wh kg^{-1} (με βάση την μάζα του Prussian blue). Έπειτα από 100 κύκλους η αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα ήταν 108.4 mAh g^{-1} που αντιστοιχεί σε διατήρηση χωρητικότητας 94.8%.

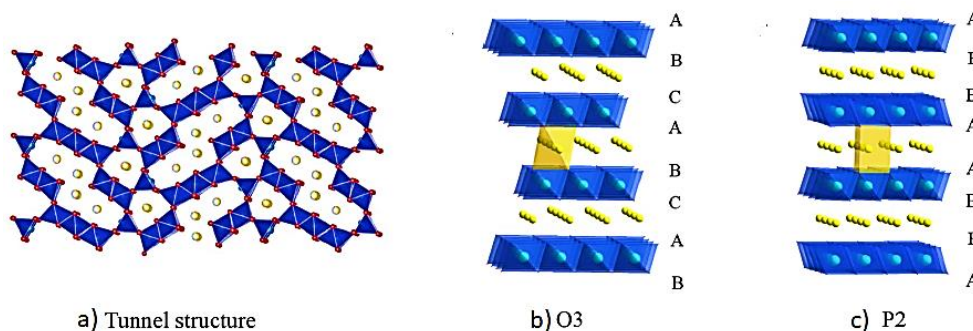
Οι Lu et al. [146] δημιούργησαν μία άνοδο εμποτίζοντας νάτριο σε 3D πορώδη foam νικελίου (3D Ni/Na) με την ενσωμάτωση του νατρίου στον 3D αφρό νικελίου, μέσω μηχανικής τεχνικής κύλισης όπως φαίνεται στο **Σχήμα 35**. Οι ερευνητές αρχικά δημιούργησαν ένα συμμετρικό ημιστοιχείο, το οποίο εμφάνισε μικρή υπέρταση (13 mV) για 600 ώρες σε πυκνότητα ρεύματος 1 mA cm^{-2} . Σύμφωνα με τους ερευνητές το 3D πλαίσιο νικελίου μπορεί να διαχειριστεί την μεταβολή του όγκου καθώς και να περιορίσει την ανάπτυξη των δενδριτών. Περαιτέρω, για να διαπιστώσουν την πρακτική εφαρμογή της

ανόδου δημιούργησαν μία μπαταρία με κάθοδο $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_3)_3$ με υψηλή ειδική αντιστρέψιμη χωρητικότητα 75 mAh g^{-1} και διατήρηση χωρητικότητας 81% για 200 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C (118 mA g^{-1}).



Σχήμα 35. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας της 3D Na/Na ανόδου [146].

Τα υλικά καθόδου που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για τις μπαταρίες ιόντων-νατρίου βασίζονται στον μηχανισμό αντιστρέψιμης παρεμβολής των ιόντων νατρίου και μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: τα οξειδία μετάλλων μετάβασης, τις πολυανιονικές ενώσεις (polyanionic compounds) και τα υλικά τύπου πρωσικού μπλε (PB). Η βασική μορφή των οξειδίων των μετάλλων μετάβασης είναι πολυεπίπεδης δομής και δομής τούνελ [147]. Τα οξειδία με δομή τούνελ έχουν ορθορομβικό κρυσταλλικό πλέγμα με μεγάλα τούνελ σχήματος S, όπου τα ιόντα νατρίου αντιστρεπτά εισάγονται/εξάγονται κατά την φόρτιση/αποφόρτιση. Τα οξειδία μετάλλων πολυεπίπεδης δομής με συμβολισμό Na_xMeO_2 ($\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες στρώσεις με τα ιόντα νατρίου να παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων [147]. Επιπλέον, τα οξειδία μετάλλων πολυεπίπεδης δομής μπορούν να διακριθούν σε δύο βασικές κατηγορίες τα τύπου O_3 και τα τύπου P_2 , όπου τα ιόντα Na^+ καταλαμβάνουν οκταεδρικές και πρισματικές θέσεις στο πλέγμα, αντίστοιχα. Οι αριθμοί 2, 3 αντιστοιχούν στον αριθμό των στρωμάτων που στοιβάζονται στην κρυσταλλική δομή του NaMeO_2 . Στο **Σχήμα 36**, απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή των οξειδίων μετάλλων με **a)** δομής τούνελ **b)** τύπου O_3 και **c)** δομής P_2 [147].

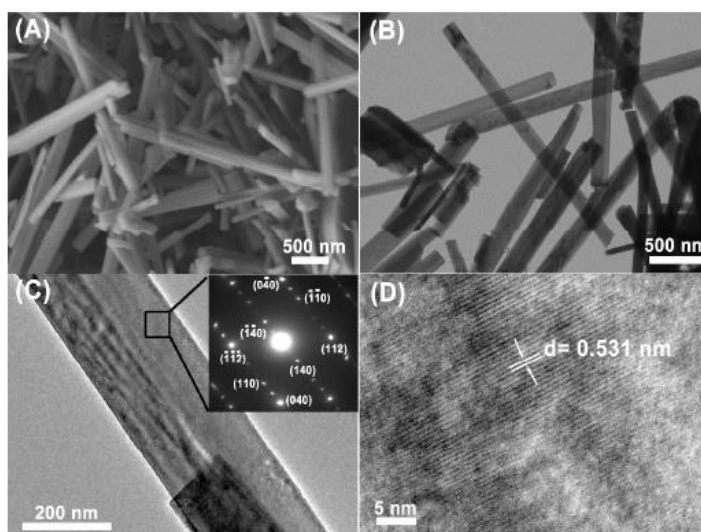


Σχήμα 36. Σχηματική απεικόνιση της δομής των οξειδίων μετάλλων **a)** δομής τούνελ **b)** τύπου O_3 , **c)** τύπου P_2 [147].

Οι Jiang et al. [148] συνέθεσαν μία κάθοδο δομής τούνελ από νανοράβδους $\text{Na}_{0.54}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.51}\text{O}_2$ (NMTO). Οι νανοράβδοι αναπτύχθηκαν προς την κατεύθυνση που είναι κάθετη

στην διεύθυνση μεταφοράς των ιόντων νατρίου, μειώνοντας σημαντικά την απόσταση διάχυσης των ιόντων νατρίου, βελτιώνοντας επίσης την κινητική μεταφοράς. Στο **Σχήμα 37 (A)** απεικονίζεται η SEM μικρογραφία και **(B)** η μικρογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM), όπου φαίνεται η μορφολογία των NMTO νανοράβδων με διάμετρο 150-300 nm και μήκος 1-5 μm. Στο **Σχήμα 37 (C)**, απεικονίζονται η μικρογραφία από το TEM και στο ένθετο της εικόνας απεικονίζεται η περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) μίας νανοράβδου και στο **Σχήμα 37 (D)** απεικονίζεται η μικρογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης υψηλής ευκρίνειας HRTEM όπου φαίνεται ότι οι νανοράβδοι είναι λείοι και εξαιρετικά κρυσταλλωμένοι.

Η ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης της καθόδου ήταν 100 mAh g^{-1} έπειτα από 150 κύκλους σε ρυθμό αποφόρτισης 0.2 C (28 mA g^{-1}), 67 mAh g^{-1} μετά από 400 κύκλους σε ρυθμό αποφόρτισης 1 C (140 mA g^{-1}) που αντιστοιχεί σε διατήρηση χωρητικότητας 81%. Οι ερευνητές για να ενισχύσουν την ηλεκτροχημική απόδοση, επίστρωσαν τους NMTO νανοράβδους με άνθρακα (NMTO/C) πάχους 3-5 nm. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα το ηλεκτρόδιο να έχει αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 122 mAh g^{-1} μετά από 150 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.2 C και 85 mAh g^{-1} έπειτα από 400 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C . Η διατήρηση χωρητικότητας ήταν 89% και 85% για 0.2 C , 1 C , αντίστοιχα.



Σχήμα 37. (A) SEM (B, C) TEM και (D) HRTEM μικρογραφίες των NMTO νανοράβδων. Στην μικρογραφία (C) απεικονίζεται η περίθλαση μία συγκεκριμένης περιοχής (SAED) μίας μοναδικής νανοράβδου [148].

Οι Hasa et al. [149] δημιούργησαν μία υψηλής απόδοσης κάθοδο τύπου $\text{P}_2\text{-Na}_{0.5}[\text{Ni}_{0.23}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.63}]\text{O}_2$ πολυεπίπεδης δομής. Η ειδική χωρητικότητα ήταν 200 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 15 mA g^{-1} με διατήρηση χωρητικότητας σχεδόν 100% για 70 κύκλους και 150 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} για 100 κύκλους. Η καλή απόδοση της καθόδου οφείλεται στην ταυτόχρονη παρουσία των Mn, Ni και Fe στην κρυσταλλική δομή της πολυεπίπεδης δομής.

Οι Zhou et al. [150] αντικατέστησαν το Ni^{2+} στο τύπου $\text{O}_3\text{-NaNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2$ με Co^{3+} για τη ενίσχυση του rate capability αλλά και την βελτίωση της κυκλικής σταθερότητας. Στον πρώτο κύκλο η κάθοδος είχε ειδική χωρητικότητα 152 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} και ειδική χωρητικότητα 91.4 mAh g^{-1} έπειτα από 180 κύκλους με rate capability 180 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA g^{-1} . Σύμφωνα με τους ερευνητές το κοβάλτιο (Co) ενισχύει την απόδοση λόγω της βελτίωσης της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας και της κινητικής των ιόντων νατρίου.

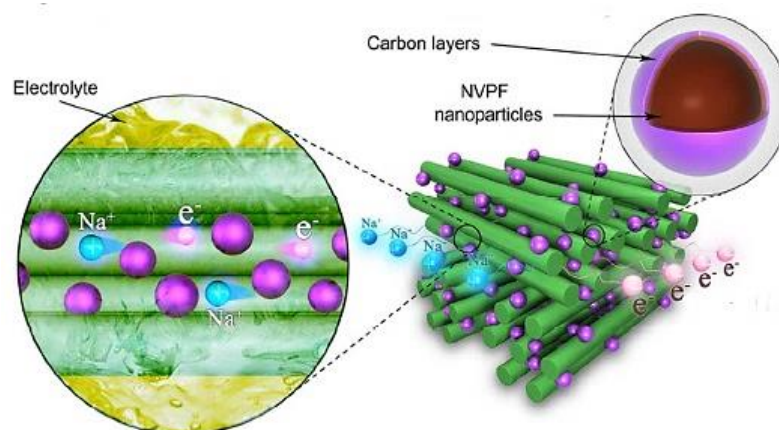
Οι πολυανιονικές ενώσεις παρουσιάζουν τρισδιάστατη ανοιχτή δομή, επιταχύνοντας την αντιστρέψιμη παρεμβολή των ιόντων νατρίου, ενώ ταυτόχρονα λόγω των ομοιοπολικών δεσμών που δημιουργούνται για την κατασκευή τους, παρουσιάζουν υψηλή δομική σταθερότητα έχοντας ως αποτέλεσμα χαμηλή ογκομετρική αλλαγή κατά την παρεμβολή των ιόντων Na^+ [147]. Τα τελευταία χρόνια έχουν μελετηθεί ενώσεις με διαφορετικές ομάδες πολυατομικών ιόντων όπως οι φωσφορικές ενώσεις (phosphates, NaMPO_4 M=μέταλλο μετάβασης), οι πυροφωσφορικές ενώσεις (pyrophosphates, $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ M=Fe, Mn, Co), οι θειικές ενώσεις (sulfates, $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO})_4$), οι φθοροφωσφορικές ενώσεις (fluorophosphates, $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$, $\text{Na}_3(\text{VO}_x)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ M=Fe, Mn, Co) και οι ενώσεις τύπου NASICON ($\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, M=V, Ti) [147].

Οι Kim et al. [151] διαπίστωσαν ότι το maricite, που είναι μία ηλεκτροχημική αδρανής φάση του NaFePO_4 , όταν κατασκευάζεται από νανοσωματίδια, είναι ηλεκτροχημικά ενεργό (μέγεθος σωματιδίου 50 nm). Οι ερευνητές για πρώτη φορά απέδειξαν ότι μπορεί να συμβεί η αντιστρέψιμη παρεμβολή των ιόντων νατρίου στο νανομεγέθους maricite NaFePO_4 . Η ειδική χωρητικότητα στον πρώτο κύκλο ήταν 142 mAh g^{-1} , που αντιστοιχεί στο 92% της θεωρητικής χωρητικότητας της, σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης C/20 και η διατήρηση χωρητικότητας ήταν 95% μετά από 200 κύκλους.

Οι Longoni et al. [152] συνέθεσαν μία συνθέτη κάθοδο $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{MWCNT}$. Η στρατηγική που ακολούθησαν οι ερευνητές για την αύξηση της αγωγιμότητας του υλικού ήταν να χρησιμοποιήσουν MWCNT ως υπόστρωμα. Η συνθέτη κάθοδος $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{MWCNT}$ είχε αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 86 mAh g^{-1} για 140 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C και rate capability 68 mAh g^{-1} στα 10 C.

Οι Liu et al. [153] δημιούργησαν μία φθοροφωσφορική νανοςύνθετη δομή πυρήνα/διπλού κελύφους $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{C}$ μέσα από in situ επικάλυψη με άνθρακα και ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) σε μεσοπορώδη πλαίσιο άνθρακα. Οι ερευνητές επέλεξαν το ανθρακούχο CMK-3 ως αγωγίμο μεσοπορώδη πλαίσιο λόγω του μεγέθους του πόρου του ($r = 4.8 \text{ nm}$) καθώς και της καλά διατεταγμένης δομής του πόρου. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 38**, το νανοςύνθετο υλικό $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{C}$ έχει

αρχιτεκτονική πυρήνα/διπλού κελύφους, στην οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν να διέρχονται μέσα από το πλαίσιο άνθρακα και να φτάσουν σε κάθε νανοσωματίδιο, ενώ τα ιόντα νατρίου Na^+ μπορούν να διαχυθούν στο εσωτερικό του σύνθετου υλικού μέσω των μεσοπόρων, εξασφαλίζοντας έτσι την πλήρη χρησιμοποίηση του υλικού για την διαδικασία της αντιστρέψιμης παρεμβολής των Na^+ . Η κάθοδος είχε αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 125 mAh g^{-1} σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.5 C ($1\text{C}=128 \text{ mA g}^{-1}$) και αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 84 mAh g^{-1} και 63 mAh g^{-1} σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 50 C και 100 C , αντίστοιχα. Έπειτα από 5000 κύκλους η κάθοδος είχε ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 62 mAh g^{-1} στα σε ρυθμό αποφόρτισης 50 C , που αντιστοιχεί σε διατήρηση χωρητικότητας 65%.



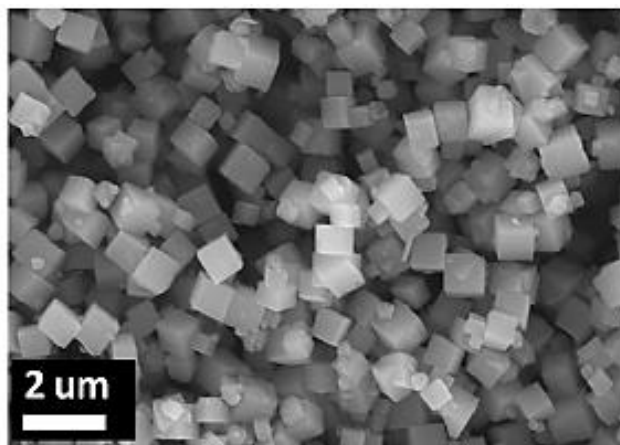
Σχήμα 38. Σχηματική απεικόνιση της νανოსύνθετης καθόδου και της μεταφοράς των ηλεκτρονίων και των ιόντων μέσα από τα κανάλια του CMK-3 [153].

Οι Wei et al. [154] δημιούργησαν μία 3D ιεραρχική πορώδη, επιστρωμένη με άνθρακα, κοίλη νανόσφαιρα $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (3DHP-NVP@C) ως ηλεκτρόδιο καθόδου. Η κάθοδος είχε αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 106 mAh g^{-1} , 95 mAh g^{-1} σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.1 C και 20 C , αντίστοιχα. Ακόμα, μετά από 10000 κύκλους η κάθοδος διατήρησε την χωρητικότητα της (92.5%) με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 5 C και η διατήρηση χωρητικότητας ήταν 80% μετά από 30000 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 50 C . Σύμφωνα με τους ερευνητές η υψηλή απόδοση του $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ το κάνει ιδανικό ηλεκτρόδιο για τις μπαταρίες ιόντων-νατρίου.

Τα υλικά τύπου πρωσικού μπλε (Pb) ($\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) έχουν και αυτά ερευνηθεί ως υλικά καθόδου για τις μπαταρίες ιόντων-νατρίου καθώς παρουσιάζουν υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα (170 mAh g^{-1}), 3D δομή, γρήγορη κινητική για την αντιστρέψιμη παρεμβολή των ιόντων και χαμηλό κόστος. Πάραυτα, η πραγματική χωρητικότητα είναι μικρότερη λόγω της πρωτογενούς περιεκτικότητας σε νάτριο και των μορίων H_2O που οφείλονται στον τρόπο σύνθεσης τους [147].

Οι Wu et al. [155] συνέθεσαν νανοκρύσταλλους $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ ως καθόδους. Στο **Σχήμα 39**, απεικονίζεται η SEM μικρογραφία του $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ στην οποία φαίνεται η

υψηλή κρυσταλλικότητα του. Η κάθοδος είχε ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 150 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA g^{-1} και η αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα μειώθηκε από 128 mAh g^{-1} σε 114 mAh g^{-1} που αντιστοιχεί σε 90% διατήρηση χωρητικότητας, έπειτα από 200 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1}



Σχήμα 39. Σχηματική απεικόνιση της SEM μικρογραφίας του $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ [155].

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες ιόντων-νατρίου είναι υγροί μη-υδατικοί και είναι συνήθως άλατα, όπως υπερχλωρικό νάτριο (NaClO_4), εξαφθοροφωσφορικό νάτριο (NaPF_6), NaTFSI (sodium bis(fluoro sulfonyl)imide), διαλυμένα σε οργανικούς διαλύτες όπως PC, EC, DMC και ανθρακικό διαιθυλεστέρα (DEC). Η προσθήκη προσθέτων όπως FEC, ανθρακικό διφθοροαιθυλένιο (DFEC) και θειώδες αιθυλένιο (ES) στον οργανικό ηλεκτρολύτη αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως ένας τρόπος για την αύξηση της απόδοσης, αλλά και για την δημιουργία προστατευτικού SEI στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων [127].

Τα τελευταία χρόνια, οι υδατικές μπαταρίες ιόντων-νατρίου έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών καθώς είναι φιλικές προς το περιβάλλον, έχουν χαμηλό κόστος και παρέχουν ασφάλεια σε σχέση με τις μπαταρίες με οργανικούς ηλεκτρολύτες. Τα μειονεκτήματα των υδατικών μπαταριών Na-ion είναι το χαμηλό ηλεκτροχημικό εύρος καθώς και η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα τους [156]. Οι στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (SPE), gel πολυμερικοί ηλεκτρολύτες και ανόργανοι στερεοί ηλεκτρολύτες έχουν ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια για τις μπαταρίες Na-ion. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες παρέχουν υψηλή ασφάλεια, θερμική σταθερότητα, μεγάλο ηλεκτροχημικό εύρος, αποτρέπουν την εμφάνιση δενδριτών και επιτρέπουν την δημιουργία πολύ λεπτών μπαταριών. [127].

Οι Suo et al. [157] υιοθέτησαν την ιδέα ‘water in salt’ ηλεκτρολύτη, με στόχο την αύξηση του ηλεκτροχημικού εύρους των υδατικών μπαταριών ιόντων-νατρίου. Οι ερευνητές απέδειξαν ότι η χρήση 9.26 M τριφθορομεθανοσουλφονικού νατρίου (NaCF_3SO_3) σε υδατικό διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό SEI στην επιφάνεια της ανόδου $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ που περιορίζει την δημιουργία υδρογόνου. Η χρησιμοποίηση της ιδέας ‘water in salt’ και η

δημιουργία SEI στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του δυναμικού στα 2.5 V, για την μπαταρία που δημιουργήθηκε από $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ άνοδο και $\text{Na}_{0.66}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_2$ κάθοδο. Η μπαταρία είχε απόδοση φόρτισης 99.2% σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.2 C για περισσότερους από 350 κύκλους και εξαιρετική κυκλική σταθερότητα για περισσότερους από 1200 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C με απώλεια χωρητικότητας ανά κύκλο 0.006%.

Οι Wang et al. [158] δημιούργησαν μία κάθοδο δομής τούνελ $\text{Na}_{0.66}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_2$ για τις υδατικές μπαταρίες ιόντων-νατρίου. Η κάθοδος συνδυάστηκε με άνοδο $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ σε υδατικό διάλυμα που αποτελούνταν από 1 M Na_2SO_4 με $\text{pH}=7$. Η μπαταρία που δημιούργησαν οι ερευνητές είχε ειδική χωρητικότητα 54 mAh g^{-1} σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 10 C και είχε διατήρηση χωρητικότητας 89% έπειτα από 300 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 2 C με μέση τιμή δυναμικού 1.2 V.

Οι Ni'mah et al. [159] δημιούργησαν έναν στερεό πολυμερικό ηλεκτρολύτη με βάση το PEO, που περιλάμβανε άλατα NaClO_4 (με αναλογία PEO προς $\text{NaClO}_4 = 20$) και προσθήκη 5 wt% νανοσωματίδια TiO_2 ως πληρωτικό υλικό για την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας ($\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{NaClO}_4$). Η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη που δημιουργήθηκε ήταν $2.62 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ στους 60°C . Για την διεξαγωγή της έρευνας δημιουργήθηκε ένα ημιστοιχείο με κάθοδο $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ και μεταλλική άνοδο. Κατά τον πρώτο κύκλο η ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης ήταν 49.2 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 0.1 C.

Οι Lei et al. [160] δημιούργησαν έναν υβριδικό σύνθετο πολυμερικό ηλεκτρολύτη γέλης, όπου μία διασταυρωμένη μεμβράνη νανοσυρμάτων $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ANS) επικαλύφθηκε από πολυμερικό ηλεκτρολύτη γέλης με βάση το PVDF-HFP (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)). Αυτή η καινοτόμα δομή δημιουργεί πυκνά και ομοιόμορφα κανάλια μεταφοράς των ιόντων νατρίου έχοντας ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη εναπόθεση του νατρίου. Το ημιστοιχείο που δημιουργήθηκε με κάθοδο $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ και άνοδο νατρίου είχε διατήρηση χωρητικότητας 95.3% και 78.8% στους 60°C και 25°C αντίστοιχα, για 1000 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C.

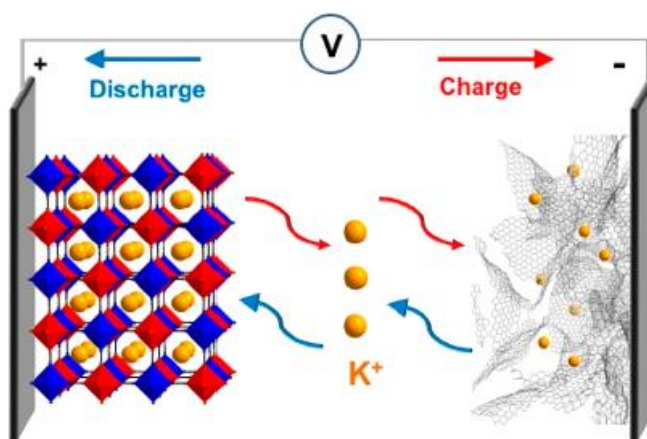
Η μπαταρία ιόντων-νατρίου θεωρείται ως μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία επαναφορτιζόμενων μπαταριών ειδικότερα για αποθήκευση ενέργειας μεγάλης κλίμακας. Η ανάπτυξη υλικών-ηλεκτροδίων ειδικά προσαρμοσμένα ώστε να μπορούν να ανταπεξέλθουν στην φύση του ιόντος νατρίου αποτελεί έναν από του βασικούς στόχους των ερευνών, για την επίτευξη μεγάλης πυκνότητας ενέργειας αλλά και ταυτόχρονα για την αύξηση της ανθεκτικότητας και του χρόνου ζωής των ηλεκτροδίων. Η κινεζική εταιρεία κατασκευής μπαταριών CATL και οι συνεργαζόμενες εταιρείες Natron και Clarios είναι κάποιες από τις

εταιρίες που έχουν προσπαθήσει να εμπορευματοποιήσουν την μπαταρία Na-ion και στο άμεσο μέλλον αναμένεται να γίνει η μαζική τους παραγωγή. [132].

3.3 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων-καλίου

Τα τελευταία χρόνια τα αλκάλια (εκτός υδρογόνου), τα οποία ανήκουν στην I_A στήλη του περιοδικού πίνακα, όπως το λίθιο και το νάτριο, ερευνώνται ή ήδη χρησιμοποιούνται για την παραγωγή επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Το κάλιο (-2.93 V vs SHE) ανήκει και αυτό στην πρώτη στήλη του περιοδικού πίνακα και τελευταία δέκα χρόνια έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη επαναφορτιζόμενων μπαταριών νέας γενιάς [161]. Η εφεύρεση των μπαταριών ιόντων-καλίου (K-ion, KIBs) έγινε το 2004 από τον Eftekhari [162]. Τα πλεονεκτήματα του καλίου είναι η μεγάλη αφθονία στο φλοιό της γης (2.09%), πολύ μεγαλύτερη από αυτού του λιθίου (0.0017%), το χαμηλό κόστος και ίσως το σημαντικότερο πλεονέκτημα είναι ότι το ιόν καλίου (K⁺) εμφανίζει ασθενέστερη συμπεριφορά οξέος Lewis [161, 163]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ιόντων με μικρότερη ακτίνα Stokes, την μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα και την ταχύτερη διάχυση του ιόντος καλίου (K⁺), σε σχέση με το ιόν λιθίου (Li⁺) και το ιόν νατρίου (Na⁺), όπως έδειξαν ο Okoshi et al. [164]. Κάποια από τα μειονεκτήματα και προκλήσεις που εμφανίζονται στις μπαταρίες ιόντων-καλίου είναι η ταχύτερη οξειδωση του καλίου στον αέρα και το μεγάλο μέγεθος του ιόντος καλίου K⁺ (1.38 Å) απαιτώντας την ανάπτυξη ηλεκτροδίων που να μπορούν να διαχειριστούν την μεγάλη ογκομετρική αλλαγή [163].

Στο **Σχήμα 40** απεικονίζεται η δομή της μπαταρίας ιόντων-καλίου με υδατικό ή μη υδατικό ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόδια τύπου παρεμβολής, στην οποία τα ιόντα K⁺ παρεμβάλλονται αντιστρεπτά μεταξύ των ηλεκτροδίων κατά την φόρτιση/αποφόρτιση της μπαταρίας [165].



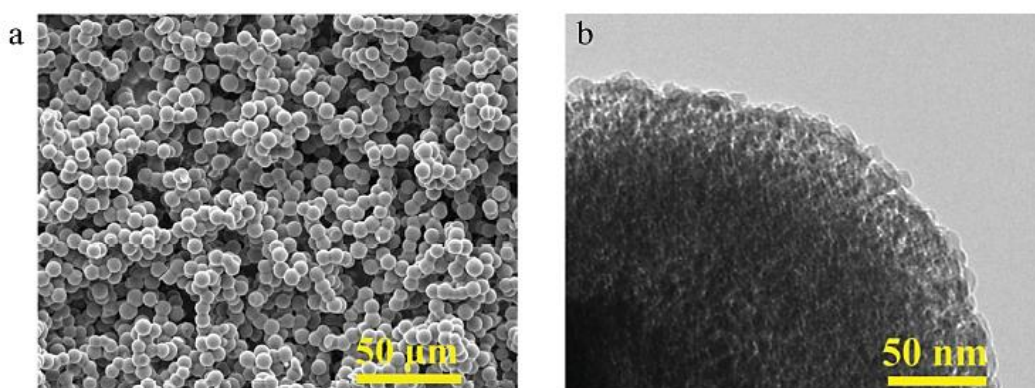
Σχήμα 40. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας ιόντων-καλίου με ηλεκτρόδια τύπου παρεμβολής [165].

Οι άνοδοι που μελετώνται για τις μπαταρίες ιόντων-καλίου, όπως και στις δύο προηγούμενες κατηγορίες επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων-μετάλλου, μπορούν να

διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον μηχανισμό αποθήκευσης του φορτίου, υλικά τύπου παρεμβολής, κραματικά υλικά και υλικά τύπου μετατροπής [163].

Οι Jian et al. [166] για πρώτη φορά το 2015 ανέφεραν την αντιστρέψιμη παρεμβολή των ιόντων καλίου στον γραφίτη σε μη-υδατικό ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ερευνητές διάλεξαν συνθετικό γραφίτη για την δημιουργία ημιστοιχείου όπου κάλιο χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η ειδική χωρητικότητα που επιτεύχθηκε κατά την αποφόρτιση ήταν πολύ υψηλή 273 mAh g^{-1} σε ρυθμό αποφόρτισης C/40 (1 C ορίζεται με τον σχηματισμό του KC_8 σε μία ώρα), πολύ κοντά στην θεωρητική ειδική χωρητικότητα του (279 mAh g^{-1}).

Οι Jian et al. [167] μελέτησαν μικρόσφαιρες σκληρού άνθρακα (HCSs). Στο **Σχήμα 41 a**, απεικονίζεται η SEM μικρογραφία των ανθρακούχων μικρόσφαιρων (διάμετρος 5-10 nm) και **Σχήμα 41 b** η HRTEM μικρογραφία όπου απεικονίζεται η πορώδης επιφάνεια της. Η ειδική χωρητικότητα ήταν 263 Ah g^{-1} σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης C/10 (1 C ορίζεται με τον σχηματισμό του KC_8 σε μία ώρα) και η διατήρηση χωρητικότητας ήταν 83% για 100 κύκλους με τις μικροσφαίρες σκληρού άνθρακα να μην εμφανίζουν επιφανειακά ραγίσματα, που δικαιολογεί και την διατήρηση της χωρητικότητας.



Σχήμα 41. a) SEM μικρογραφία των HCSs. b) HRTEM μικρογραφία της HCS [167].

Οι Xiong et al. [168] δημιούργησαν νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένες με άζωτο (NCNTs) μέσω της μεθόδου πυρόλυσης του νανομεγέθους MOF (ZIF-67). Η ειδική χωρητικότητα του NCNTs στον πρώτο κύκλο ήταν 297.2 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA g^{-1} . Η άνοδος είχε εξαιρετική κυκλική σταθερότητα με ειδική χωρητικότητα 254.7 mAh g^{-1} έπειτα από 300 κύκλους με διατήρηση χωρητικότητας 85.7%. Ακόμα, στην υψηλή πυκνότητα ρεύματος 2000 mA g^{-1} η άνοδος είχε ειδική χωρητικότητα 102 mAh g^{-1} έπειτα από 500 κύκλους με διατήρηση χωρητικότητας 77.58% (αρχική ειδική χωρητικότητα 131 mAh g^{-1}).

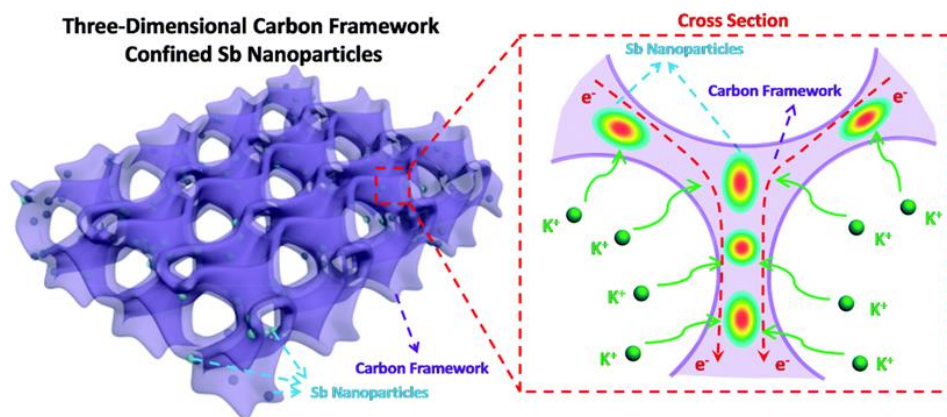
Οι Han et al. [169] δημιούργησαν το $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (θεωρητική ειδική χωρητικότητα 308 mAh g^{-1}) με κλιμακωτή δομή. Το ηλεκτρόδιο είχε ειδική χωρητικότητα κατά την πρώτη αποφόρτιση 181.5 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 20 mA g^{-1} , ειδική χωρητικότητα

110.7 mAh g⁻¹ έπειτα από 50 κύκλους και rate capability 44.2 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 500 mA g⁻¹.

Οι Ren et al. [170] για πρώτη φορά το 2017 μελέτησαν το πολυεπίπεδης δομής δισδιάστατο διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS₂). Η ανάλυση μέσα από περίθλαση ακτίνων X έδειξε τον σχηματισμό του εξαγωνικού K_{0.4}MoS₂ κατά την διάρκεια της παρεμβολής του ιόντος καλίου. Σύμφωνα με τους ερευνητές παρά το μεγάλο μέγεθος του ιόντος καλίου, το MoS₂ έχει μεγάλο κύκλο ζωής καθώς κατά τον δέκατο κύκλο φόρτισης είχε ειδική χωρητικότητα 65.4 mAh g⁻¹ (θεωρητική ειδική χωρητικότητα 67 mAh g⁻¹) σε πυκνότητα ρεύματος 20 mA g⁻¹ και διατήρηση χωρητικότητας 97.5% μετά από 200 κύκλους με την απόδοση φόρτισης μετά των δέκατο κύκλο να είναι 99.2%.

Οι Sultana et al. [171] δημιούργησαν μία άνοδο που αποτελούνταν από μαύρο φώσφορο ενσωματωμένο σε πλαίσιο άνθρακα (BP-C). Κατά την κραματοποίηση/από-κραματοποίηση μεταξύ του καλίου και του μαύρου φωσφόρου το τελικό προϊόν είναι το κράμα KP με θεωρητική ειδική χωρητικότητα 843 mAh g⁻¹. Το ηλεκτρόδιο είχε πολύ υψηλή ειδική χωρητικότητα 617 mAh g⁻¹ (δύο φορές μεγαλύτερη από τις ανόδους γραφίτη) σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA g⁻¹ στον πρώτο κύκλο λειτουργίας. Σε πυκνότητα ρεύματος 2 A g⁻¹ η ειδική χωρητικότητα ήταν 300 mAh g⁻¹.

Οι Han et al. [172] σχεδίασαν και κατασκεύασαν μία υβριδική άνοδο που αποτελούνταν από νανοσωματίδια Sb έγκλειστα σε 3D ανθρακούχο πλαίσιο (3D SbNPs@C) το οποίο έμοιαζε με κηρήθρα. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 42**, η τρισδιάστατη δομή της ανόδου λειτουργεί ως στρώμα που περιορίζει την αποδόμηση του ηλεκτροδίου κατά την μεγάλη μεταβολή του όγκου, αυξάνει την περιοχή επαφής μεταξύ ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, μειώνει την απόσταση διάχυσης του ιόντος καλίου, αυξάνει την ταχύτητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων και η παρουσία άνθρακα αυξάνει την ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Κατά την κραματοποίηση το τελικό κράμα που σχηματίστηκε ήταν το K₃Sb. Στο πρώτο κύκλο λειτουργίας η ειδική χωρητικότητα ήταν 701 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 200 mA g⁻¹ και 488 mAh g⁻¹ στο δεύτερο κύκλο διατηρώντας αυτή την χωρητικότητα κατά 96% μέχρι τον δέκατο πέμπτο κύκλο λειτουργίας. Σε πυκνότητα ρεύματος 1000 mA g⁻¹ η αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα ήταν 225 mAh g⁻¹ μετά από 50 κύκλους λειτουργίας με απώλεια χωρητικότητας 0.4% ανά κύκλο (288 mAh g⁻¹ αρχική ειδική χωρητικότητα).

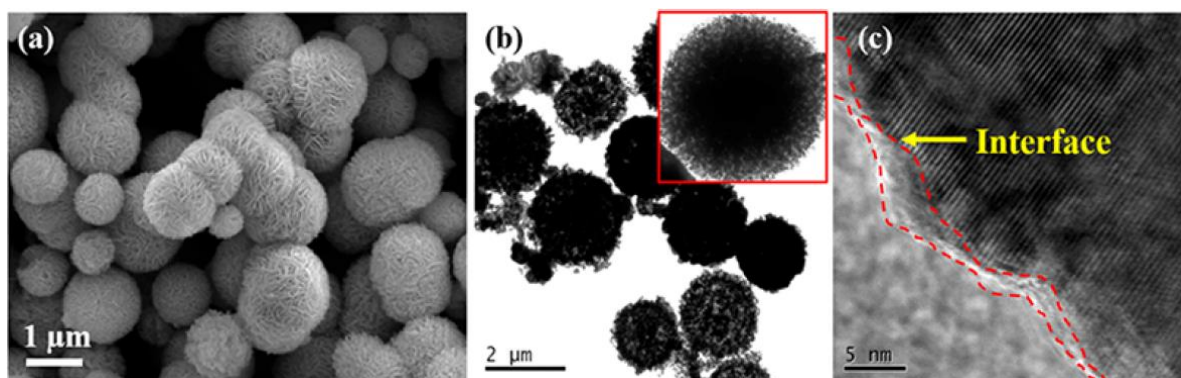


Σχήμα 42. Σχηματική απεικόνιση του 3D SbNPs@C υβριδικού ηλεκτροδίου [172].

Οι Xiong et al. [173] δημιούργησαν ένα νανόφυλλο με νανομεγέθους σωματίδια κράματος βισμούθιου-αντιμονίου τα οποία ενσωματώθηκαν σε πορώδη πλαίσιο άνθρακα (BiSb@C). Στον πρώτο κύκλο λειτουργίας η ειδική χωρητικότητα ήταν 598 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} και η απόδοση φόρτισης 70.2%. Σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος (500 mA g^{-1}) το BiSb@C είχε αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 320 mAh g^{-1} για 600 κύκλους. Οι ερευνητές για να ερευνήσουν περαιτέρω την άνοδο, δημιούργησαν μία μπαταρία με κάθοδο $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ η οποία είχε υψηλή ειδική χωρητικότητα 396 mAh g^{-1} στον πρώτο κύκλο και αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 361 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 200 mA g^{-1} για 70 κύκλους με διατήρηση χωρητικότητας 91.2% έχοντας rate capability 210 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 1000 mA g^{-1} .

Οι Sultana et al. [174] δημιούργησαν μία υβριδική νανοσύνθετη άνοδο, νανοσωματίδια $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σε πλαίσιο από super p άνθρακα ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$). Το πλαίσιο άνθρακα βελτιώνει την αγωγιμότητα και διαχειρίζεται αποτελεσματικά την μεγάλη ογκομετρική αλλαγή. Το ηλεκτρόδιο είχε υψηλή αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 220 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA g^{-1} για 50 κύκλους.

Οι Adekoya et al. [175] σχεδίασαν μία άνοδο (Co_3O_4 @N-doped άνθρακα), όπου ο N-doped άμορφος άνθρακας επικαλύφθηκε σε νανοσωματίδια Co_3O_4 . Η επίστρωση με άνθρακα, βελτίωσε την αγωγιμότητα. Στο **Σχήμα 43 a)** απεικονίζονται οι μικροσφαίρες Co_3O_4 @N-C με μέσο πάχος 480 nm, στο **Σχήμα 43 (b)**, απεικονίζεται η TEM μικρογραφία όπου φαίνεται ότι το εσωτερικό της σφαίρας είναι πιο σκούρο σε σχέση με το άκρο, υποδηλώνοντας την επικάλυψη με άνθρακα. Στο **Σχήμα 43 (c)** απεικονίζονται η HRTEM μικρογραφία όπου φαίνεται καλύτερα η διεπιφάνεια της σύνθετης σφαίρας. Το ηλεκτρόδιο είχε ειδική χωρητικότητα $1229.2 \text{ mAh g}^{-1}$ στον πρώτο κύκλο λειτουργίας και 448.7 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA g^{-1} μετά από 40 κύκλους. Ακόμα, είχε ειδική χωρητικότητα 213 mAh g^{-1} μετά από 740 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 500 mA g^{-1} .



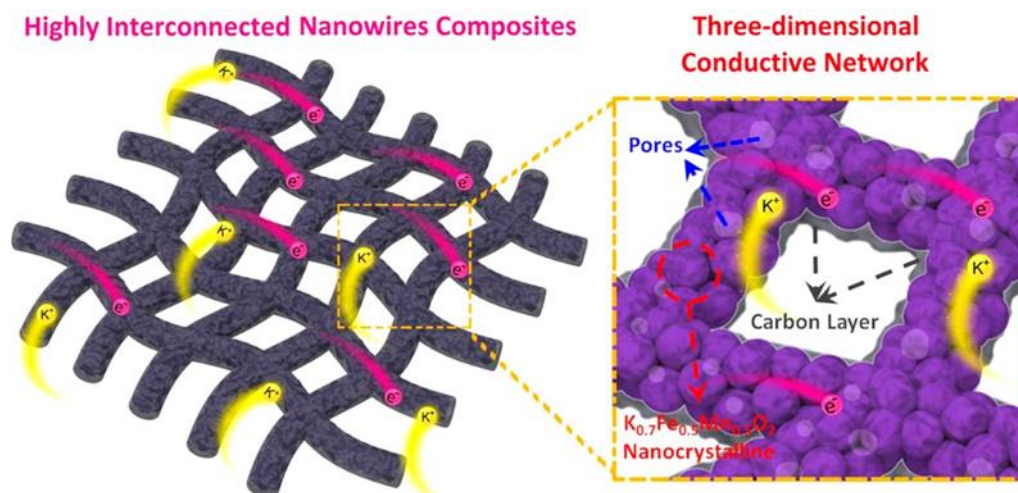
Σχήμα 43. a) Μικρογραφία από το SEM του b) Μικρογραφία από το TEM του c) Μικρογραφία από HRTEM του $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{N-C}$ [175].

Οι Gao et al. [176] δημιούργησαν μία άνοδο, σουλφιδίου του κοβαλτίου και γραφένιο (CoS@G-25 , 25% περιεκτικότητα σε γραφένιο). Το σύνθετο αποτελούνταν από διασυνδεδεμένες κβαντικές τελείες από CoS nanoclusters οι οποίες ομοιόμορφα αγκιστρώθηκαν σε νανόφυλλα γραφενίου. Το ηλεκτρόδιο είχε μεγάλη ειδική επιφάνεια, στιβαρή δομή και εξαιρετική ηλεκτροχημική απόδοση. Το CoS@G-25 είχε αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 434.5 mAh g^{-1} στο πρώτο κύκλο, 310.8 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 500 mA g^{-1} μετά από 100 κύκλους.

Οι κάθοδοι που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για τις μπαταρίες ιόντων-καλίου περιλαμβάνουν οξείδια με πολυεπίπεδη δομή, πολυανιονικές ενώσεις $\text{AM}_x[(\text{XO}_4)]_y$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Mn}/\text{X}=\text{P}, \text{S}$) και παράγωγα πρωσικού μπλε $(\text{K}_x\text{M}[(\text{FeCN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}, \text{M}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn})$. Τα οξείδια με πολυεπίπεδη δομή (K_xMO_2 , $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$) μπορούν να διακριθούν σε δύο τύπους, τα τύπου O_3 με οκταεδρικό πλέγμα και τα τύπου P_2 με πρισματικό πλέγμα, όπου τα ιόντα καλίου μπορούν να καταλαμβάνουν τις πλεγματικές θέσεις είτε του οκτάεδρου είτε του πρισματικού κατά την παρεμβολή τους, αντίστοιχα [165].

Οι Deng et al. [177] συνέθεσαν P_2 τύπου $\text{K}_{0.6}\text{CoO}_2$ μικρόσφαιρες πολυεπίπεδης δομής που αποτελούνταν από συσσωρευμένες νανόπλακες ως πρωτογενή σωματίδια. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η ειδική μορφολογία και η ιεραρχική δομή της καθόδου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της κινητικής κατά αντιστρέψιμη παρεμβολή των ιόντων καλίου και την μείωση των παρασιτικών αντιδράσεων μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο είχε ειδική χωρητικότητα 65 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 40 mA g^{-1} μετά από 300 κύκλους με διατήρηση χωρητικότητας 87% (0.04% απώλεια ανά κύκλο). Για την επιπλέον μελέτη της καθόδου δημιουργήθηκε μία μπαταρία με σκληρό άνθρακα ως άνοδο. Η μπαταρία μετά από 50 κύκλους είχε ειδική χωρητικότητα 62 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 30 mA g^{-1} και rate capability 71 mAh g^{-1} , 36 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 30 mA g^{-1} , 320 mA g^{-1} , αντίστοιχα.

Οι Wang et al. [178] δημιούργησαν μία κάθοδο πολυεπίπεδης δομής, που αποτελούνταν από $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ διασυνδεδεμένα νανοσύρματα (διάμετρος 50-150 nm) όπου οι νανοκρύσταλλοι $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ομοιόμορφα ενθυλακώθηκαν από στρώματα άνθρακα. Από την ανάλυση που έγινε μέσα από περίθλαση ακτίνων X (XRD) αποδείχθηκε ότι το ηλεκτρόδιο έχει σταθερό κρυσταλλικό σκελετό κατά την διάρκεια της αντιστρέψιμης παρεμβολής των ιόντων καλίου. Στο **Σχήμα 44** απεικονίζεται το ηλεκτρόδιο $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ με τα διασυνδεδεμένα νανοσύρματα να παρέχουν τρισδιάστατα μονοπάτια για την μεταφορά των ηλεκτρονίων και των ιόντων και μεγάλη επιφάνεια επαφής μεταξύ ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Η αρχική ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης ήταν 178 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 20 mA g^{-1} και 125 mAh g^{-1} μετά από 45 κύκλους (διατήρηση χωρητικότητας 70%). Η ειδική χωρητικότητα ήταν 101 mAh g^{-1} μετά από 60 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} (διατήρηση χωρητικότητας 87.6%). Οι ερευνητές δημιούργησαν μία μπαταρία με μαλακό άνθρακα ως άνοδο η οποία είχε ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 82 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 40 mA g^{-1} , διατήρηση χωρητικότητας 90% μετά από 50 κύκλους και διατήρηση χωρητικότητας 76% έπειτα από 250 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} .



Σχήμα 44. (A) Σχηματική απεικόνιση της καθόδου $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. (B,C) [178].

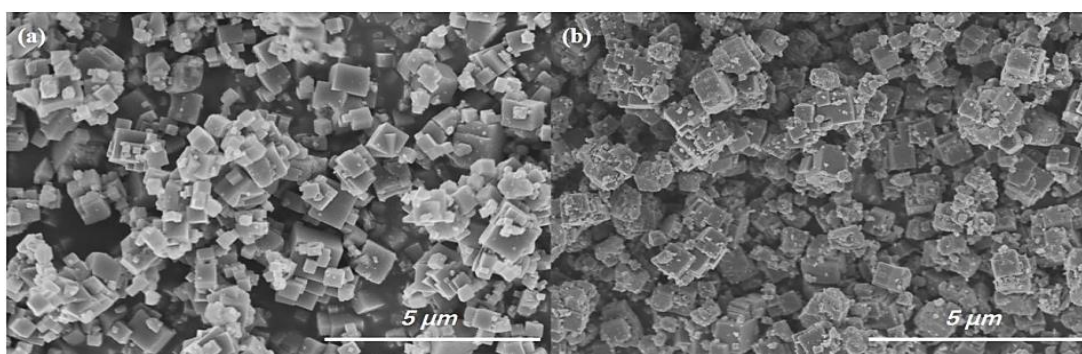
Οι Han et al. [179] δημιούργησαν και μελέτησαν το 3D- $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ νανοςύνθετο. Το ηλεκτρόδιο είχε αρχική ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 54 mAh g^{-1} και διατήρησε την ειδική χωρητικότητα (52 mAh g^{-1}) του μετά από 100 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 20 mA g^{-1} . Σύμφωνα με τους ερευνητές η νανοςύνθετη κάθοδος λειτούργησε αποτελεσματικά για την αποθήκευση των ιόντων καλίου και η καλή ηλεκτροχημική του απόδοση αποδίδεται στην 3 D πορώδη και νανομεγέθους δομή του και στην επίστρωση του με άνθρακα.

Οι Lin et al. [180] δημιούργησαν το $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ με θεωρητική ειδική χωρητικότητα 115 mAh g^{-1} και ορθορομβική δομή. Σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA g^{-1} η ειδική χωρητικότητα ήταν 104 mAh g^{-1} με μέσο δυναμικό $3.7 \text{ V vs K}^+/\text{K}$ και 101 mAh g^{-1} μετά από

100 κύκλους με διατήρηση χωρητικότητας 97%. Σε πυκνότητα ρεύματος 20 mA g^{-1} η διατήρηση χωρητικότητας ήταν 95% (90 mAh g^{-1}) μετά από 180 κύκλους.

Οι Zhang et al. [181] μελέτησαν νανοσωματίδια πρωσικού μπλε $\text{K}_{0.220}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{Cn})_6]_{0.805} \cdot 4.01\text{H}_2\text{O}$ ως μία χαμηλού κόστους κάθοδο. Το ηλεκτρόδιο είχε ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 73.2 mAh g^{-1} , 36 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 50 και 400 mA g^{-1} , αντίστοιχα. Ακόμα, μετά από 150 κύκλους και σε πυκνότητα ρεύματος 200, 300 mA g^{-1} η ειδική χωρητικότητα ήταν 52.4 και 44.7 mAh g^{-1} , αντίστοιχα, που αντιστοιχεί σε απώλεια χωρητικότητας 0.09% ανά κύκλο και για τις δύο μετρήσεις. Οι ερευνητές για την περαιτέρω αξιολόγηση της καθόδου, δημιούργησαν μία μπαταρία με άνοδο από ανθρακούχο υλικό (Super P black). Η μπαταρία είχε ειδική χωρητικότητα 64 mAh g^{-1} μετά από 50 κύκλους που αντιστοιχεί στο 93.4% της χωρητικότητας του δεύτερου κύκλου, σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} .

Οι Xue et al. [182] δημιούργησαν ένα τροποποιημένο με πολυπυρρόλη πρωσικό μπλε (KHCF@PPy). Το ηλεκτρόδιο που δημιουργήθηκε είχε βελτιωμένη ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Στο **Σχήμα 45** απεικονίζονται οι SEM μικρογραφίες (a) του KHCF, όπου παρατηρούνται πολλές νανοκυβικές δομές με λεία επιφάνεια και με μήκος ακμής μεταξύ 500-700 nm, (b) SEM μικρογραφία του KHCF@PPy όπου παρατηρείται ότι η επιφάνεια είναι χονδροειδής που οφείλεται στην επικάλυψη με πολυπυρρόλη. Στον πρώτο κύκλο λειτουργίας σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA g^{-1} η ειδική χωρητικότητα φόρτισης/αποφόρτισης για το KHCF@PPy ήταν $122.2, 88.8 \text{ mAh g}^{-1}$, αντίστοιχα, με απόδοση φόρτισης 72.67%. Μετά από 500 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA g^{-1} είχε 77.1 mAh g^{-1} ειδική χωρητικότητα που αντιστοιχεί στο 86.8% της αρχικής του. Επιπλέον, σε πυκνότητα ρεύματος 1000 mA g^{-1} η αρχική ειδική χωρητικότητα του ήταν 72.1 mAh g^{-1} και μετά από 500 κύκλους η ειδική χωρητικότητα ήταν 61.8 mAh g^{-1} που αντιστοιχεί σε απώλεια χωρητικότητας ανά κύκλο 0.03%.



Σχήμα 45. Σχηματική απεικόνιση των SEM μικρογραφιών (a) του KHCF και (b) του KHCF@PPy [182].

Οι μη-υδατικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται συνήθως στις έρευνες που γίνονται για τις μπαταρίες K-ιον και αποτελούνται από άλατα καλίου όπως υπερχλωρικό κάλιο

(KClO₄), εξαφθοροφωσφορικό κάλιο (KPF₆), KFSI (potassium-bis (fluorosulfonyl)imide) και οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ανθρακικοί ή με βάση τον αιθέρα όπως EC, DEC, DMC. Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες και στερεοί ηλεκτρολύτες αναφέρονται και αυτοί στην βιβλιογραφία ως υποψήφιοι ηλεκτρολύτες για τις μπαταρίες ιόντων-καλίου. [183].

Οι Jiang et al. [184] πρότειναν μία υδατική μπαταρία ιόντων-καλίου που αποτελούνταν από κάθοδο πρωσικού μπλε $K_xFe_yMn_{1-y}[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$, άνοδο 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI) και 22 M KCF₃SO₃ (potassium trifluoromethanesulfonate) ηλεκτρολύτη. Η μπαταρία είχε ενεργειακή πυκνότητα 80 Wh kg⁻¹ σε ένα εύρος ρυθμού φόρτισης/αποφόρτισης 0.5-20 C και καλή κυκλική σταθερότητα με 73% διατήρηση χωρητικότητας μετά από 2000 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 4 C. Η κάθοδος που χρησιμοποιήθηκε είχε ειδική χωρητικότητα 94 mAh g⁻¹ μετά από 10000 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 100 C με διατήρηση χωρητικότητας 70%.

Οι μπαταρίες ιόντων-καλίου βρίσκονται ακόμα στα πρώιμα στάδια της έρευνας τους. Το ενδιαφέρον όμως για αυτή την τεχνολογία επαναφορτιζόμενων μπαταριών αυξάνεται λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που μπορεί να προσφέρει όπως η μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, η υψηλή τάση λειτουργίας, το χαμηλό κόστος και τα μεγάλα αποθέματα του καλίου στην φύση. Όμως, παρόλα τα πλεονεκτήματα υπάρχουν πολλές προκλήσεις που θα πρέπει να ξεπεραστούν ώστε αυτή η τεχνολογία να μπορέσει να γίνει πραγματικότητα [163].

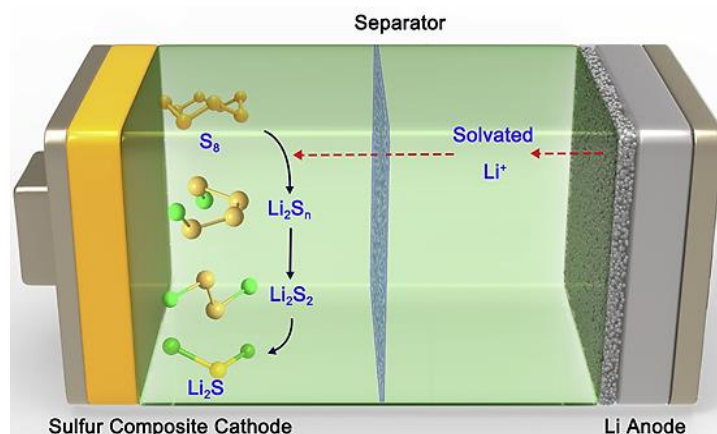
Κεφάλαιο 4.

Μπαταρίες μετάλλου-θείου

4.1 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου-θείου

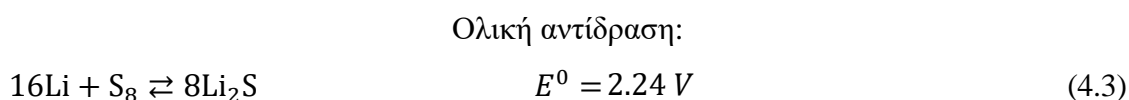
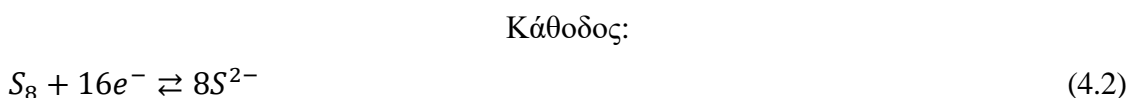
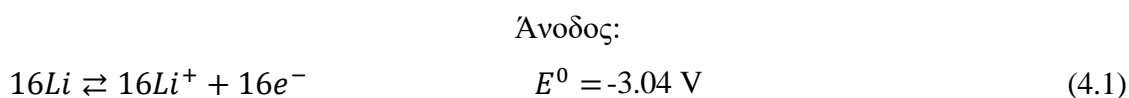
Η επαναφορτιζόμενη μπαταρία λιθίου-θείου (lithium-sulfur, Li-S) βρίσκεται στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος ως μία τεχνολογία νέας γενιάς, ικανή να ανταγωνιστεί και να αντικαταστήσει αποτελεσματικά την μπαταρία ιόντων-λιθίου. Το θείο που χρησιμοποιείται στην κάθοδο της μπαταρίας Li-S, έχει θεωρητική ειδική χωρητικότητα 1675 mAh g^{-1} έχοντας ως αποτέλεσμα η θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας Li-S να είναι 2600 Wh kg^{-1} , 2800 Wh L^{-1} . Η μπαταρία λιθίου-θείου αποτελεί μία οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία συγκριτικά με την μπαταρία Li-ion, καθώς το θείο βρίσκεται σε αφθονία στον φλοιό της γης και ακόμα αποτελεί υποπροϊόν της πετροχημικής βιομηχανίας και δεν είναι τοξικό. Ανάμεσα στις διάφορες αλλότροπες μορφές του θείου, το οκτάθιο (S_8) είναι το πιο σταθερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο συνδυασμός του με την άνοδο λιθίου, που έχει θεωρητική ειδική χωρητικότητα 3860 mAh g^{-1} , μπορεί να δημιουργήσει μία μπαταρία με πρακτική ενεργειακή πυκνότητα $400\text{-}600 \text{ Wh kg}^{-1}$, τριπλάσια από αυτή της μπαταρίας ιόντων-λιθίου [185, 186].

Η μπαταρία Li-S στην τυπική της μορφή συνδυάζει άνοδο λιθίου, κάθοδο θείου/άνθρακα, υγρό οργανικό ηλεκτρολύτη και έναν διαχωριστή, όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 46**. Κατά την διάρκεια της αποφόρτισης η άνοδος οξειδώνεται σε ιόντα λιθίου (Li^+) και απελευθερώνονται ηλεκτρόνια. Τα ιόντα λιθίου (Li^+) μετακινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο και τα ηλεκτρόνια διέρχονται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα. Στην κάθοδο τα ιόντα Li^+ και τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το θείο σχηματίζοντας πολυσουλφίδια του λιθίου (Li_2S_x , $1 \leq x \leq 8$) ως τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης, με το θειούχο λίθιο (Li_2S) να είναι το τελικό προϊόν της αντίδρασης [185, 186].

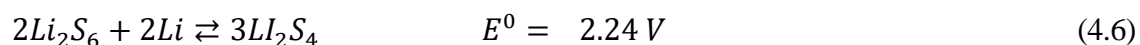
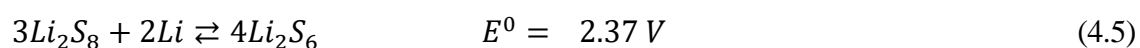
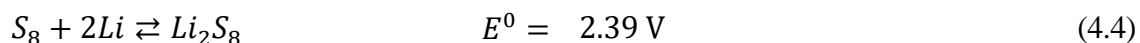


Σχήμα 46. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής μπαταρίας λιθίου-θείου [185].

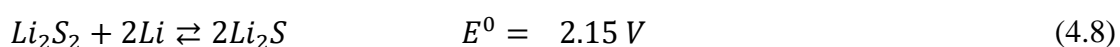
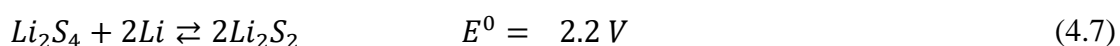
Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην μπαταρία λιθίου-θείου κατά την διάρκεια της αποφόρτισης είναι [187]:



Παρόλο που το τελικό προϊόν της αντίδρασης είναι το Li_2S , η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι ένας πολύπλοκος μηχανισμός που περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια σχηματισμού πολυσουλφιδίων ως ενδιάμεσα προϊόντα. Αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα διακρίνονται σε δύο ομάδες: i) τα υψηλής τάξης πολυσουλφίδια που είναι εκείνα με μήκος αλυσίδας από πέντε έως οκτώ άτομα θείου, ii) τα χαμηλής τάξης πολυσουλφίδια με μήκος αλυσίδας από τέσσερα άτομα θείου [187]. Κατά την αποφόρτιση το S_8 ανάγεται σε υψηλής τάξεως πολυσουλφίδια, τα οποία διαλύονται στον υγρό ηλεκτρολύτη [188]:



Στην συνέχεια τα υψηλής τάξεως πολυσουλφίδια ανάγονται σε χαμηλής τάξεως πολυσουλφίδια Li_2S_x ($1 < x < 4$), τα οποία είναι αδιάλυτα [188]:



Κατά την διάρκεια της φόρτισης οι αντίστροφες αντιδράσεις συμβαίνουν με το Li_2S να μετατρέπεται εκ νέου μέσω των πολυσουλφιδίων στο S_8 [188].

Η μπαταρία Li-S, αποτελεί ιδανική τεχνολογία για πρακτικές εφαρμογές λόγω της μεγάλης θεωρητικής πυκνότητας και θεωρητικής χωρητικότητας της. Πάραυτα, δεν είναι σε θέση να αντικαταστήσει την μπαταρία Li-ion, λόγω της αδυναμίας να επιτύχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής. Οι βασικές προκλήσεις που εντοπίζονται στην μπαταρία Li-S αναλύονται παρακάτω. Η μεγάλη ογκομετρική αλλαγή κατά την διάρκεια της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, λόγω της μεγάλης διαφοράς της πυκνότητας μεταξύ του S_8 και του Li_2S , που μπορεί να φτάσει το 80% οδηγεί σε κωνιοποίηση και καταστροφή της δομής της καθόδου, έχοντας ως επίπτωση την σημαντική απώλεια χωρητικότητας κατά την διάρκεια των κύκλων. Η χαμηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα του θείου και του Li_2S , εξαιτίας της μονωτικής φύσης τους, οδηγεί σε αργή κινητική της αντίδρασης. Η μη ιδανική συσσώρευση του προϊόντος αποφόρτισης στο υπόστρωμα της καθόδου, οδηγεί σε παθητικοποίηση της καθόδου, προτού αξιοποιηθεί πλήρως όλο το ενεργό υλικό. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που η κάθοδος θείου θα αξιοποιήσει μόνο το 60% της θεωρητικής χωρητικότητας της πριν φτάσει στην cut-off τάση [186, 189].

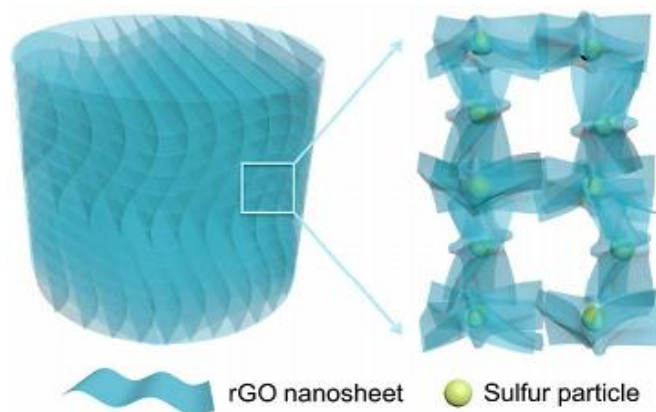
Επιπρόσθετα, ένα ακόμα πρόβλημα το οποίο εμφανίζεται σε αυτή την τεχνολογία είναι το λεγόμενο shuttle effect, κατά το οποίο τα υψηλής τάξης πολυσουλφίδια διαλύονται στον οργανικό ηλεκτρολύτη και μετακινούνται στην άνοδο όπου αντιδρούν με το λίθιο σχηματίζοντας χαμηλής τάξης πολυσουλφίδια. Ακολούθως, τα χαμηλής τάξης πολυσουλφίδια, που δημιουργήθηκαν στην άνοδο, μετακινούνται πάλι στην κάθοδο της μπαταρίας και εκεί ανάγονται σε υψηλής τάξης πολυσουλφίδια. Αυτή η μετακίνηση των πολυσουλφιδίων μεταξύ ανόδου και καθόδου έχει ως επίπτωση την απώλεια ενεργού υλικού, την αύξηση του φαινομένου της αυτοεκφόρτισης και τελικά την μείωση της απόδοσης και της ζωής της μπαταρίας. Τα προβλήματα της ανόδου λιθίου είναι η ανάπτυξη δένδριτών, ο σχηματισμός ανομοιόμορφου SEI και η διάβρωση της, λόγω της αντίδρασης της με τα πολυσουλφίδια, που οδηγούν σε περαιτέρω μείωση της ζωής της, της ενεργειακής απόδοσης της μπαταρίας και την κατανάλωση του ηλεκτρολύτη και του λιθίου [186, 189].

Όπως προηγήθηκε το θείο, έχοντας χαμηλή αγωγιμότητα απαιτεί τον συνδυασμό του με αγωγίμα υλικά όπως τα υλικά με βάση τον άνθρακα, που έχουν την δυνατότητα να ενσωματώσουν αποτελεσματικά το θείο στο εσωτερικό τους και να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά την ογκομετρική αλλαγή. Τα υλικά με βάση τον άνθρακα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι ο ενεργός άνθρακας (AC), το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTS), οι νανοϊνες άνθρακα (CNFs), και υλικά άνθρακα με κοίλη δομή. Πάραυτα, λόγω των χαμηλών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μη-πολικών ανθρακούχων υλικών και των πολικών πολυσουλφιδίων, τα υλικά με βάση τον άνθρακα μπορούν να προσφέρουν αδύναμο περιορισμό της διάχυσης των

πολυσουλφιδίων. Η ενίσχυση των ανθρακούχων υλικών με άτομα στοιχείων όπως άζωτο, φώσφορος είναι μία στρατηγική που ακολουθείται για την περιορισμό των πολυσουλφιδίων.

Μία δεύτερη προσέγγιση η οποία αναφέρεται στην βιβλιογραφία, είναι ο συνδυασμός ανθρακούχων υλικών με πολικά υλικά και η χρήση ηλεκτροκαταλυτών, ώστε μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων, να περιοριστεί αποτελεσματικότερα το shuttle effect αλλά και να επιταχυνθεί η κινητική της αντίδρασης. Υποψήφια υλικά καταλυτών είναι η πλατίνα (Pt), το κοβάλτιο (Co), ο χρυσός (Au), τα οξείδια των μετάλλων, τα σουλφίδια, τα καρβίδια των μετάλλων, τα μεταλλικά οργανικά πλαίσια (MOFs) και τα αγώγιμα πολυμερή [186, 189].

Οι Papandrea et al. [190] δημιούργησαν ένα σύνθετο free-standing ηλεκτρόδιο καθόδου, 3D μήτρα γραφενίου (3DG-S90) για την εισαγωγή σωματιδίων θείου (περιεκτικότητα θείου 90%) χωρίς την χρησιμοποίηση συνδετικού υλικού ή αγώγιμου υλικού δημιουργώντας έτσι μια υψηλής χωρητικότητας κάθοδο. Στο **Σχήμα 47**, απεικονίζεται η τρισδιάστατη διασυνδεδεμένη δομή του συνθέτου που δημιουργήθηκε από τους ερευνητές. Η κάθοδος 3DG-S90 έχει αυξημένη αγωγιμότητα λόγω του γραφενίου, επιτρέπει την αποδοτική μεταφορά ιόντων λόγω της 3D δομής και διαχειρίζεται εξαιρετικά την ογκομετρική αλλαγή, λόγω της ευκαμψίας και της πορώδους δομής που παρουσιάζει. Επιπρόσθετα, περιορίστηκε το shuttle effect λόγω της ενθυλάκωσης των πολυσουλφιδίων από την 3D δομή του γραφενίου. Η ειδική χωρητικότητα που επιτεύχθηκε για το 3DG-S90 ήταν 969 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 0.1 C και η απώλεια χωρητικότητας ήταν 0.052% ανά κύκλο κατά την διάρκεια των 500 κύκλων με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C.

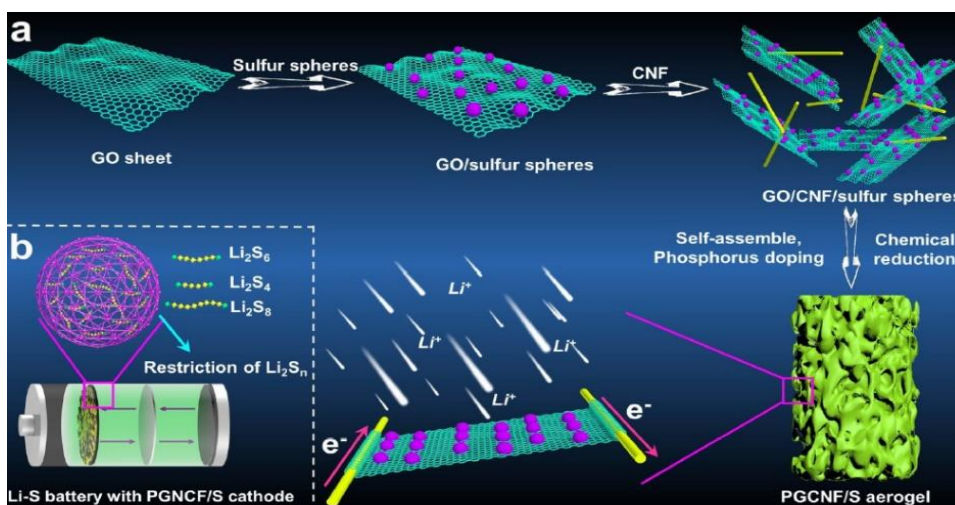


Σχήμα 47. Σχηματική απεικόνιση του freestanding 3D συνθέτου γραφενίου-θείου [190].

Οι Niu et al. [191] δημιούργησαν N-doped πορώδης σφαίρες άνθρακα (NPCSS) με μεγάλη ειδική επιφάνεια ($1978 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) οι οποίες ενσωμάτωσαν αποτελεσματικά το θείο στο εσωτερικό τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας αυξήθηκε η κινητική της αντίδρασης και περιορίστηκε το shuttle effect. Η κάθοδος NPCSS-S είχε αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 1002 mAh g^{-1} μετά από 200 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.3 C.

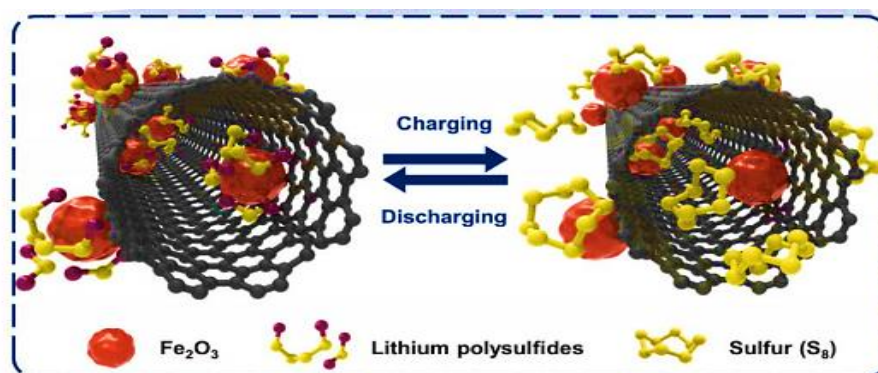
Οι Lee et al. [192] δημιούργησαν ένα free-standing φιλμ πολλαπλών στρωμάτων θείου-άνθρακα νανοσωλήνα (MLSC) ως εύκαμπτο ηλεκτρόδιο, χωρίς την χρησιμοποίηση συνδετικού υλικού και μεταλλικού συλλέκτη ρεύματος. Το ηλεκτρόδιο είχε αρχική ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 913 mAh g^{-1} με απόδοση φόρτισης 81% και ειδική χωρητικότητα 736 mAh g^{-1} μετά από 100 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.2 C. Σύμφωνα με τους ερευνητές το ηλεκτρόδιο ενεργοποιεί την γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων λόγω της καλής αγωγιμότητάς του και αποτελεσματικά καταστέλλει την διάλυση των πολυσουλφιδίων. Περαιτέρω το ηλεκτρόδιο είχε σταθερότητα και ευκαμψία κατά την διάρκεια των τεστ αναδίπλωσης και κάμψης κάνοντας το ικανό να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία εύκαμπτων μπαταριών.

Οι Tan et al. [193] εμπνευσμένοι από την αρχιτεκτονική «δίχτυ ψαρέματος», ανέπτυξαν ένα 3D σύνθετο αεροπήκτωμα γραφενίου/νανοϊνες άνθρακα/σφαίρα θείου (PGCNF/S) με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο (85%), στην οποία τα ενισχυμένα με φώσφορο φύλλα γραφενίου/νανοϊνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν ως το «δίχτυ ψαρέματος» και οι σφαίρες θείου τυλίχτηκαν από τα δίκτυα PGCNF, ως τα ενεργά κέντρα για την αποθήκευση των ιόντων λιθίου. Στο **Σχήμα 48 (a)** απεικονίζεται η δημιουργία του αεροπηκτώματος PGCNF/S και η μεγάλη ικανότητα που εμφάνισε για αποθήκευση ιόντων λιθίου και **(b)** ο περιορισμός των πολυσουλφιδίων στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Ο σκελετός από νανοϊνες άνθρακα (CNF) μειώνει αποτελεσματικά την τάση συσσωμάτωσης των φύλλων γραφενίου και μπορεί να ενισχύσει την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Η κάθοδος είχε ειδική χωρητικότητα 1360 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 0.1 C. Επιπλέον, μετά από 600 κύκλους η κάθοδος είχε ειδική χωρητικότητα 1018 mAh g^{-1} διατηρώντας το 83% της αρχικής ειδικής χωρητικότητας (1238 mAh g^{-1}) σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.5 C. Σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 5 C η κάθοδος είχε χωρητικότητα 490 mAh g^{-1} μετά από 600 κύκλους.



Σχήμα 48. a) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας δημιουργίας του αεροπηκτώματος PGCNF/S και η μεγάλη ικανότητα για αποθήκευση ιόντων λιθίου. b) Σχηματική απεικόνιση του περιορισμού των πολυσουλφιδίων στο εσωτερικό της δομής της καθόδου [193].

Οι Lee et al. [194] δημιούργησαν μία κάθοδο η οποία αποτελούνταν από $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ νανοσωματίδια τα οποία αγγιστρώθηκαν σε MWCNT (MCF). Η κάθοδος παρέχει πορώδη δίκτυα άνθρακα που διαχειρίζονται αποτελεσματικά την μεταβολή του όγκου και παρέχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ λειτουργούν ως τα ενεργά κέντρα για την απευθείας παγίδευση των πολυσουλφιδίων κατά την διάρκεια των κύκλων. Στο **Σχήμα 49**, απεικονίζεται η αλληλεπίδραση των σωματιδίων Fe_2O_3 με τα πολυσουλφίδια και το θείο, κατά την φόρτιση/αποφόρτιση της μπαταρίας. Η κάθοδος S@MCF-1 είχε σταθερή κυκλική απόδοση έπειτα από 500 κύκλους (545 mAh g^{-1} σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C) και rate capability 340 mAh g^{-1} με ρυθμό 7 C.

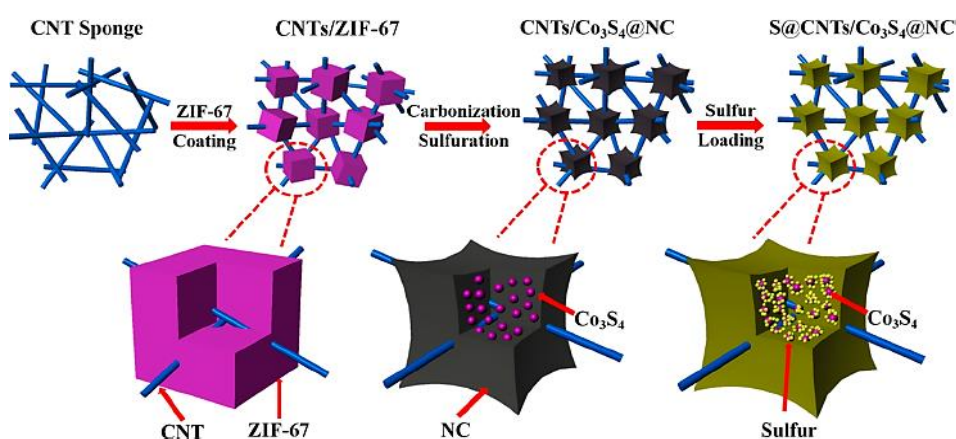


Σχήμα 49. Σχηματική απεικόνιση της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων του οξειδίου του σιδήρου με το θείο και τα πολυσουλφίδια κατά την φόρτιση/αποφόρτιση της μπαταρίας Li-S [194].

Οι Ni et al. [195] δημιούργησαν μία core-shell νανοδομή S@C@MnO₂ χρησιμοποιώντας μεσοπορώδης κοίλες σφαίρες άνθρακα (MCHS) ως το υπόστρωμα και στην συνέχεια in-situ ανάπτυξη του δ-MnO₂ στην επιφάνεια των MCHS. Το S@C@MnO₂ αποτελείται από το εσωτερικό στρώμα άνθρακα υψηλής αγωγιμότητας και το εξωτερικό πολικό κέλυφος MnO₂ το οποίο έχει ικανότητα χημικής προσρόφησης των πολυσουλφιδίων. Η ειδική χωρητικότητα που επιτεύχθηκε ήταν 1345 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 0.1 C και η απώλεια χωρητικότητας ήταν 0.052% ανά κύκλο κατά την διάρκεια των 1000 κύκλων με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 3 C. Το S@C@MnO₂ αύξησε την αγωγιμότητα και συγκράτησε αποτελεσματικά τα πολυσουλφίδια μέσω χημικών/φυσικών αλληλεπιδράσεων μειώνοντας το shuttle effect.

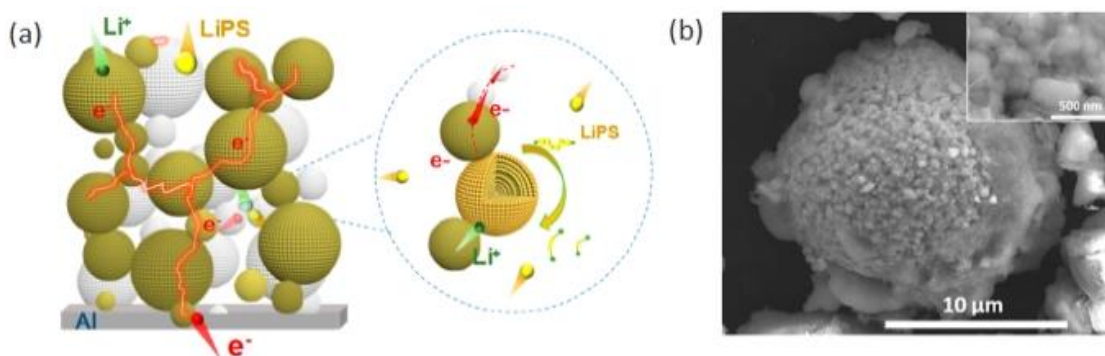
Οι Zhang et al. [196] συνέθεσαν μία καταλυτική κάθοδο S@CNTs/Co₃S₄@NC. Η δημιουργία του καταλυτικού αυτού ηλεκτροδίου περιγράφεται στο **Σχήμα 50**. Ένα χύδην σφουγγάρι που αποτελούνταν από 3D δίκτυα νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την επίστρωση του ZIF-67 (zeolitic imidazolate framework-67). Στην συνέχεια το υβριδικό CNTs/ZIF-67 υποβλήθηκε σε ανθρακοποίηση και θείωση, έχοντας ως αποτέλεσμα την in-situ παραγωγή των Co₃S₄ νανοσωματιδίων τα οποία ήταν ενσωματωμένα στον N-doped ανθρακούχο ναοκύβο, με την τελική δομή να είναι η CNTs/Co₃S₄@NC. Στο τελευταίο βήμα το θείο ενσωματώθηκε στους μικρό-μεσοπόρους του ανθρακοποιημένου ZIF-67, έχοντας ως

αποτέλεσμα την μέγιστη δυνατή επαφή των Co_3S_4 και το νανομεγέθους θείο. Το ηλεκτρόδιο $\text{S@CNTs/Co}_3\text{S}_4\text{@NC}$ παρουσιάζει μία τυπική ιεραρχική υβριδική δομή με το δίκτυο νανοσωλήνων να βελτιώνει την αγωγιμότητα αλλά και να παρέχει μία ανοιχτή δομή για την εισχώρηση του ηλεκτρολύτη στον κύριο όγκο του ηλεκτροδίου. Τα νανοσωματίδια Co_3S_4 και τα N-doped στρώματα άνθρακα ενεργοποιούν την χημική αλληλεπίδραση των πολυσουλφιδίων και περιορίζουν την διάλυση τους στον ηλεκτρολύτη και ακόμα, τα νανοσωματίδια Co_3S_4 καταλύουν την αντίδραση αυξάνοντας την κινητική της. Η ειδική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου ήταν 850 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 5 C και η διατήρηση χωρητικότητας ήταν 85% μετά από 1000 κύκλους. Ακόμα, με ρυθμό αποφόρτισης 10 C η αρχική ειδική χωρητικότητα ήταν 428 mAh g^{-1} και η διατήρηση χωρητικότητας μετά από 1000 κύκλους ήταν 84%.



Σχήμα 50. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας του καταλυτικού ηλεκτροδίου $\text{S@CNTs/Co}_3\text{S}_4\text{@NC}$ [196].

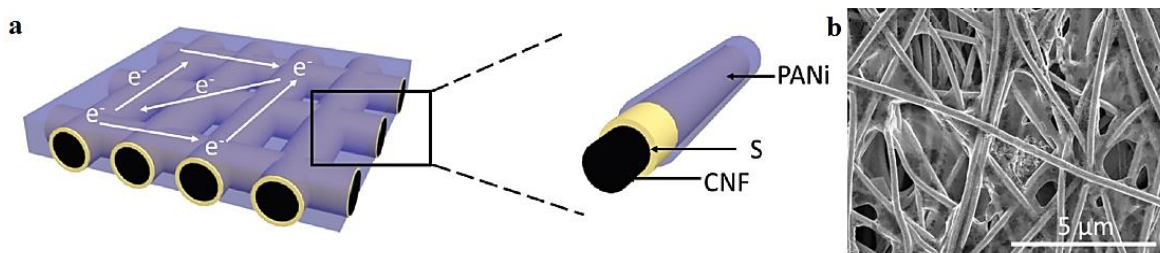
Οι Wang et al. [197] χρησιμοποίησαν σφαιρικά τριοδικά οξείδια μετάλλου ως κάθοδο χωρίς άνθρακα με στόχο την αύξηση της ογκομετρικής χωρητικότητας και την κυκλική σταθερότητα της καθόδου. Τα τριοδικά (ternary) οξείδια έχουν μία συνεργατική επίδραση στην προσρόφηση αλλά και στην ηλεκτροκαταλυτική μετατροπή των διαλυόμενων πολυσουλφιδίων. Επιπλέον, οι μικρόσφαιρες οξειδίων μπορούν να δημιουργήσουν ένα σταθερό αγωγίμο πλαίσιο με ανοιχτή και πορώδη δομή για την γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων αλλά και την μεγάλη επιφάνεια επαφής του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη. Το σύνθετο $\text{S/LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) απεικονίζεται στο **Σχήμα 51 (a)** όπου οι NCM811 μικρόσφαιρες στοιβάζονται στενά για την δημιουργία ενός σταθερού αγωγίμου πλαισίου για την γρήγορη μεταφορά των ηλεκτρονίων και τα ανοιχτά κανάλια ανάμεσα και μέσα στις μικρόσφαιρες παρέχουν την αποτελεσματική διάχυση του ηλεκτρολύτη και των διαλυτών πολυσουλφιδίων. Στο **Σχήμα 51 (b)** απεικονίζεται η SEM μικρογραφία του σύνθετου S/NCM811 . Το ηλεκτρόδιο είχε αρχική ειδική χωρητικότητα $1264.3 \text{ mAh g}^{-1}$, ογκομετρική ειδική χωρητικότητα $1601.9 \text{ mAh cm}^{-3}$ και για 500 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.1 C η απώλεια χωρητικότητας ήταν 0.057% ανά κύκλο.



Σχήμα 51. (a) Σχηματική απεικόνιση της δομής της καθόδου S/NCM811 και της λειτουργίας της. (b) SEM μικρογραφία του σύνθετου S/NCM811 [197].

Οι Bao et al. [198] δημιούργησαν τρισδιάστατα νανόφυλλα μεταλλικού καρβιδίου MXene/μειωμένο οξείδιο του γραφενίου ($Ti_3C_2T_x$)/rGO ως κάθοδο [199]. Η επιφάνεια των νανόφυλλων MXenes μπορεί αποτελεσματικά να δεσμεύσει τα πολυσουλφίδια αυξάνοντας έτσι την ζωή της μπαταρίας. Το νανόφυλλα rGO μπορούν να εμποδίσουν το στοίβαγμα των νανόφυλλων MXenes κάνοντας τα έτσι πιο ηλεκτροχημικώς ενεργά. Τα 3D νανόφυλλα $Ti_3C_2T_x$ /rGO έχουν αρκετές θέσεις για την ενσωμάτωση του θείου καθώς και για την αντιμετώπιση της μεταβολής του όγκου. Η αρχική ειδική χωρητικότητα ήταν $1144.2 \text{ mAh g}^{-1}$ με ρυθμό αποφόρτισης 0.5 C και 878.4 mAh g^{-1} μετά από 300 κύκλους.

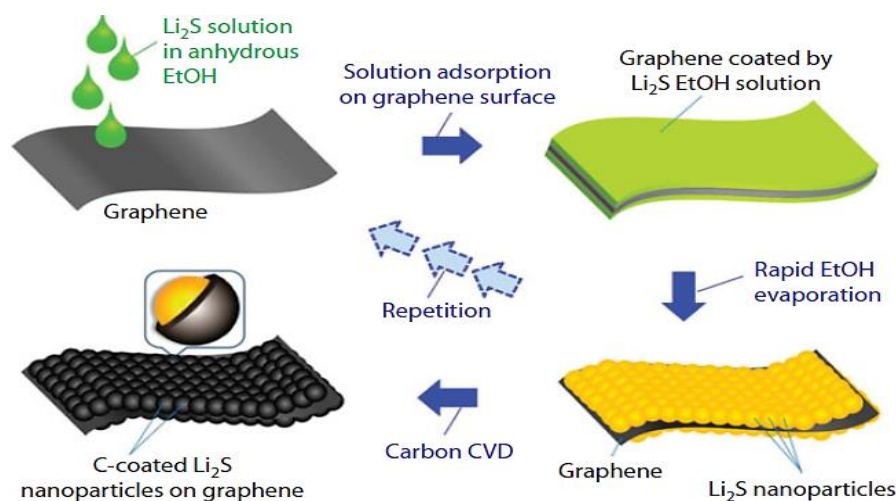
Οι Zhu et al. [200] δημιούργησαν ένα free-standing σύνθετο CNF/S/PANi που βασίζεται στον επί τόπου πολυμερισμό της αγώγιμης πολυανιλίνης (PANi) εντός του πλαισίου CNF/S. Στο **Σχήμα 52 (a)**, απεικονίζεται η διαμόρφωσή του ηλεκτροδίου CNF/S/PANi. Το 3D υπόστρωμα νανοϊνών άνθρακα με μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα λειτουργεί ως συλλέκτης ρεύματος. Το αγώγιμο δίκτυο PANi λειτουργεί ως γέφυρα για την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του μη αγώγιμου θείου και των αγώγιμων νανοϊνών άνθρακα και ακόμα, παρέχει ισχυρή προσρόφηση των πολυσουλφιδίων. Επιπλέον, η 3D δομή του ηλεκτροδίου μπορεί να διαχειρίζεται αποτελεσματικά την μεταβολή του όγκου. Στο **Σχήμα 52 (b)**, απεικονίζεται η SEM μικρογραφία του CNF/S/PANi. Το ηλεκτρόδιο CNF/S/PANi είχε ειδική χωρητικότητα 953 και 552 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 0.2 και 1 C, αντίστοιχα, για 300 κύκλους με απώλεια χωρητικότητας 0.08% ανά κύκλο.



Σχήμα 52. a) Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης του ηλεκτροδίου CNF/S/PANi b) SEM μικρογραφία του CNF/S/PANi [200].

Η μεγάλη αλλαγή όγκου κατά την μετατροπή του S στο τελικό προϊόν της αντίδρασης Li_2S έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή της καθόδου κατά την φόρτιση/αποφόρτιση. Η χρησιμοποίηση του Li_2S , με θεωρητική ειδική χωρητικότητα 1166 mAh g^{-1} , ως κάθοδο για τις μπαταρίες Li-S έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία ως μία λύση για την πρακτική εφαρμογή των μπαταριών λιθίου-θείου. Κατά την φόρτιση το Li_2S έχει την τάση να συρρικνώνεται έχοντας ως αποτέλεσμα να δημιουργεί πολλά κενά που μπορούν να ενσωματώσουν το θείο [186].

Οι Wu et al. [201] δημιούργησαν ένα νανοσύνθετο γραφενίου/ $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ ως κάθοδο για την μπαταρία Li-S. Στο **Σχήμα 53** απεικονίζεται η διαδικασία δημιουργίας του νανοσύνθετου γραφενίου/ $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$. Η δημιουργία της καθόδου έγινε στάζοντας διάλυμα Li_2S /άνυδρης αιθανόλης στην σκόνη γραφενίου, σχηματίστηκε έτσι ένα ομοιόμορφο στρώμα στην επιφάνεια του rGO. Κατά την διάρκεια της ταχείας εξάτμισης της EtOH, τα νανοσωματίδια Li_2S ετερογενώς πυρηνοποιούνται (μετασχηματισμός φάσης μεταξύ στερεού σε επαφή με ένα διάλυμα). Το τελικό βήμα αποτελείται από την επίστρωση ενός προστατευτικού στρώματος άνθρακα μέσω της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα των υποστρωμάτων γραφενίου και των κελυφών άνθρακα βελτίωσε την ηλεκτρική αγωγιμότητα του συνθέτου. Η ειδική χωρητικότητα ήταν 1015 mAh g^{-1} με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.5 C μετά από 200 κύκλους και διατήρησε την χωρητικότητα της (97%) έπειτα από 700 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.5 C, με σχεδόν μηδενική αλλαγή του όγκου κατά την φόρτιση/αποφόρτιση.



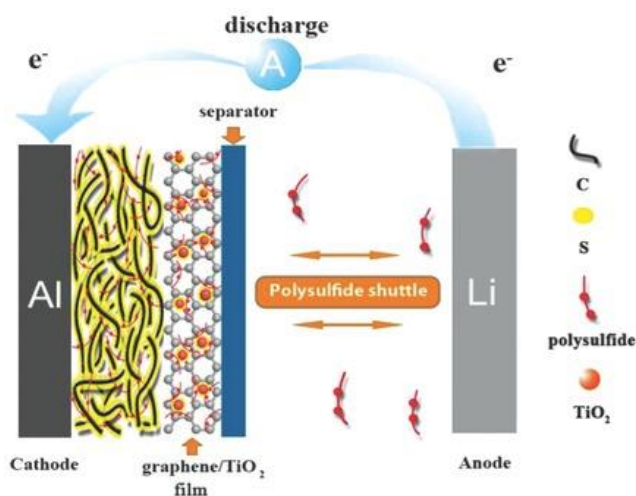
Σχήμα 53. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας της σύνθετης καθόδου γραφενίου/ Li_2S /άνθρακα [201].

Όπως προαναφέρθηκε και στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου, η αντιμετώπιση των προβλημάτων της ανόδου λιθίου μπορεί να γίνει με την δημιουργία τεχνητού προστατευτικού φιλμ στην επιφάνεια της και με την δημιουργία in-situ προστατευτικού φιλμ στην επιφάνεια της με την προσθήκη πρόσθετων στον ηλεκτρολύτη. Η προσθήκη νιτρικού λιθίου (LiNO_3) [202] και πεντασουλφίδιο του φωσφόρου (P_2S_5) [203] σε οργανικό ηλεκτρολύτη έχει αναφερθεί ότι

δημιουργεί προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια της ανόδου. Ακόμα, η προσθήκη ενός ενδιάμεσου στρώματος (interlayer) μεταξύ της καθόδου και του διαχωριστή συμβάλει στον περιορισμό του shuttle effect. Συνήθως το interlayer κατασκευάζεται από ανθρακούχα υλικά όπως γραφίτης, γραφένιο και ίνες άνθρακα [186].

Οι Ma et al. [204] δημιούργησαν ένα προστατευτικό φιλμ στην επιφάνεια της ανόδου με in-situ αντίδραση αερίου αζώτου με το λίθιο σε θερμοκρασία δωματίου. Το νιτρίδιο του λιθίου (Li_3N) έχει μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, εμποδίζει τις παρασιτικές αντιδράσεις του λιθίου με τον ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας ένα σταθερό SEI και η επαφή μεταξύ της ανόδου και των πολυσουλφιδίων αποτράπηκε εμποδίζοντας έτσι την διαβρωτική αντίδραση. Επιπλέον, παρατηρήθηκε η ομοιόμορφη εναπόθεση του λιθίου στην επιφάνεια της ανόδου αποτρέποντας την ανάπτυξη δενδριτών. Η μπαταρία που δημιουργήθηκε, χρησιμοποιώντας συνθέτη κάθοδο θείου/άνθρακα, είχε ειδική χωρητικότητα 956.6 mAh g^{-1} με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.2 C με διατήρηση χωρητικότητας 79.7% μετά από 200 κύκλους. Ακόμα, η ειδική χωρητικότητα ήταν 773 mAh g^{-1} μετά από 500 κύκλους με μέση απόδοση φόρτισης 92.3% και απώλεια χωρητικότητας 0.0578% ανά κύκλο με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.5 C .

Οι Xiao et al. [205] ανέπτυξαν ένα interlayer, επικαλύπτοντας την επιφάνεια της καθόδου η οποία αποτελούνταν από πορώδεις νανοσωλήνες άνθρακα (PCNTs), με φιλμ γραφενίου/ TiO_2 όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 54**. Το φιλμ γραφενίου/ TiO_2 χημικά παγίδεψε τα πολυσουλφίδια εμποδίζοντας τα να διαλυθούν στον ηλεκτρολύτη περιορίζοντας το shuttle effect. Η κάθοδος είχε ειδική χωρητικότητα 1040 mAh g^{-1} για περισσότερους από 300 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.5 C . Η απώλεια χωρητικότητας ήταν 0.01% και 0.018% ανά κύκλο, στους ρυθμούς φόρτισης/αποφόρτισης 2 C και 3 C , αντίστοιχα, για περισσότερους από 1000 κύκλους λειτουργίας.



Σχήμα 54. Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης της μπαταρίας Li-S με το φιλμ γραφενίου/ TiO_2 [205].

Ο διαχωριστής που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες λιθίου-θείου εκτός από τον ρόλο που έχει να εμποδίζει την άνοδο και την κάθοδο να έρθουν σε επαφή, θα πρέπει ταυτόχρονα να εμποδίζει και την διάχυση των πολυσουλφιδίων. Συνήθως οι διαχωριστές που χρησιμοποιούνται είναι κατασκευασμένοι από πολυπροπυλένιο (PP), πολυολεφίνη και πολυαιθυλένιο (PE). Η τροποποίηση του διαχωριστή ή η εύρεση νέων διαχωριστών που να μπορούν αποτελεσματικά να προσροφούν με φυσικό ή χημικό τρόπο τα πολυσουλφίδια έχουν αναφερθεί ως στρατηγικές που ακολουθούνται για τον περιορισμό της διάχυσης των πολυσουλφιδίων. Επιπλέον, η επίστρωση των διαχωριστών με ανθρακούχα υλικά αναφέρεται ότι μπορεί αποτελεσματικά να εμποδίσει την διάχυση των πολυσουλφιδίων προς την άνοδο. Υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση του διαχωριστή είναι MWCNTs, οξειδίο του γραφενίου και νανοϊνες άνθρακα (CNFs) [186].

Οι Balach et al. [206] τροποποίησαν την επιφάνεια ενός διαχωριστή πολυπροπυλενίου (Celgard διαχωριστή), επικαλύπτοντας τον με μεσοπορώδη άνθρακα (mesoC) ο οποίος έχει μεγάλο όγκο πόρων, με αποτέλεσμα τον τοπικό περιορισμό των πολυσουλφιδίων διατηρώντας τα στην πλευρά της καθόδου. Η αρχική ειδική χωρητικότητα ήταν 1378 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 0.2 C και η αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα ήταν 723 mAh g^{-1} με απώλεια χωρητικότητας 0.081% ανά κύκλο, για 500 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.5 C .

Οι Zhang et al. [207] σχεδίασαν και δημιούργησαν έναν πολυλειτουργικό διαχωριστή τροποποιημένο με οξειδίου του κοβαλτίου βαναδίου $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (CVO). Λόγω των ισχυρών χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ενεργών κέντρων του βαναδίου και των πολυσουλφιδίων, περιορίστηκε η διάχυση τους προς την άνοδο. Επιπρόσθετα, τα ενεργά κέντρα το κοβαλτίου επιτάχυναν την μετατροπή των κινητοποιημένων πολυσουλφιδίων βελτιώνοντας την αντιστρεψιμότητα της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης και την κυκλική σταθερότητα της μπαταρίας. Η μπαταρία που δημιουργήθηκε είχε αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα $1585.5 \text{ mAh g}^{-1}$ με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.1 C και μετά από 3000 κύκλους η απώλεια χωρητικότητας ήταν 0.012% ανά κύκλο.

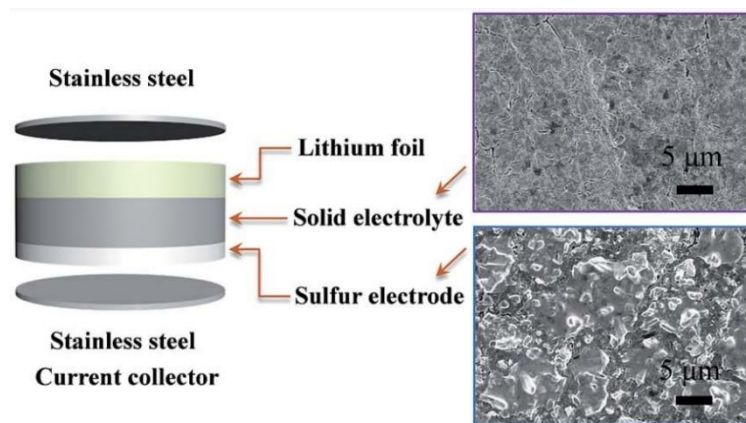
Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες λιθίου-θείου βασίζονται σε άλατα λιθίου όπως LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) και LiPF_6 , διαλυμένα σε οργανικούς διαλύτες όπως DME (dimethoxyethane), DOL (dioxolane), TEGDME (tetraethylene glycol dimethyl ether), DMSO (dimethyl sulfoxide) και THF (tetrahydrofuran). Ανάμεσα σε αυτούς τους διαλύτες το μίγμα DOL/DME είναι η πιο δημοφιλής επιλογή. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες όμως επιταχύνουν την διάλυση των πολυσουλφιδίων και ακόμα δημιουργούν προβλήματα στην μεταλλική άνοδο. Η προσθήκη προσθέτων στον ηλεκτρολύτη όπως FEC, βρωμιούχο λίθιο (LiBr) για την δημιουργία CEI, SEI έχει εφαρμοστεί για την βελτίωση της κυκλικής σταθερότητας. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες, ανόργανοι και πολυμερικοί, αναμένεται να αποτρέψουν πλήρως την

διάλυση των πολυσουλφιδίων που συμβαίνει στους υγρούς οργανικούς ηλεκτρολύτες και έτσι έχουν και αυτοί ερευνηθεί [186].

Οι Han et al. [208] δημιούργησαν ένα πολυμερικό ηλεκτρολύτη γέλης. Το υλικό Mg-MOF-74 επιλέχτηκε από τους ερευνητές για την τροποποίηση του PVDF (φθοριούχο πολυβινυλιδένιο) πολυμερικού ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης που προέκυψε μπορούσε να ακινητοποιήσει τα ιόντα πολυσουλφιδίων αλλά και να εγκλωβίσει τα ανιόντα TFSI⁻ λόγω των άπειρων πόρων του σκελετού του MOF (μέγεθος πόρων 10.2 Å), έχοντας ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη ροή των ιόντων λιθίου αλλά και την ομοιογενή επιμετάλλωση του λιθίου. Η άνοδος της μπαταρίας με MOF-PVDF gel πολυμερικό ηλεκτρολύτη είχε ομοιόμορφο και σταθερό SEI αλλά και η μπαταρία που δημιουργήθηκε με ανθρακούχα κάθοδο εμφάνισε σταθερή κυκλική ζωτικότητα και υψηλό rate capability. Η μπαταρία είχε αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 981.1 mAh g⁻¹ με ρυθμό 0.1 C μετά από 200 κύκλους με απώλεια χωρητικότητας 0.14% ανά κύκλο. Η ειδική χωρητικότητα ήταν 778.4 mAh g⁻¹ με ρυθμό 1 C μετά από 250 κύκλους, με απώλεια χωρητικότητας 0.09% ανά κύκλο

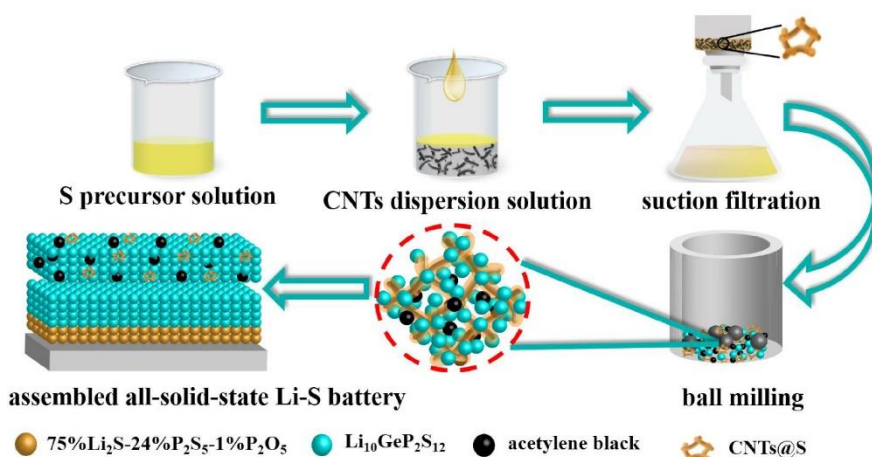
Οι Li et al. [209] δημιούργησαν μία συνθέτη ανόργανη πολυμερική μεμβράνη PEO-1% Li₁₀SnP₂S₁₂ (LSPS) για την δημιουργία μπαταριών Li-S στερεάς κατάστασης. Το Li₁₀SnP₂S₁₂ ως πληρωτικό υλικό ενσωματώθηκε στο πλαίσιο PEO έχοντας ως αποτέλεσμα την βελτίωση της ιοντικής αγωγιμότητας, της μηχανικής αντοχής και της σταθερότητας της διεπιφάνειας. Η μπαταρία που δημιουργήθηκε είχε ειδική αντιστρέψιμη χωρητικότητα 562 mAh g⁻¹ με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.2 C και ειδική χωρητικότητα 518 mAh g⁻¹ μετά από 150 κύκλους στους 60°C.

Οι Xu et al. [210] πρότειναν ένα στερεό ηλεκτρολύτη Li₇P_{2.9}Mn_{0.1}S_{10.7}I_{0.3} ο οποίος είχε υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου (5.6 mS cm⁻¹) και μεγάλη σταθερότητα σε ένα εύρος τάσεων που έφτανε τα 5V vs Li/Li⁺. Η κάθοδος προετοιμάστηκε με μίξη σκόνης θείου, σκόνης αιθάλης και του στερεού ηλεκτρολύτη. Στο **Σχήμα 55** απεικονίζεται η δομή της μπαταρίας που δημιουργήθηκε η οποία αποτελούνταν από τον στερεό ηλεκτρολύτη μεταξύ δύο συλλεκτών ρεύματος από ανοξείδωτο ατσάλι και foil λιθίου και οι SEM μικρογραφίες του στερεού ηλεκτρολύτη και της καθόδου. Η ειδική χωρητικότητα ήταν 800 mAh g⁻¹ μετά 60 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.05 C με απόδοση φόρτισης 95%.



Σχήμα 55. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μπαταρίας Li-S στερεάς κατάστασης και των SEM μικρογραφιών του στερεού ηλεκτρολύτη και της συνθέτης καθόδου [210].

Οι Zhang et al. [211] δημιούργησαν ένα σύνθετο υλικό CNTs@S-44% ως κάθοδο για τις μπαταρίες λιθίου-θείου στερεάς κατάστασης. Στο **Σχήμα 56**, απεικονίζεται η διαδικασία δημιουργίας της καθόδου καθώς και η μπαταρία που δημιουργήθηκε. Αρχικά νανομεγέθους θείο εναποτέθηκε στους νανοσωλήνες άνθρακα. Στην συνέχεια η κάθοδος CNTs@S-44% αναμείχθηκε με $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ και μαύρο αιθίνιο έχοντας ως αποτέλεσμα την δημιουργία μία ομοιογενούς σύνθετης καθόδου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αύξησαν την αγωγιμότητα και περιόρισαν την αύξηση του όγκου του θείου λόγω της εύκαμπτης φύσης τους. Στο ημιστοιχείο της ανόδου οι ερευνητές τοποθέτησαν ένα ηλεκτρολυτικό στρώμα από 75% Li_2S -24% P_2S_5 -1% P_2O_5 για να αποφύγουν την αντίδραση μεταξύ της ανόδου και του $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Η αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης που επιτεύχθηκε ήταν $1193.3 \text{ mAh g}^{-1}$ με ρυθμό αποφόρτισης 0.1 C. Επιπλέον, με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C η μπαταρία είχε ειδική χωρητικότητα 660.3 mAh g^{-1} μετά από 400 κύκλους με απόδοση φόρτισης 100%.



Σχήμα 56. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας της καθόδου και της μπαταρίας στερεάς κατάστασης λιθίου-θείου που δημιουργήθηκε [211].

Η μπαταρία λιθίου-θείου έχει μεγάλη προοπτική ως μία μπαταρία νέας γενιάς. Η εταιρεία OXIS έχει πραγματοποιήσει προσπάθειες για την εμπορευματοποίηση της μπαταρίας Li-S,

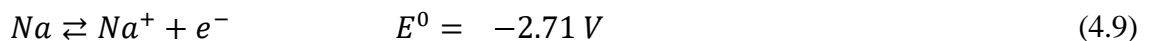
υποστηρίζοντας ότι έχει αναπτύξει μία συστοιχία μπαταριών Li-S των 11 kWh, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτόνομα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Μία δεύτερη εταιρεία η Sion Power Corporation ανέπτυξε μία μπαταρία λιθίου-θείου η οποία χρησιμοποιήθηκε σε UAV το οποίο δοκιμάστηκε σε ύψος 70000 ποδιών και πέταξε για 14 μέρες χωρίς την προσγείωση του για επαναφόρτιση. Ο σχεδιασμός πλαισίων-μητρών για την αύξηση της περιεκτικότητας σε θείο που ταυτόχρονα θα μπορούν να αλληλοεπιδρούν με φυσικό ή χημικό τρόπο με τα πολυσουλφίδια, για τον περιορισμό της διάχυσης τους, αλλά και να εμφανίζουν καλή καταλυτική δραστηριότητα, για την επιτάχυνση της αντίδρασης, είναι ένα μεγάλο τμήμα των ερευνών που γίνονται. Με τις προσπάθειες των τελευταίων ετών, τόσο της ερευνητικής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας, είναι πολύ πιθανή η μαζική εμπορευματοποίηση της μπαταρίας λιθίου-θείου [186].

4.2 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νατρίου-θείου θερμοκρασίας δωματίου

Η πρώτη αναφορά για την μπαταρία νατρίου-θείου θερμοκρασίας δωματίου (room temperature sodium-sulfur, Rt Na-S) έγινε το 2006 από τους Park et al. [212] και πλέον αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας νέας γενιάς, λόγω της μεγάλης θεωρητικής ενεργειακής πυκνότητας της 1274 Wh kg^{-1} , 1545 Wh L^{-1} , του χαμηλού της κόστους και της μη τοξικότητας του νατρίου και του θείου που είναι επίσης σε αφθονία [213]. Στην τυπική της μορφή η μπαταρία Na-S αποτελείται από ανόδου νατρίου, σύνθετη κάθοδο θείου/άνθρακα, έναν διαχωριστή και υγρό ηλεκτρολύτη, όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 57** [214].

Κατά την διάρκεια της αποφόρτισης, η άνοδος οξειδώνεται σε ιόντα νατρίου (Na^+) και απελευθερώνονται ηλεκτρόνια. Τα ιόντα νατρίου (Na^+) κατευθύνονται προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια διέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα. Στην κάθοδο το θείο ανάγεται, δεχόμενο τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα νατρίου (Na^+) και το τελικό προϊόν της αντίδρασης είναι το σουλφίδιο του νατρίου (Na_2S) με θεωρητική ειδική χωρητικότητα 1675 mAh g^{-1} . Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην μπαταρία είναι [213, 215]:

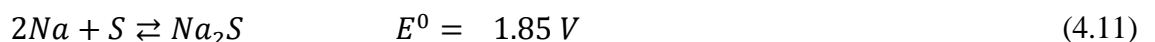
Άνοδος:

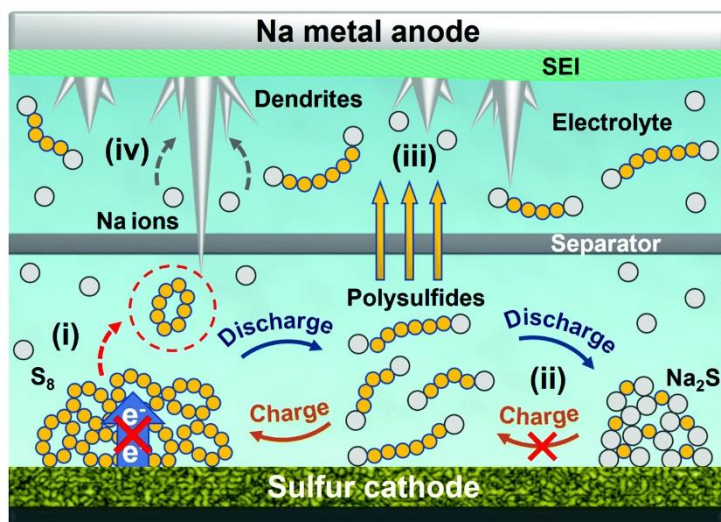


Κάθοδος:



Ολική αντίδραση:





Σχήμα 57. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής μπαταρίας νατρίου-θείου θερμοκρασίας δωματίου και των προβλημάτων που αντιμετωπίζει [214].

Κατά την διάρκεια της φόρτισης οι αντίστροφες αντιδράσεις πραγματοποιούνται. Όπως και στην μπαταρία λιθίου-θείου, η αναγωγή του θείου περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια σχηματισμού υψηλής τάξης πολυσουλφιδίων (Na_2S_x , $4 \leq x \leq 8$) τα οποία είναι διαλυτά στον υγρό ηλεκτρολύτη και χαμηλής τάξης πολυσουλφιδίων (Na_2S_x , $1 \leq x \leq 4$) τα οποία είναι αδιάλυτα στον ηλεκτρολύτη. [213].

Παρά τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η μπαταρία νατρίου-θείου ως τεχνολογία νέας γενιάς, είναι αρκετά τα προβλήματα που αντιμετωπίζει, τα οποία ταυτίζονται με τις προκλήσεις της μπαταρίας Li-S. Στο **Σχήμα 57**, απεικονίζεται μία εποπτική εικόνα των προβλημάτων που αντιμετωπίζει η μπαταρία Na-S. Αυτά τα προβλήματα περιλαμβάνουν: **i)** Την χαμηλή αγωγιμότητα του θείου και του προϊόντος αποφόρτισης που έχει ως αποτέλεσμα την χαμηλή αξιοποίηση του θείου και την αργή κινητική της ηλεκτροχημικής αντίδρασης και ακόμα την μεγάλη ογκομετρική αλλαγή κατά την διάρκεια των κύκλων που μπορεί να φτάσει το 170%, πολύ παραπάνω από την αύξηση του όγκου που συμβαίνει στις μπαταρίες Li-S και προκαλεί την κονιοποίηση της καθόδου και τη σταδιακή απώλεια ενεργού υλικού. **ii)** Η αργή κινητική της αντίδρασης μετατροπής των πολυσουλφιδίων από υψηλής τάξης πολυσουλφίδια σε χαμηλής τάξης και αντίστροφα, οδηγεί σε χαμηλή ενεργειακή απόδοση. Επιπλέον, το μη αγωγίμο Na_2S εναποτίθεται ανομοιόμορφα στην αγωγίμη μήτρα λόγω της μεγάλης ογκομετρικής αλλαγής και κατά την διάρκεια της φόρτισης η οξείδωση του είναι δύσκολη. **iii)** Ένα τρίτο πρόβλημα είναι το shuttle effect λόγω της υψηλής διαλυτότητας των πολυσουλφιδίων στους οργανικούς ηλεκτρολύτες. **iv)** Στην άνοδο, η ογκομετρική αλλαγή που οδηγεί στην καταστροφή του SEI, η κατανάλωση του ηλεκτρολύτη και του νατρίου στην μεταξύ τους αντίδραση, η διάβρωση της ανόδου ως απόρροια του shuttle effect και η ανάπτυξη δενδριτών στην επιφάνεια της ανόδου είναι επίσης χαρακτηριστικά προβλήματα της ανόδου νατρίου [213, 214].

Οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί για την αντιμετώπιση των προκλήσεων των μπαταριών Li-S έχουν βοηθήσει και στην αρχική αντιμετώπιση των προβλημάτων που υπάρχουν στις μπαταρίες Na-S. Οι έρευνες επικεντρώνονται στην βελτίωση της δομής της καθόδου, στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης στην κάθοδο, την προστασία της μεταλλικής ανόδου και την διαμόρφωση του διαχωριστή [215]. Η επίτευξη της αύξησης της αγωγιμότητας της καθόδου μπορεί να γίνει με την χρησιμοποίηση ανθρακούχων υλικών, τα οποία μέσω φυσικών αλληλεπιδράσεων μπορούν να περιορίσουν την διάχυση των πολυσουλφιδίων, περιορίζοντας έτσι το shuttle effect, αλλά και να αντιμετωπίσουν την αύξηση του όγκου που συμβαίνει στην κάθοδο κατά την φόρτιση/αποφόρτιση, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους [216]. Πάραυτα, όπως προαναφέρθηκε η χαμηλή αλληλεπίδραση των ανθρακούχων υλικών με τα πολυσουλφίδια απαιτεί την ενίσχυση (doping) τους με άτομα όπως το άζωτο, για τον καλύτερο περιορισμό του shuttle effect [213]. Η χρήση ηλεκτροκαταλυτών και πολικών υλικών όπως οξειδία μετάλλων, σουλφίδια μετάλλων και νιτρίδια μετάλλων σε συνδυασμό με τα ανθρακούχα υλικά είναι μία αποτελεσματικότερη στρατηγική για τον περιορισμό του shuttle effect και την επιτάχυνση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης [213]. Ο ομοιοπολικός δεσμός των μορίων θείου σε πολυμερικούς σκελετούς είναι μία ακόμα προσέγγιση για τη βελτίωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης καθώς δημιουργούνται στιβαρές κάθοδοι και περιορίζεται το shuttle effect. Ακόμα, άλλες στρατηγικές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι η χρησιμοποίηση καθόδου υγρής φάσης πολυσουλφιδίων και η χρησιμοποίηση του Na₂S ως αρχική κάθοδο [213]. Οι στρατηγικές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για την αντιμετώπιση των προβλημάτων της ανόδου είναι η δημιουργία τεχνητού προστατευτικού φιλμ στην επιφάνεια της, η προσθήκη πρόσθετων στον ηλεκτρολύτη και η δημιουργία ικρίωματος για την υποδοχή του νατρίου [216].

Οι Wang et al. [217] δημιούργησαν διασυνδεδεμένες μεσοπορώδεις κοίλες νανόσφαιρες άνθρακα (iMCHS) ως μήτρα για την ενσωμάτωση του θείου. Το μεγάλο εσωτερικό κοίλο νανοκενό των νανόσφαιρων μπορεί να συσσωρεύσει μεγάλες ποσότητες θείου και επίσης να αντιμετωπίσει την μεγάλη αύξηση όγκου. Επιπλέον, το εξωτερικό νανοκέλυφος μπορεί να περιορίσει μέσα από φυσικές αλληλεπιδράσεις τα πολυσουλφίδια μειώνοντας το shuttle effect. Η κάθοδος είχε ειδική χωρητικότητα 292 mAh g⁻¹ και 340 mAh g⁻¹ για 200 κύκλους και 100 κύκλους, αντίστοιχα, σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g⁻¹ και rate capability 390 και 127 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 0.1 και 5 A g⁻¹, αντίστοιχα.

Οι Zhang et al. [218] δημιούργησαν μία κάθοδο που αποτελούνταν από ατομικό κοβάλτιο σε κοίλες σφαίρες άνθρακα (Co_n-HC). Οι κοίλες σφαίρες άνθρακα λειτούργησαν ως αποτελεσματικές μήτρες για την ενσωμάτωση του θείου αλλά και την αγκίστρωση των ατόμων κοβαλτίου. Η παρουσία του κοβαλτίου ενίσχυσε την αγωγιμότητα του θείου,

περιόρισε τα πολυσουλφίδια ακινητοποιώντας τα και ενίσχυσε την κινητική της αντίδρασης. Το σύνθετο S@Co_n-HC είχε αξιοσημείωτη ειδική χωρητικότητα 507 mAh g⁻¹ μετά από 600 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g⁻¹. Το rate capability ήταν 220.3 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 5 A g⁻¹.

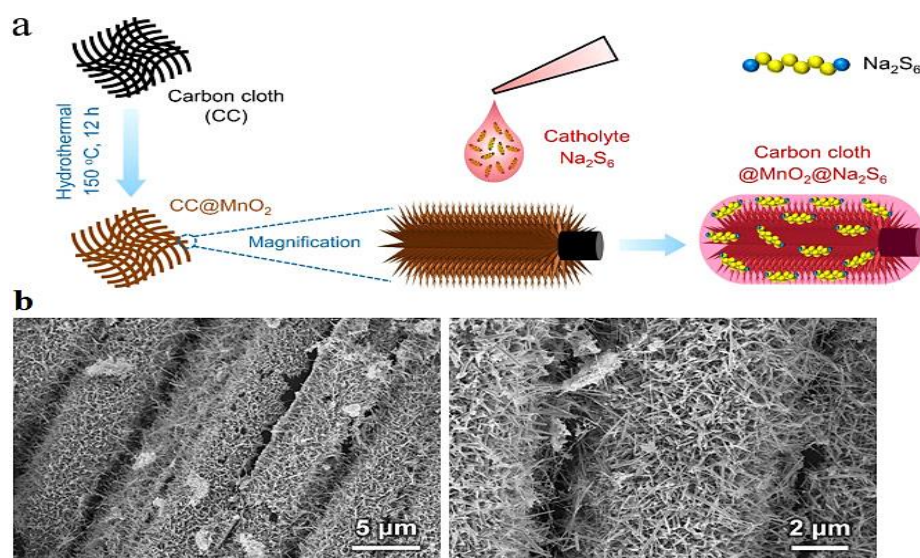
Οι Yan et al. [219] δημιούργησαν μία πολυλειτουργική κάθοδο, με νανοκρύσταλλους δισουλφιδίου του νικελίου (NiS₂) εμφυτευμένους σε N-doped πορώδης νανοσωλήνες άνθρακα (NiS₂@NPCTs). Οι νανοκρύσταλλοι NiS₂ επιτάχυναν την αντίδραση μετατροπής των πολυσουλφιδίων στο τελικό προϊόν, δημιούργησαν πολικούς δεσμούς με τα πολυσουλφίδια μειώνοντας έτσι το shuttle effect και οι νανοσωλήνες άνθρακα αύξησαν την αγωγιμότητα, αντιμετώπισαν την αύξηση του όγκου και ενσωμάτωσαν αποτελεσματικά το θείο στο εσωτερικό τους. Η κάθοδος είχε αρχική ειδική χωρητικότητα 960 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 1 A g⁻¹ και ειδική χωρητικότητα 401 mAh g⁻¹ μετά από 750 κύκλους. Ακόμα, το NiS₂@NPCTs/S είχε ειδική χωρητικότητα 327 και 208 mAh g⁻¹ για 1800 και 3500 κύκλους, σε πυκνότητα ρεύματος 2 και 5 A g⁻¹, αντίστοιχα.

Οι Yan et al. [220] δημιούργησαν μία κάθοδο που αποτελούνταν από nanograins δισουλφιδίου του σιδήρου (FeS₂) τα οποία αναπτύχθηκαν in-situ σε N-doped ιεραρχικές ανθρακούχες μικρόσφαιρες (FeS₂@NCMS). Μετά την ενθυλάκωση του θείου, το σύνθετο FeS₂@NCMS/S είχε αυξημένη ικανότητα ακινητοποίησης και μετατροπής των πολυσουλφιδίων. Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει αυτή η κάθοδος είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, ο μεγάλος όγκος πόρων που μπορούν να ενσωματώσουν μεγάλη περιεκτικότητα θείου και να υποστηρίξουν άφθονα N-doped ενεργά κέντρα. Ακόμα, οι ιεραρχικές μικρόσφαιρες αποτελούνται από πολλά νανοκενά που μπορούν να περιορίσουν την διάλυση των πολυσουλφιδίων παγιδεύοντας τα μέσα σε αυτά και ο FeS₂ ηλεκτροκαταλύτης δημιουργεί ισχυρούς χημικούς δεσμούς με τα πολυσουλφίδια περιορίζοντας έτσι το shuttle effect και επιταχύνοντας την κινητική της αντίδρασης. Η κάθοδος με περιεκτικότητα θείου 65 wt% είχε αρχική ειδική χωρητικότητα 624 mAh g⁻¹, αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 524 mAh g⁻¹ για περισσότερους από 300 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 0.1 A g⁻¹ και ειδική χωρητικότητα 395 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 1 A g⁻¹ για 850 κύκλους.

Οι Kim et al. [221] δημιούργησαν μία εύκαμπτη κάθοδο χωρίς συνδετικό και συλλέκτη ρεύματος που αποτελούνταν από θειωμένες νανοϊνες πολυακρυλονιτρίλιου (SPAN). Η αρχική ειδική χωρητικότητα ήταν 604 mAh g⁻¹ με ρυθμό αποφόρτισης 0.01 C. Με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.1 C η αρχική ειδική χωρητικότητα ήταν 342 mAh g⁻¹ και η ειδική χωρητικότητα μετά από 200 κύκλους ήταν 266 mAh g⁻¹.

Οι Kumar et al. [222] ανέφεραν ένα ικρίωμα που αποτελούνταν από συστοιχία νανοβελόνων MnO₂ σε εύκαμπτο πανί άνθρακα (CC@MnO₂), το οποίο λειτούργησε ως μία

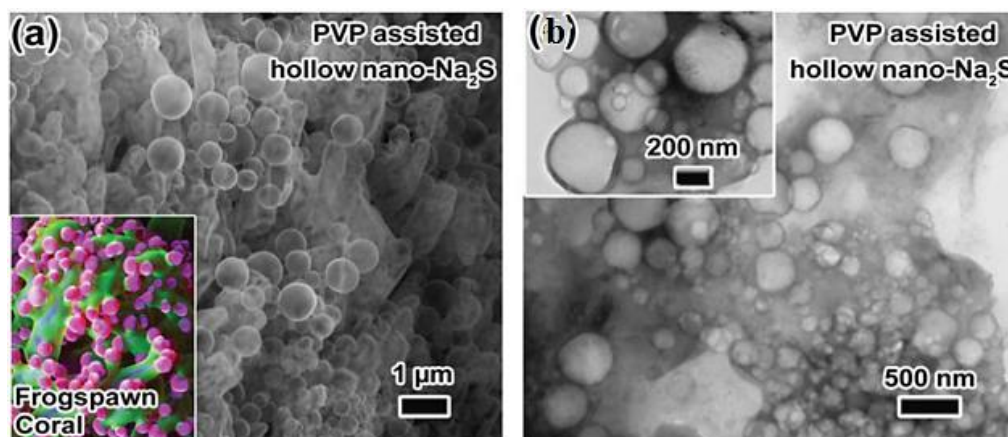
πολυλειτουργική δεξαμενή πολυσουλφιδίων. Τα Na_2S_6 πολυσουλφίδια χρησιμοποιήθηκαν ως ενεργό υλικό και εναποτέθηκαν στο εύκαμπτο υπόστρωμα CC@MnO_2 . Αυτή η υγρής φάσης κάθοδος έχει την τάση να διασπείρεται και να κατανέμεται ομοιογενώς στην αγώγιμη μήτρα, αυξάνοντας έτσι την χρησιμοποίηση του θείου. Το CC@MnO_2 υπόστρωμα μπορεί αποτελεσματικά να μειώσει το shuttle effect και να επιταχύνει την μετατροπή του θείου σε χαμηλής τάξεως πολυσουλφίδια. Στο **Σχήμα 58 a** απεικονίζεται η διαδικασία σύνθεσης της καθόδου $\text{CC@MnO}_2@Na_2S_6$ και στο **Σχήμα 58 b** απεικονίζονται οι SEM μικρογραφίες του CC@MnO_2 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις όπου φαίνονται οι διατεταγμένες νανοσυστοιχίες MnO_2 που προσφέρουν άφθονο τρισδιάστατο ανοιχτό χώρο που ενισχύει την διάχυση των ιόντων και λειτουργεί αποτελεσματικά κατά την μεταβολή του όγκου του θείου. Η ειδική χωρητικότητα ήταν 930 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 0.2 A g^{-1} . Ακόμα, η αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα ήταν 654 mAh g^{-1} μετά από 200 κύκλους και 609 mAh g^{-1} μετά από 500 κύκλους, σε πυκνότητα ρεύματος 0.2 A g^{-1} .



Σχήμα 58. a) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας δημιουργίας της καθόδου $\text{CC@MnO}_2@Na_2S_6$. b) SEM μικρογραφίες του CC@MnO_2 υποστρώματος σε διαφορετικές μεγεθύνσεις όπου φαίνεται το 3D ανοιχτό διάστημα μεταξύ των νανοβελόνων [222].

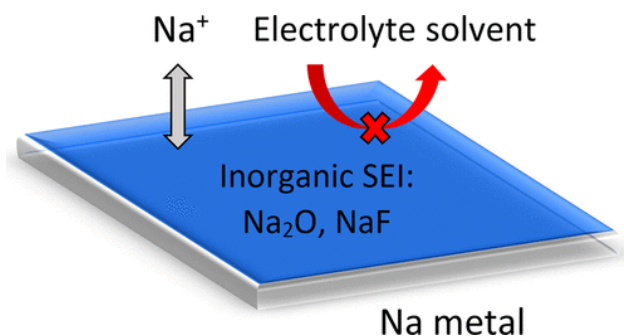
Οι Wang et al. [223] συνέθεσαν μία κάθοδο που αποτελούνταν από κοίλες νανόσφαιρες Na_2S ενσωματωμένες σε ιεραρχικό σπογγώδη και αγώγιμο πλαίσιο άνθρακα. Σύμφωνα με τους ερευνητές τα νανομεγέθους Na_2S διασφαλίζουν την γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων και των ιόντων νατρίου, η κοίλη δομή μειώνει το διάστημα διάχυσης των ιόντων βελτιώνοντας την κινητική της αντίδρασης, αυξάνει την χρησιμοποίηση του ενεργού υλικού και το ιεραρχικό και σπογγώδες ανθρακούχο πλαίσιο μπορεί να παγιδέψει τα πολυσουλφίδια μειώνοντας το shuttle effect. Στο **Σχήμα 59 (a)** απεικονίζεται η SEM μικρογραφία της καθόδου όπου φαίνεται η ενδιαφέρων μορφολογία παρόμοια με κοράλλι-frogspawn. Στο **Σχήμα 59 (b)** απεικονίζεται η TEM μικρογραφία όπου φαίνεται ότι τα σωματίδια είναι

ενσωματωμένα στο πλαίσιο άνθρακα και η κοίλη δομή των σφαιρών Na_2S με πάχος κελύφους 20 nm. Οι ερευνητές δημιούργησαν δύο στοιχεία αρχικά χρησιμοποιώντας μεταλλική άνοδο νατρίου και στην συνέχεια χρησιμοποίησαν άνοδο που αποτελούνταν από Sn ενσωματωμένο σε άνθρακα (Sn@C). Το ημιστοιχείο με την μεταλλική άνοδο είχε ειδική χωρητικότητα $980 \text{ mAh g}_{\text{sulfur}}^{-1}$ σε πυκνότητα ρεύματος 1.4 A g^{-1} και 600 mAh g^{-1} μετά από 100 κύκλους. Η αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα ήταν $400 \text{ mAh g}_{\text{sulfur}}^{-1}$ σε πυκνότητα ρεύματος 2.1 A g^{-1} μετά από 100 κύκλους. Για το στοιχείο με άνοδο Sn@C η αρχική ειδική χωρητικότητα ήταν $550 \text{ mAh g}_{\text{sulfur}}^{-1}$ με διατήρηση χωρητικότητας 80% μετά από 50 κύκλους.



Σχήμα 59. a) Απεικονίζεται η SEM μικρογραφία των κοίλων νανόσφαιρων Na_2S ενσωματωμένων σε ιεραρχικό σπογγώδη και αγώγιμο πλαίσιο άνθρακα b) απεικονίζεται η TEM μικρογραφία [223].

Οι Seh et al. [224] πρότειναν ένα ηλεκτρολύτη που αποτελούνταν από άλας 1M εξαφθοροφωσφορικό νάτριο (NaPF_6) σε διαλύτη με βάση τον αιθέρα, ο οποίος δημιούργησε ένα ομοιόμορφο ανόργανο προστατευτικό SEI στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 60**. Το SEI περιείχε οξείδιο του νατρίου (Na_2O), φθοριούχο νάτριο (NaF). Λόγω του προστατευτικού SEI περιορίστηκε η ανάπτυξη των δενδριτών στην επιφάνεια της ανόδου κατά την απογύμνωση/επιμετάλλωση του νατρίου. Κατά την επιμετάλλωση/απογύμνωση του νατρίου οι ερευνητές ανέφεραν 99.9% απόδοση φόρτισης για περισσότερους από 300 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 0.5 mA cm^{-2} . Οι ερευνητές δημιούργησαν μία μπαταρία Na-S για να αποδείξουν την αποτελεσματικότητα του σκεπτικού τους, η οποία αποτελούνταν από 1 M NaPF_6 σε TEGDME ηλεκτρολύτη, S/C κάθοδο, η οποία είχε ειδική χωρητικότητα 776 mAh g^{-1} με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.1 C ($1 \text{ C}=1673 \text{ mA g}^{-1}$).



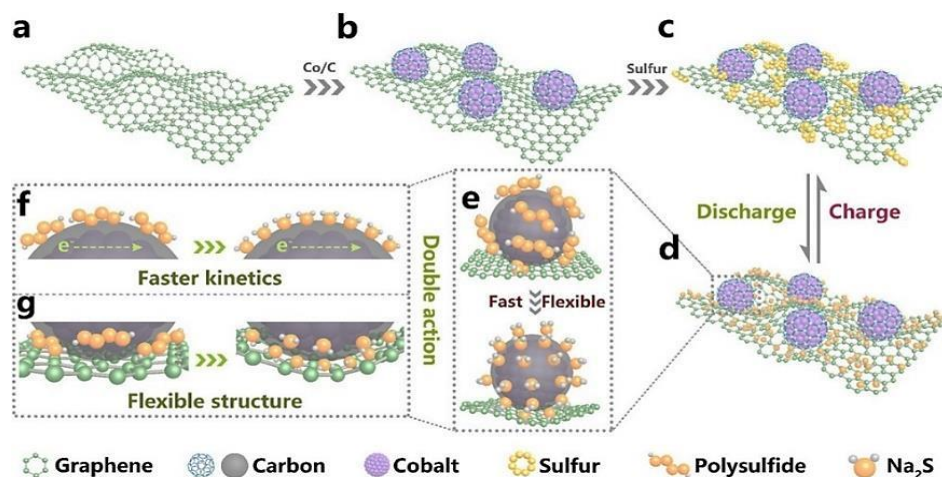
Σχήμα 60. Σχηματική απεικόνιση του ομοιόμορφου SEI το οποίο δημιουργήθηκε στην επιφάνεια της ανόδου νατρίου [224].

Στην τυπική μορφή των μπαταριών νατρίου-θείου ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι άλατα νατρίου όπως το εξαφθοροφωσφορικό νάτριο (NaPF_6) και το υπερχλωρικό νάτριο (NaClO_4) διαλυμένα σε υγρούς οργανικούς διαλύτες όπως TEGDME, διμεθυλαιθέρα (DME) και άλλους διαλύτες με βάση τον αιθέρα [225]. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες όμως επιταχύνουν την διάλυση των πολυσουλφιδίων, έτσι η προσθήκη πρόσθετων στον ηλεκτρολύτη όπως νιτρικό νάτριο (NaNO_3) [226] και θειούχο νάτριο/πεντασουλφίδιο του φωσφόρου ($\text{Na}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$) [227], έχει προταθεί ως ένας τρόπος για την μείωση του shuttle effect. Η χρησιμοποίηση στερεών ηλεκτρολυτών αντί των υγρών εξαλείφει την διάλυση των πολυσουλφιδίων και περιορίζει την εμφάνιση των δενδριτών στην άνοδο [228].

Οι Zhu et al. [229] δημιούργησαν μία νέου τύπου μπαταρία στερεάς κατάστασης νατρίου-θείου που αποτελούνταν από S/CPAN (carbonized polyacrylonitrile) σύνθετη κάθοδο, PEO πολυμερή ηλεκτρολύτη, ο οποίος περιείχε νανο- TiO_2 πληρωτικό και NaTFSI ως άλας. Στο δεύτερο κύκλο λειτουργίας της μπαταρίας η ειδική χωρητικότητα ήταν 252 mAh g^{-1} ($713 \text{ mAh g}_{\text{sulfur}}^{-1}$) και 251 mAh g^{-1} (710 mAh g_s^{-1}) μετά από 100 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 0.1 A g^{-1} .

Οι Ma et al. [230] δημιούργησαν μία κάθοδο που αποτελούνταν από νανοσωματίδια κοβαλτίου επιστρωμένα με άνθρακα, τα οποία αγκιστρώθηκαν σε πολυεπίπεδο αεροπήκτωμα γραφενίου. Σύμφωνα με τους ερευνητές το αεροπήκτωμα γραφενίου αποτελεί ένα ιδανικό πλαίσιο που επιτρέπει την αγκίστρωση των νανοσωματιδίων κοβαλτίου αλλά και την ενθλάκωση του θείου. Το S@Co/C/rGO έχει σταθερή και εύκαμπτη δομή, αυξάνει την κινητική της αντίδρασης του θείου και την αγωγιμότητα, ενώ αντιμετωπίζει εξαιρετικά την μεγάλη μεταβολή του όγκου κατά την διάρκεια της φόρτισης/αποφόρτισης. Στο **Σχήμα 61 (a-c)** απεικονίζεται η διαδικασία δημιουργίας του S@Co/C/rGO και στο **Σχήμα 61 (d-g)** απεικονίζεται η διπλή δράση που παρέχει το ηλεκτρόδιο, η αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας και η σταθερή εύκαμπτη δομή. Οι ερευνητές δημιούργησαν δύο στοιχεία για την μελέτη του ηλεκτροδίου, το ένα με υγρό ηλεκτρολύτη, 1 M NaClO_4 σε TEGDME και ίνες γυαλιού ως διαχωριστή και το άλλο ημιστοιχείο με στερεό ηλεκτρολύτη, μεμβράνη PFSA-Na (Per fluorinated Sulfonic Acid) που λειτούργησε και

ως ηλεκτρολύτης και ως διαχωριστής. Το στοιχείο με τον υγρό ηλεκτρολύτη είχε ειδική χωρητικότητα 572.8 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 5 C. Μετά από 200 κύκλους η ειδική χωρητικότητα ήταν 312 mAh g^{-1} και μετά από 1000 κύκλους ήταν 286.5 mAh g^{-1} , με απώλεια χωρητικότητας ανά κύκλο 0.01%. Για το ημιστοιχείο με τον στερεό ηλεκτρολύτη η αρχική ειδική χωρητικότητα ήταν 484.9 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 0.5 C και 226 mAh g^{-1} μετά από 1000 κύκλους.

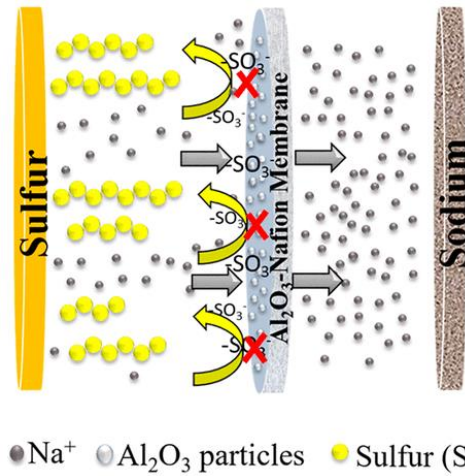


Σχήμα 61. Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας του σύνθετο ηλεκτροδίου S@Co/C/rGO (a-c). Σχηματική απεικόνιση των πλεονεκτημάτων που προσφέρει το σύνθετο ηλεκτρόδιο S@Co/C/rGO (d-g) [230]

Όπως και στην μπαταρία Li-S, η τροποποίηση του διαχωριστή αλλά και της μπαταρίας, με την προσθήκη ενός interlayer, είναι δύο ακόμα στρατηγικές για τον περιορισμό του shuttle effect [231].

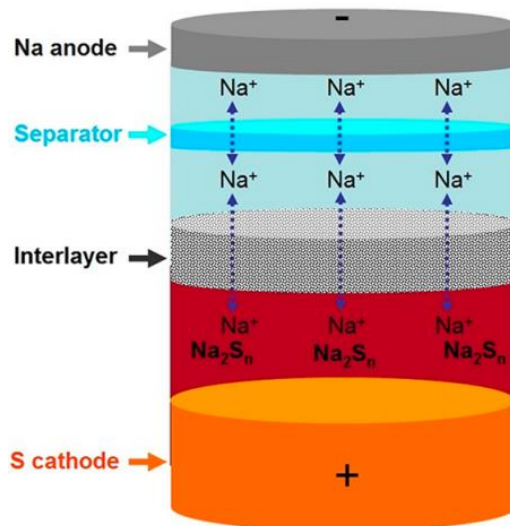
Οι Kim et al. [232] χρησιμοποίησαν beta alumina ως διαχωριστή και κάθοδο ενεργού άνθρακα (S/AC) σε μία μπαταρία νατρίου-θείου θερμοκρασίας δωματίου. Η μπαταρία που δημιουργήθηκε είχε αρχική ειδική χωρητικότητα 855 mAh g^{-1} και απόδοση φόρτισης 100% με ρυθμό αποφόρτισης 1/64 C και 521 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 1/64 C μετά από 104 κύκλους.

Οι Cengiz et al. [233] πρότειναν έναν διαχωριστή Al₂O₃ σε Nafion μεμβράνη για τον περιορισμό της διάχυσης των πολυσουλφιδίων. Το Al₂O₃ έχει την ικανότητα να συγκρατεί τα ανιόντα πολυσουλφιδίων και η μεμβράνη Nafion λόγω της εκλεκτικότητας της επιτρέπει την μετακίνηση των Na⁺ και απωθεί τα πολυσουλφίδια (S_x⁻²). Στο **Σχήμα 62** απεικονίζεται η μπαταρία που δημιουργήθηκε από τους ερευνητές η οποία αποτελούνταν από 1 M NaCF₃SO₃ σε TEGDME, 0.1 M Na₂S₅ πολυσουλφίδια χρησιμοποιήθηκαν ως διαλυόμενη κάθοδος (catholyte) αντί για σύνθετο άνθρακα/θείου. Η μπαταρία είχε ειδική χωρητικότητα 250 mAh g^{-1} μετά από 100 κύκλους με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης C/10. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι η χαμηλή χωρητικότητα προέρχεται από την μονωτική φύση του Al₂O₃.



Σχήμα 62. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας Na-S με το Al₂O₃-Nafion μεμβράνη ως διαχωριστή [233].

Οι Yu και Manthiram [234] τοποθέτησαν ένα interlayer μεταξύ του διαχωριστή και της καθόδου όπως φαίνεται στο **Σχήμα 63**. Το interlayer ήταν κατασκευασμένο από ανθρακούχο nanofoam (CNF). Το interlayer μπορούσε αποτελεσματικά να εμποδίσει την διάχυση των πολυσουλφιδίων και λειτούργησε ως δεύτερος συλλέκτης ρεύματος συγκρατώντας τα πολυσουλφίδια μέσα από ηλεκτροχημική εναπόθεση. Η ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας που δημιουργήθηκε ήταν 450 Wh kg⁻¹ (με βάση τα ενεργά υλικά της ανόδου και της καθόδου).

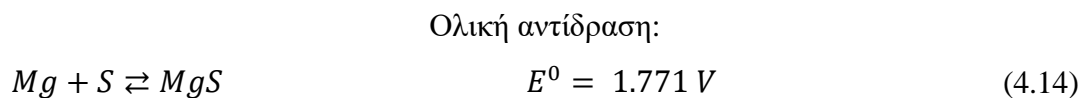
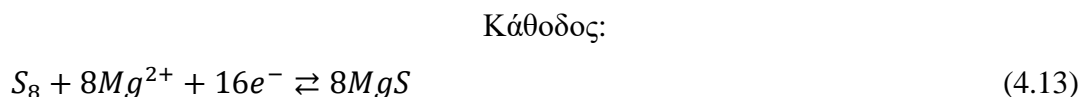
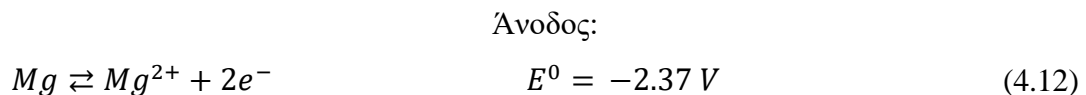


Σχήμα 63. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας νατρίου-θείου θερμοκρασίας δωματίου με την προσθήκη interlayer [234].

4.3 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μαγνησίου-θείου

Η επαναφορτιζόμενη μπαταρία μαγνησίου-θείου (magnesium-sulfur, Mg-S) είναι μια τρίτη κατηγορία μπαταρίας μετάλλου-θείου η οποία αναφέρθηκε για πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα Toyota motor corporation το 2011 [235]. Ορισμένοι από τους λόγους που καθιστούν δικαιολογημένα αυξημένο το ενδιαφέρον για αυτήν την τεχνολογία είναι η υψηλή ειδική χωρητικότητα που έχει 3833 mAh cm^{-3} , διπλάσια από το λίθιο, το χαμηλό δυναμικό ανάγωγης (-2.37 V vs SHE), ο μη σχηματισμός δενδριτών στην άνοδο μαγνησίου κατά την επιμετάλλωση/απογύμνωση καθώς και η αφθονία του μαγνησίου στο φλοιό της γη, κάνοντας την έτσι σε συνδυασμό με το θείο μια τεχνολογία με μικρό κόστος που είναι φιλική προς το περιβάλλον. Η θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας Mg-S είναι 1684 Wh kg^{-1} , 3221 Wh L^{-1} [236].

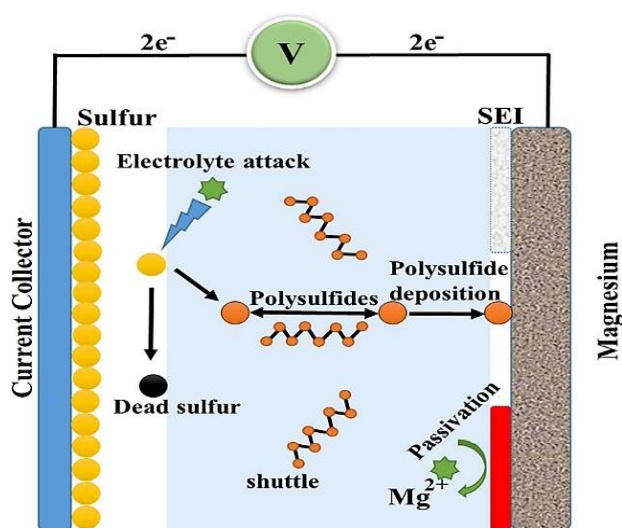
Η μπαταρία μαγνησίου-θείου στην γενική της μορφή αποτελείται από μεταλλική άνοδο μαγνησίου, κάθοδο θείου, διαχωριστή και υγρό οργανικό ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται στο **Σχήμα 64**. Ο μηχανισμός αντίδρασης που γίνεται στην μπαταρία περιλαμβάνει, την οξείδωση του μαγνησίου σε ιόντα μαγνησίου Mg^{2+} και ταυτόχρονα την απελευθέρωση ηλεκτρονίων, τα οποία κατευθύνονται στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη και του εξωτερικού κυκλώματος, αντίστοιχα, και εκεί αντιδρούν με το θείο σχηματίζοντας πολυσουλφίδια μαγνησίου (Mg-PSs) ως ενδιάμεσα προϊόντα, με παρόμοιο τρόπο όπως και στις άλλες τεχνολογίες με κάθοδο θείου. Το τελικό προϊόν της αντίδρασης να είναι το σουλφίδιο του μαγνησίου (MgS). Οι αντιδράσεις που γίνονται στην μπαταρία κατά την αποφόρτιση είναι [237, 238]:



Κατά την φόρτιση η αντίστροφη αντίδραση συμβαίνει στην μπαταρία με τα ιόντα Mg^{2+} να ανάγονται και να εναποτίθενται στην άνοδο και το MgS να οξειδώνεται σε θείο [236].

Παρόλα τα πλεονεκτήματα που έχει η μπαταρία μαγνησίου-θείου και αυτή αντιμετωπίζει αρκετές προκλήσεις όπως απεικονίζονται στο **Σχήμα 64**. Η πρώτη πρόκληση των μπαταριών Mg-S είναι η εύρεση ηλεκτρολυτών που να είναι ηλεκτροχημικά συμβατοί με την άνοδο, την κάθοδο αλλά και να μπορούν να επιτρέπουν την μεταφορά των Mg^{2+} . Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως δημιουργούν ένα παθητικό φιλμ (SEI) στην επιφάνεια της ανόδου εμποδίζοντας την διάχυση των ιόντων μαγνησίου. Επιπλέον, η μη συμβατότητα του ηλεκτρολύτη

με την κάθοδο θείου, λόγω της ηλεκτροφιλικής φύσης του τελευταίου, κάνει δύσκολο τον ορθολογικό σχεδιασμό των ηλεκτροδίων αλλά και την επιλογή των κατάλληλων ηλεκτρολυτών. Ένα ακόμα βασικό πρόβλημα είναι η αργή διάχυση των ιόντων μαγνησίου (Mg^{2+}) λόγω της δυσθενούς φύσης τους. Τα ιόντα μαγνησίου εμφανίζουν μεγάλη υπέρταση κατά την διάρκεια της εισαγωγής τους στην κάθοδο με αποτέλεσμα την χαμηλή χωρητικότητα της μπαταρίας κατά την αποφόρτιση [237]. Τα πολυσουλφίδια μαγνησίου τα οποία διαλύονται στον ηλεκτρολύτη (shuttle effect) έχουν ως αποτέλεσμα την απώλεια ενεργού υλικού, την παθητικοποίηση της ανόδου και την αύξηση του φαινομένου της αυτοεκφόρτισης. Επιπλέον, η αργή μετατροπή του θείου στο τελικό προϊόν και η χαμηλή αγωγιμότητα του θείου και του τελικού προϊόντος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της υπέρτασης και γενικά τη μείωση της απόδοσης της μπαταρίας [237].



Σχήμα 64. Σχηματική απεικόνιση της δομής μπαταρίας μαγνησίου-θείου και των χαρακτηριστικών προβλημάτων που εμφανίζονται κατά την λειτουργία της [237]

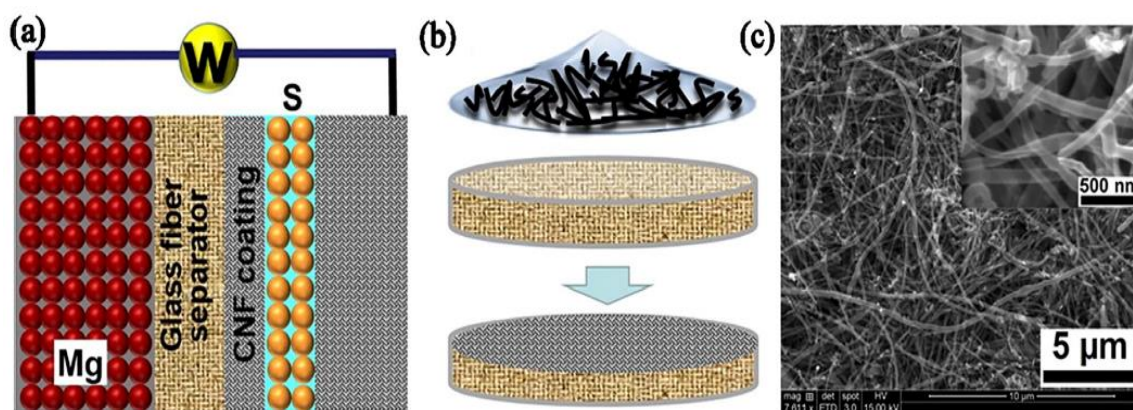
Όπως προαναφέρθηκε, ένα βασικό μειονέκτημα των μπαταριών μαγνησίου-θείου είναι οι περιορισμοί που δημιουργούνται από του ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται. Η δημιουργία ηλεκτρολυτών που να είναι συμβατοί με τα δύο ηλεκτρόδια αλλά και να επιτρέπουν την διάχυση των ιόντων μαγνησίου Mg^{2+} είναι ο στόχος των ερευνών που διεξάγονται τα τελευταία χρόνια [239]. Εκτός από την ανάπτυξη ηλεκτρολυτών, η σχεδίαση και δημιουργία κατάλληλων καθόδων είναι επιτακτική για την αύξηση της απόδοσης των μπαταριών μαγνησίου-θείου. Η χρήση ανθρακούχων υλικών στην κάθοδο της μπαταρίας, τα οποία μπορούν να αυξήσουν την αγωγιμότητα, να περιορίσουν την αύξηση του όγκου αλλά και να καταστήσουν αποτελεσματική την παγίδευση των πολυσουλφιδίων στην επιφάνειά τους έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Κάποια από αυτά τα υλικά είναι το CMK-3 (ordered mesoporous carbon), οι νανοϊνες άνθρακα (CNFs), οι MWCNT και τα ενισχυμένα ανθρακούχα υλικά [237].

Οι Li et al. [240] συνέθεσαν έναν ηλεκτρολύτη που αποτελούνταν από άλας $[\text{Mg}(\text{THF})_6]^{2+}$ κατιόν και AlCl_4^- ανιόν σε ιοντικό υγρό. Ο ηλεκτρολύτης που αποτελούνταν από $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlClO}_4]_2$ άλας και διαλυτός ιοντικό υγρό/THF είχε εξαιρετική ιοντική αγωγιμότητα, εξαιρετική συμπεριφορά κατά την εναπόθεση του Mg και καλή απόδοση φόρτισης. Αρχικά ο ηλεκτρολύτης εξετάστηκε σε ένα συμμετρικό ημιστοιχείο με Mg ως άνοδο και κάθοδο, το οποίο για 100 κύκλους και σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA cm^{-2} είχε μικρή αύξηση στην υπέρταση και εξαιρετική απόδοση φόρτισης, δείχνοντας ότι γίνεται ελάχιστη αντίδραση του μαγνησίου με τον ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, δημιουργήθηκε ένα ημιστοιχείο που αποτελούνταν από κάθοδο N-doped γραφένιο/θείο το οποίο είχε αρχική χωρητικότητα 700 mAh g^{-1} σε ρυθμό 0.01 C για την αποφόρτιση και 0.02 C για την φόρτιση.

Οι Gao et al. [241] δημιούργησαν έναν μη-πυρηνόφιλο ηλεκτρολύτη $(\text{HMDS})_2\text{Mg}$ με LiTFSI πρόσθετο σε διαλυτή TEGDME για την αύξηση της αντιστρεψιμότητας της μπαταρίας Mg-S. Στην άνοδο δεν δημιουργήθηκαν δένδριτες και η αντίδραση της καθόδου είχε καλύτερη αντιστρεψιμότητα καθώς το ιόν λιθίου ενεργοποίησε τα ανενεργά MgS και MgS_2 . Η μπαταρία που δημιουργήθηκε αποτελούνταν από ACC/S κάθοδο, foil μαγνησίου ως άνοδο και διαχωριστή από ίνες γυαλιού. Η ειδική αντιστρέψιμη χωρητικότητα ήταν 1000 mAh g^{-1} (με βάση το θείο) σε πυκνότητά ρεύματος 71 mA g^{-1} για 30 κύκλους.

Οι Vinayan et al. [242] δημιούργησαν μια κάθοδο χρησιμοποιώντας ως μήτρα ένα υβριδικό νανοςύνθετο από MWCNTs και γραφένιο ενισχυμένο με άζωτο, και μελέτησαν των σχηματισμών πολυσουλφιδίων κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση. Το σύνθετο που δημιουργήθηκε βελτίωσε την αγωγιμότητα και την ταχύτητα της αντίδρασης του θείου. Η μπαταρία είχε αρχική ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 431 mAh g^{-1} και απώλεια χωρητικότητας 53% μετά από 50 κύκλους με ρυθμό αποφόρτισης C/50.

Οι Yu και Manthiram [243] δημιούργησαν μια μπαταρία μαγνησίου-θείου η οποία αποτελούνταν από μια προ-ενεργοποιημένη κάθοδο από πλαίσιο νανοϊνών άνθρακα γεμισμένο με στοιχειακό θείο, διαχωριστή από ίνες γυαλιού ο οποίος επιστρώθηκε με νανοϊνες άνθρακα και άνοδο μαγνησίου. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν μη-πυρηνόφιλος $(\text{HMDS})_2\text{Mg}:\text{AlCl}_3/\text{TEGDME}$. Στο **Σχήμα 65 (a)** απεικονίζεται η μπαταρία που δημιουργήθηκε, **(b)** η δημιουργία του επιστρωμένου με CNF διαχωριστή και **(c)** η SEM μικρογραφία του στρώματος CNF. Ο επιστρωμένος με CNF διαχωριστής απορροφά τα πολυσουλφίδια που έχουν διαλυθεί και τα συγκρατεί τοπικά στην μεριά της καθόδου ενώ ταυτόχρονα λειτουργεί ως συλλέκτης ρεύματος ώστε ηλεκτροχημικά να επαναχρησιμοποιηθούν τα διαλυμένα πολυσουλφίδια. Η ειδική χωρητικότητα που επιτεύχθηκε ήταν 1200 mAh g^{-1} με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης C/50 και διατήρησε χωρητικότητα 800 mAh g^{-1} μετά από 20 κύκλους.



Σχήμα 65. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας Mg-S που δημιουργήθηκε, b) διαδικασία σχηματισμού του CNF-διαχωριστή, c) SEM μικρογραφία του στρώματος CNF [243].

Οι Zhou et al. [244] πρότειναν έναν ιεραρχικό co-doped με N και Co άτομα, άνθρακα που προέρχεται από το MOF ZIF-67, ως μήτρα για την ενσωμάτωση του θείου. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν $(\text{HMDS})_2\text{Mg}$ σε diglyme με την προσθήκη LiTFSI. Η μπαταρία με κάθοδο την ZIF-C-S, με μεγάλη περιεκτικότητα θείου (47%), στον πρώτο κύκλο αποφόρτισης είχε ειδική χωρητικότητα 700 και 600 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 0.1 και 1 C, αντίστοιχα. Έπειτα από 200 κύκλους η αντιστρέψιμη ειδική χωρητικότητα παραμένει υψηλά, στα 400 mAh g^{-1} με ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 1 C. Για περαιτέρω ενίσχυση της απόδοσης και περιορισμό του shuttle effect ο διαχωριστής επιστρώθηκε με rGO και η μπαταρία είχε ειδική χωρητικότητα 450 mAh g^{-1} μετά από 250 κύκλους σε ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης 0.1 C.

Για τη βελτίωση της αργής κινητικής της αντίδρασης της καθόδου οι Xu et al. [245] πρότειναν το TiS_2 ως καταλύτη, το οποίο επικαλύφθηκε στον διαχωριστή της μπαταρίας. Νανοϊνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν στην κάθοδο για την ενσωμάτωση του θείου. Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι τα μη αντιστρέψιμα προϊόντα της αντίδρασης MgS και Mg_3S_8 είναι η βασική αιτία της απώλειας χωρητικότητας. Για αυτό τον λόγο, η χρησιμοποίηση TiS_2 ως καταλύτη μπορεί να ενεργοποιήσει την μη αντιστρέψιμη αντίδραση των MgS_x και MgS . Η μπαταρία που δημιουργήθηκε είχε ειδική χωρητικότητα 900 mAh g^{-1} έπειτα από 30 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 83 mA g^{-1} .

Πολύ πρόσφατα διαπιστώθηκε η ανάπτυξη δενδριτών, κατά την παρουσία υψηλής πυκνότητας ρεύματος, στην επιφάνεια της ανόδου προκαλώντας προβληματισμούς όσον αφορά το θέμα της ασφάλειας [246]. Στην βιβλιογραφία προτείνεται η χρήση μεταλλικής ανόδου μαγνησίου με μεγάλη ειδική επιφάνεια αντί για τα foil μαγνησίου που χρησιμοποιούνται συνήθως. Ακόμα, η χρησιμοποίηση σκόνης μαγνησίου ως άνοδο έχει τα πλεονεκτήματα της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής. Εκτός από την χρησιμοποίηση σκόνης μαγνησίου έχει προταθεί η χρησιμοποίηση ανόδων που προέρχονται από αντιδράσεις κραματοποίησης μεταξύ του μαγνησίου και διαφόρων στοιχείων όπως το

αντιμόνιο (Sb), το βισμούθιο (Bi) και το ίνδιο (In). Η χρησιμοποίηση κραμάτων περιορίζει την αντίδραση που παρατηρείται από την χρήση μεταλλικών ανόδων μαγνησίου βελτιώνοντας την ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας [236].

Μια διαφορετική στρατηγική που ακολουθείται για τον περιορισμό της δημιουργίας παθητικού φιλμ στην επιφάνεια της ανόδου μαγνησίου είναι η τροποποίηση της ανόδου δημιουργώντας ένα τεχνητό φιλμ στην επιφάνεια της [248]. Η χρησιμοποίηση στρώματος Al_2O_3 στην επιφάνεια της ανόδου μαγνησίου, που αρχικά είχε εφαρμοστεί στις μπαταρίες λιθίου-θείου πλέον θεωρείται πιο αποτελεσματική προσέγγιση για την μεταλλική άνοδο μαγνησίου [239].

Οι Meng et al. [247] δημιούργησαν μια κραματική άνοδο για μπαταρίες μαγνησίου-θείου, η οποία αποτελούνταν από Mg_3Bi_2 -carbon black σύνθετο, με πολυτετραφθοροαιθυλενίο (PTFE) ως συνδετικό υλικό. Η κάθοδος αποτελούνταν από ύφασμα ενεργού άνθρακα (ACC). Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν $Mg(TFSI)_2/DME$. οι ερευνητές παρατήρησαν ότι δεν δημιουργήθηκε παθητικό φιλμ στην επιφάνεια της ανόδου. Στον πρώτο κύκλο η ειδική χωρητικότητα ήταν 700 mAh g^{-1} με ρυθμό αποφόρτισης 0.5 C και η απώλεια χωρητικότητας ήταν 58% μετά από 30 κύκλους.

Η έρευνα για τις μπαταρίες μαγνησίου-θείου βρίσκεται ακόμα σε πρώιμα στάδια. Η τεχνολογία αυτή διαθέτει αρκετά πλεονεκτήματα τα οποία όμως επισκιάζονται από τις αρκετές προκλήσεις που αντιμετωπίζει. Η εύρεση ηλεκτρολυτών οι οποίοι θα μπορούν να είναι συμβατοί και με την κάθοδο θείου και με τη άνοδο μαγνησίου είναι ένα από τα κρίσιμα ζητήματα και μεγάλα κομμάτια της έρευνας των τελευταίων ετών επικεντρώνονται σε αυτή την κατεύθυνση [239].

Κεφάλαιο 5.

Μπαταρίες μετάλλου-αέρα (οξυγόνου)

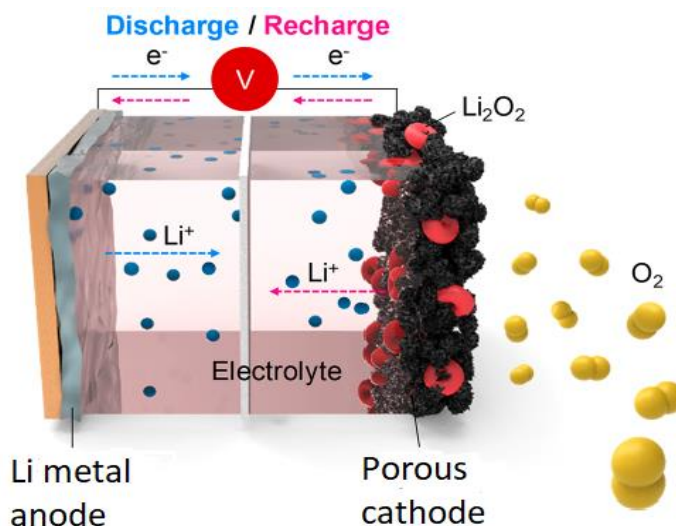
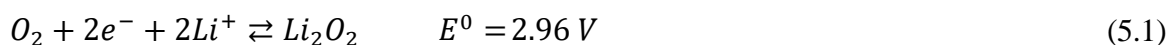
5.1 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου-αέρα (οξυγόνου)

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου (Lithium-oxygen, Li-O₂) έχουν προσελκύσει το παγκόσμιο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω της υψηλής θεωρητικής ενεργειακής πυκνότητας τους, καθώς είναι ικανές να επιτύχουν 2-5 φορές μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου, του σχετικά χαμηλού αναμενόμενου κόστους τους, της χαμηλής τοξικότητας των υλικών και την πεποίθηση ότι αποτελούν μία εύκολα ανακυκλώσιμη τεχνολογία συγκριτικά με τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου [249]. Οι μπαταρίες Li-O₂ έχουν θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα 3505 Wh kg⁻¹ για μη-υδατικό ηλεκτρολύτη. Η πρώτη αναφορά της επαναφορτιζόμενης μπαταρίας Li-O₂ θερμοκρασίας δωματίου έγινε το 1996 από τους K.M Abraham και Z. Jiang, η οποία αποτελούνταν από μεταλλική άνοδο λιθίου, πορώδη κάθοδο και πολυμερικό ηλεκτρολύτη [250]. Τα τελευταία χρόνια, τέσσερις κατηγορίες μπαταριών λιθίου-οξυγόνου έχουν αναπτυχθεί: οι μη-υδατικές, οι υδατικές, οι στερεάς κατάστασης και οι υβριδικές. Οι κύριες διαφορές αυτών των τεσσάρων κατηγοριών εντοπίζονται στο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται καθώς και στο τελικό προϊόν της ηλεκτροχημικής αντίδρασης [251].

Ανάμεσα στις τέσσερις αυτές κατηγορίες, η μη-υδατική μπαταρία Li-O₂ έχει προσελκύσει το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Οι λόγοι που οι έρευνες εστιάζονται στην μη-υδατική μπαταρία Li-O₂ είναι η μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα που έχει συγκριτικά με τις υπόλοιπες τεχνολογίες Li-O₂ και οι ενδείξεις για καλύτερη αντιστρεψιμότητα. Στο **Σχήμα 66**, απεικονίζεται η δομή μίας τυπικής μη-υδατικής μπαταρίας λιθίου-οξυγόνου η οποία αποτελείται από άνοδο λιθίου, ένα πορώδη ηλεκτρόδιο αέρα που συνήθως αποτελείται από ανθρακούχο υλικό, το συνδετικό υλικό και τον καταλύτη, όπου κατά την αποφόρτιση το προϊόν αποφόρτισης το υπεροξείδιο του λιθίου (Li₂O₂) καταλαμβάνει του πόρους του ηλεκτροδίου [251].

Κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας η άνοδος οξειδώνεται σε ιόντα λιθίου Li⁺ και ταυτόχρονα απελευθερώνονται ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια διέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα

και τα ιόντα Li^+ διέρχονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη, με κατεύθυνση προς την κάθοδο. Στην κάθοδο λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR) με το υπεροξείδιο του λιθίου (Li_2O_2) να είναι το τελικό προϊόν της αντίδρασης. Η ολική αντίδραση είναι [252]:



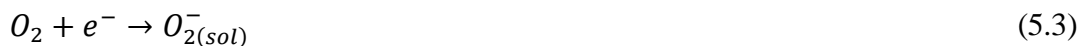
Σχήμα 66. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής μη-υδατικής μπαταρίας $\text{Li}-\text{O}_2$ [251]

Ένα από το πιο σημαντικά κομμάτια της έρευνας ώστε να μπορέσει η μπαταρία $\text{Li}-\text{O}_2$ να εμπορευματοποιηθεί εστιάζεται στην κατανόηση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που γίνεται στην κάθοδο. Η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR, Oxygen Reduction Reaction) στο τελικό προϊόν Li_2O_2 γίνεται μέσα από δύο βήματα όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 67**, με το οξείδιο του λιθίου (LiO_2) να είναι το ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης. Το LiO_2 μπορεί να κατηγοριοποιηθεί είτε ως επιφανειακά προσροφημένο $\text{LiO}_2(\text{ads})$ είτε ως διαλυτό στον ηλεκτρολύτη $\text{LiO}_2(\text{sol})$ [252].

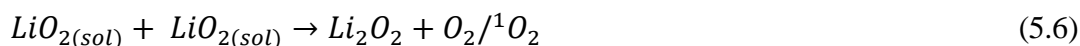
Ο σχηματισμός του επιφανειακά προσροφημένου LiO_2 γίνεται μέσα από την αντίδραση:



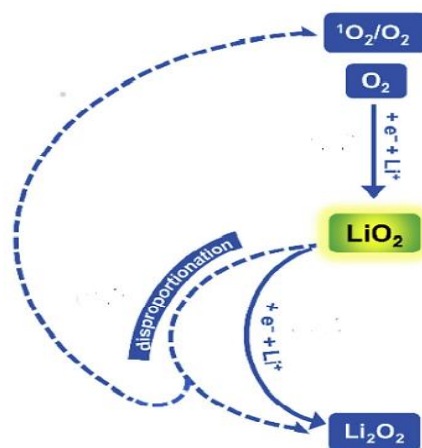
Ο σχηματισμός διαλυτού LiO_2 γίνεται μέσα από τις αντιδράσεις:



Το επιφανειακά προσροφημένο LiO_2 ανάγεται περαιτέρω (εξίσωση 5.5), δεχόμενο ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο, δημιουργώντας ένα μονωτικό επιφανειακό στρώμα στην κάθοδο που οδηγεί στον απότομο τερματισμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, **Σχήμα 67** (συνεχής γραμμή). Το διαλυτό LiO_2 απομακρύνεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το τελικό προϊόν σχηματίζεται μέσα από disproportionation αντίδραση (εξίσωση 5.6) και στην συνέχεια εναποτίθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου έχοντας τοροειδές σχήμα, **Σχήμα 67** (διακεκομμένη γραμμή) [252]:



Η διάχυση του LiO_2 μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (μονοπάτι διαλύματος) οδηγεί σε μεγαλύτερη χωρητικότητα καθώς δεν φράζονται οι πόροι του ηλεκτροδίου. Αυτό γίνεται με την χρησιμοποίηση διαλυτών με μεγάλο donor number, οι οποίοι αυξάνουν την διαλυτότητα του LiO_2 διότι μειώνουν την σκληρότητα του ιόντος Li^{+} . Πάραυτα, η παραμονή του LiO_2 για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στον ηλεκτρολύτη έχει ως επίπτωση την δημιουργία του μονήρους οξυγόνου (singlet oxygen, 1O_2). Πρόσφατα ανακαλύφθηκε ότι το 1O_2 είναι η κύρια πηγή των παρασιτικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στην μπαταρία $Li-O_2$, καθώς αυτό «επιτίθεται» και στο ηλεκτρόδιο και στον ηλεκτρολύτη [252].

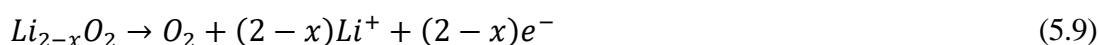
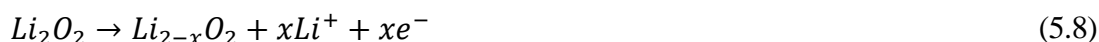


Σχήμα 67. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της ανάγωγης του οξυγόνου (ORR) των μη-υδατικών μπαταριών $Li-O_2$ [252].

Κατά την διάρκεια της φόρτισης η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER, Oxygen Evolution Reaction) λαμβάνει χώρα, αλλά ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν είναι ξεκάθαρος, με διάφορους ερευνητές να έχουν προτείνει διαφορετικούς μηχανισμούς. Η αντίδραση κατά την διάρκεια της φόρτισης μπορεί να γίνει χωρίς ενδιάμεσα προϊόντα, με οξείδωση του Li_2O_2 απευθείας σε οξυγόνο [252]:



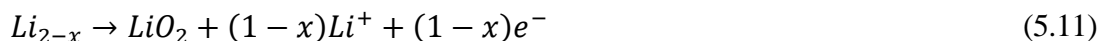
Ο δεύτερος μηχανισμός που έχει προταθεί βασίζεται στην οξείδωση του Li_2O_2 σε $Li_{2-x}O_2$ φάση ως το ενδιάμεσο προϊόν [252]:



Ο τρίτος μηχανισμός οξείδωσης του Li_2O_2 περιλαμβάνει την δημιουργία του LiO_2 ως ενδιάμεσο προϊόν [252]:



Ή το LiO_2 μπορεί να δημιουργηθεί μέσα από το $Li_{2-x}O_2$:



Το ενδιάμεσο προϊόν θα μετατραπεί σε O_2 είτε δεχόμενο ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο (εξίσωση 5.12), είτε μέσα από disproportionation αντίδραση (εξίσωση 5.13) [252]:



Η μη-υδατική μπαταρία λιθίου-οξυγόνου αν και είναι μία τεχνολογία με τεράστιες προοπτικές, που μπορεί ακόμα και να ανταγωνιστεί τα ορυκτά καύσιμα, από την άποψη της ενεργειακής πυκνότητας, αντιμετωπίζει σοβαρές λειτουργικές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν ώστε να μπορέσει να γίνει η πρακτική της εφαρμογή. Οι έρευνες που γίνονται τα τελευταία χρόνια έχουν ως στόχο την βελτίωση της κυκλικής σταθερότητας, της χωρητικότητας της καθόδου, της ενεργειακής απόδοσης αλλά και την κατανόηση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που συμβαίνει στην κάθοδο της μπαταρίας [253]. Τα κύρια προβλήματα των μπαταριών Li-O₂ εστιάζονται στις ακόλουθες πτυχές. i) Η αργή κινητική των αντιδράσεων ORR/OER κατά την διάρκεια της αποφόρτισης/φόρτισης που έχουν ως αποτέλεσμα την χαμηλή ενεργειακή απόδοση της μπαταρίας, την χαμηλή κυκλική σταθερότητα, την απώλεια χωρητικότητας και την υστέρηση τάσης κατά την αποφόρτιση/φόρτιση. Είναι ενδεικτικό ότι κατά την φόρτιση εμφανίζεται μεγάλη υπέρταση (περίπου 1 V), πολύ μεγαλύτερη από ότι κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας (περίπου 0.2 V). Το πρόβλημα αυτό πηγάζει από την μονωτική και αδιάλυτη φύση του Li_2O_2 με αποτέλεσμα την αργή κινητική των αντιδράσεων και το φράξιμο των πόρων του ηλεκτροδίου από το Li_2O_2 με αποτέλεσμα τον περιορισμό της μεταφοράς μάζας. ii) Οι παρασιτικές αντιδράσεις της ανθρακούχας καθόδου που χρησιμοποιείται συνήθως, του πολυμερούς συνδετικού και του ηλεκτρολύτη με τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης, όπως τα οξείδια του οξυγόνου (O_2^- , LiO_2), το Li_2O_2 αλλά και το 1O_2 , έχουν ως αποτέλεσμα την συσσώρευση ανθρακικού λιθίου (Li_2CO_3) και άλλων παρασιτικών προϊόντων στους πόρους του ηλεκτροδίου, τους οποίους φράζουν αυξάνοντας έτσι περαιτέρω την υπέρταση κατά την φόρτιση της μπαταρίας. Ταυτόχρονα λόγω αυτών των αντιδράσεων προκαλείται η σταδιακή αστάθεια, αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη και της καθόδου. iii) Η δημιουργία δενδριτών στην άνοδο, που μπορεί να προκαλέσουν εσωτερικό βραχυκύκλωμα, η αντίδραση της ανόδου λιθίου με τον ηλεκτρολύτη και τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης της καθόδου οδηγεί σε κατανάλωση του ηλεκτρολύτη και του λιθίου, στην δημιουργία ανομοιόμορφου SEI, την διάβρωση της ανόδου και τελικά την μείωση της ενεργειακής απόδοσης και τον περιορισμό της ζωής της μπαταρίας [253, 254].

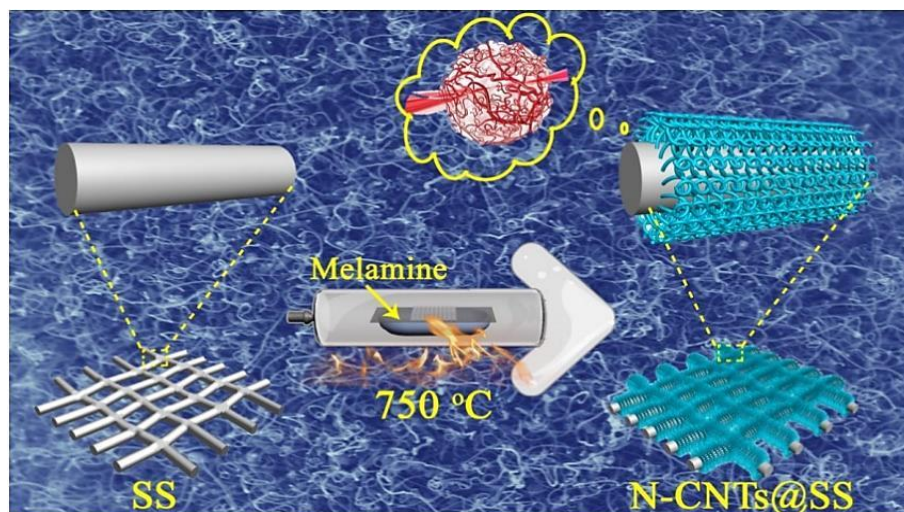
Η ανάπτυξη των μη-υδατικών μπαταριών λιθίου-οξυγόνου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το ηλεκτρόδιο οξυγόνου και την επιλογή των βέλτιστων καταλυτών. Μία αποδοτική και σταθερή κάθοδος θα πρέπει να ικανοποιεί τις ακόλουθες απαιτήσεις: i) τρισδιάστατη πορώδης δομή για να διευκολύνεται η μεταφορά μάζας και να υπάρχει αρκετός χώρος για την εναπόθεση του Li_2O_2 , ii) υψηλή καταλυτική δραστηριότητα για την βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης και την βελτίωση της χωρητικότητας, iii) υψηλή σταθερότητα έναντι των ενεργών ειδών οξυγόνου και των άλλων συστατικών της μπαταρίας ώστε να βελτιωθεί η κυκλική απόδοση. Επιπλέον, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η πορώδης κάθοδος οξυγόνου δεν είναι το ενεργό υλικό για την αποθήκευση ενέργειας αλλά είναι ένα πορώδες πλαίσιο που λειτουργεί ως μήτρα για τα ενεργά υλικά [255, 256].

Τα ανθρακούχα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί και ερευνηθεί εκτεταμένα ως ηλεκτρόδια οξυγόνου λόγω της καλής τους αγωγιμότητας, της πορώδους δομής τους, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του χαμηλού τους κόστους. Αυτά τα υλικά εμφανίζουν καλή καταλυτική δραστηριότητα κατά την αναγωγή του οξυγόνου (ORR). Κάποια από τα ανθρακούχα υλικά που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι το γραφένιο, τα μεταλλικά οργανικά πλαίσια (MOFs) [257, 258], οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και οι νανοϊνες άνθρακα (CNFs) [259]. Τα ανθρακούχα υλικά έχουν τα μειονεκτήματα ότι σε μεγάλα δυναμικά φόρτισης, $<3.5 \text{ V}$ και με την ταυτόχρονη παρουσία του Li_2O_2 διαβρώνονται/οξειδώνονται και έχουν χαμηλή καταλυτική ικανότητα κατά την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου. Ακόμα, όπως προαναφέρθηκε τα ανθρακούχα υλικά αντιδρούν με τα ενεργά είδη οξυγόνου οδηγώντας σε περαιτέρω διάβρωση και δημιουργία παρασιτικών προϊόντων που φράζουν τους πόρους του ηλεκτροδίου. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες στρατηγικές για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων όπως ο δομικός σχεδιασμός της ανθρακούχας καθόδου ελέγχοντας το μέγεθος των πόρων αλλά και την αρχιτεκτονική του ηλεκτροδίου, την ενίσχυση της ανθρακούχας καθόδου με άτομα (άζωτο, φωσφόρο, κοβάλτιο) την τροποποίηση του ηλεκτροδίου με καταλύτες όπως μέταλλα ή μεταλλικά οξείδια [260], για την αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας κατά την OER [254, 261].

Οι Pham et al. [262] δημιούργησαν μία κάθοδο που αποτελούνταν από πορώδη MOF παράγωγο άνθρακα (MOF-C) συνυφασμένο με νανοσωλήνες άνθρακα. Το MOF-C έχει μεγάλη επιφάνεια για την αντίδρασή του οξυγόνου και μεγάλο όγκο πόρων για την εναπόθεση του Li_2O_2 . Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρέχουν μονοπάτια για την μεταφορά των ηλεκτρονίων και του οξυγόνου όπως και κενούς χώρους για την εναπόθεση του Li_2O_2 . Η δημιουργία του ηλεκτροδίου έγινε με απευθείας ανάπτυξη των πορώδων νανοσωματιδίων MOF πάνω στους 1D CNTs. Η ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης του MOF-C/CNT ήταν 10050 mAh g^{-1} σε

πυκνότητα ρεύματος 50 mA g^{-1} . Όταν το στοιχείο φορτίστηκε και αποφορτίστηκε στην περιορισμένη ειδική χωρητικότητα 500 mAh g^{-1} και σε πυκνότητα ρεύματος 200 mA g^{-1} είχε σταθερή κυκλική απόδοση για 75 κύκλους.

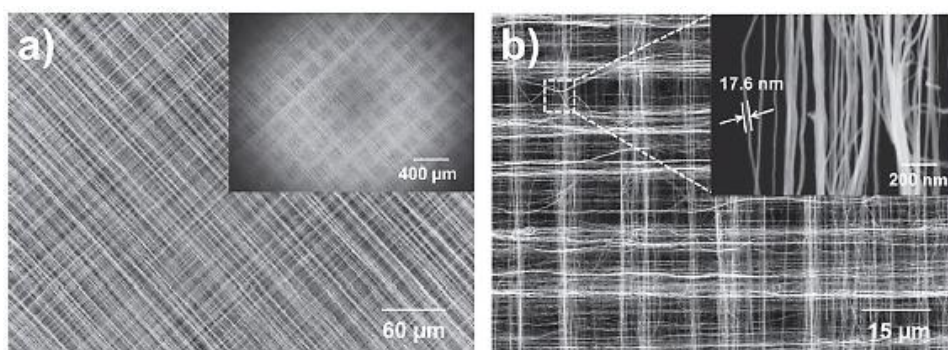
Οι Yang et al. [263] εμπνευσμένοι από τον τριχοειδή ιστό του αίματος δημιούργησαν μία κάθοδο, N-doped ιεραρχικούς νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι αναπτύχθηκαν in-situ πάνω στην επιφάνεια πλέγματος από ανοξείδωτο ατσάλι (N-CNTs@SS), δημιουργώντας έτσι ένα free-standing και εύκαμπτο ηλεκτρόδιο. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η ιεραρχική και πορώδη δομή των N-CNTs μπορεί να παρέχει πολλά κενά για την εναπόθεση των αδιάλυτων προϊόντων της αντίδρασης και ακολούθως αποτρέπεται ο εκφυλισμός των πόρων, ακόμα και σε μεγάλο βάθος αποφόρτισης. Επιπλέον, η 3D διασυνδεδεμένη αγωγίμη δομή της καθόδου διευκολύνει την μεταφορά των ηλεκτρονίων και αερίου στο εσωτερικό της καθόδου. Τέλος, η χρήση πλέγματος από ανοξείδωτο ατσάλι ως υπόστρωμα δημιουργεί ένα ηλεκτρόδιο με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Στο **Σχήμα 68** απεικονίζεται η διαδικασία σύνθεσης των free-standing N-CNTs@SS, όπου τα N-CNTs αναπτύχθηκαν in-situ στην επιφάνεια του ανοξείδωτου ατσαλιού χρησιμοποιώντας σωματίδια σιδήρου ως προκαταλύτη και μελαμίνη ως πηγή αζώτου και άνθρακα. Η κάθοδος είχε ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 9299 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 500 mA g^{-1} και εξαιρετική κυκλική σταθερότητα για 232 κύκλους στην περιορισμένη ειδική χωρητικότητα των 500 mAh g^{-1} και πυκνότητα ρεύματος 500 mA g^{-1} .



Σχήμα 68. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας σύνθεσης του free-standing N-CNTs@SS [263]

Οι Lim et al. [264] δημιούργησαν ένα ανθρακούχο ηλεκτρόδιο από καλά ευθυγραμμισμένες ίνες νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs). Το ηλεκτρόδιο κατασκευάστηκε έχοντας ελεγχόμενη δομή πόρων με ορθογώνια τοποθέτηση των ευθυγραμμισμένων μεμονωμένων φύλλων των MWCNTs χωρίς την χρήση συνδετικού. Στο **Σχήμα 69 (a), (b)** απεικονίζονται οι SEM μικρογραφίες των ινωδών νανοσωλήνων άνθρακα όπου φαίνεται ότι τα καλά ευθυγραμμισμένα φύλλα ινών CNTs, είναι υφασμένα ως μία δομή πλέγματος. Η κάθοδος που

δημιουργήθηκε λειτούργησε αποτελεσματικά κατά την δημιουργία/αποσύνθεση του Li_2O_2 παρέχοντας πρόσβαση στο οξυγόνο στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Επίσης αποτράπηκε το φράξιμο των πόρων του ηλεκτροδίου ακόμα και σε μεγάλο βάθος αποφόρτισης. Το ηλεκτρόδιο οξυγόνου που δημιουργήθηκε είχε ειδική χωρητικότητα 2100 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 4000 mA g^{-1} και ειδική χωρητικότητα 1700 mAh g^{-1} για πυκνότητα ρεύματος 5000 mA g^{-1} μετά από 20 κύκλους.



Σχήμα 69. Σχηματική απεικόνιση των μικρογραφιών SEM του CNT, a) σε χαμηλή μεγέθυνση και b) σε υψηλή μεγέθυνση [264].

Οι Jian et al. [265] δημιούργησαν έναν core-shell καταλυτή CNT@RuO_2 ως ηλεκτρόδιο καθόδου. Ο πυρήνας CNT με διάμετρο 15 nm επιστρώθηκε με κέλυφος RuO_2 πάχους 3.5 nm. Το σύνθετο είχε εξαιρετική καταλυτική ικανότητα κατά την ORR, OER. Η υπέρταση κατά την αποφόρτιση και φόρτιση ήταν 0.21 και 0.51 V, αντίστοιχα, έχοντας ως αποτέλεσμα 79% ενεργειακή απόδοση σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} . Η ειδική χωρητικότητα ήταν 790 mAh g^{-1} για πυκνότητα ρεύματος 500 mA g^{-1} . Το RuO_2 που επιστρώθηκε στον CNT απέτρεψε την επαφή του προϊόντος αποφόρτισης με τους CNTs και έτσι περιορίστηκε η δημιουργία Li_2CO_3 .

Οι Liang et al. [266] ανέφεραν ένα καινοτόμο τρισδιάστατο ηλεκτρόδιο αέρα, NiFeP@NC/BC (BC=biochar). Το ηλεκτρόδιο δημιουργήθηκε με την ανάπτυξη των NiFe-PBS στην επιφάνεια του φύλλου ροδιού και στην συνέχεια έγινε επεξεργασία με ανθρακοποίηση και φωσφοροποίηση (phosphorization) σε Ar ατμόσφαιρα χρησιμοποιώντας κόκκινο φώσφορο ως πηγή του φωσφόρου. Το αποτέλεσμα ήταν η μετατροπή του PBA σε νανοσωματίδια NiFeP , που καταναμήθηκαν ομοιόμορφα στο τρισδιάστατο πλαίσιο άνθρακα (BC). Το ηλεκτρόδιο είχε αρχική ειδική χωρητικότητα 10.9 mAh g^{-1} (με βάση την κάθοδο) σε πυκνότητα ρεύματος 0.05 mA cm^{-2} με υπέρταση αποφόρτισης και φόρτισης 0.21 και 1.04 V, αντίστοιχα. Ακόμα, το ηλεκτρόδιο εμφάνισε σταθερότητα καθώς εκτέλεσε περισσότερους από 90 κύκλους σε εύρος τάσης 2 V-4.5V.

Οι Yoon et al. [267] δημιούργησαν ένα free-standing, πολύ ελαφρύ συλλέκτη ρεύματος-καταλύτη, ηλεκτρόδιο αέρα που αποτελούνταν από νανοράβδους νιτριδίου του κοβάλτιου (Co_4N) αγκιστρωμένα σε N-doped μεμβράνη νανοϊνών άνθρακα ($\text{Co}_4\text{N/CNF}$). Οι

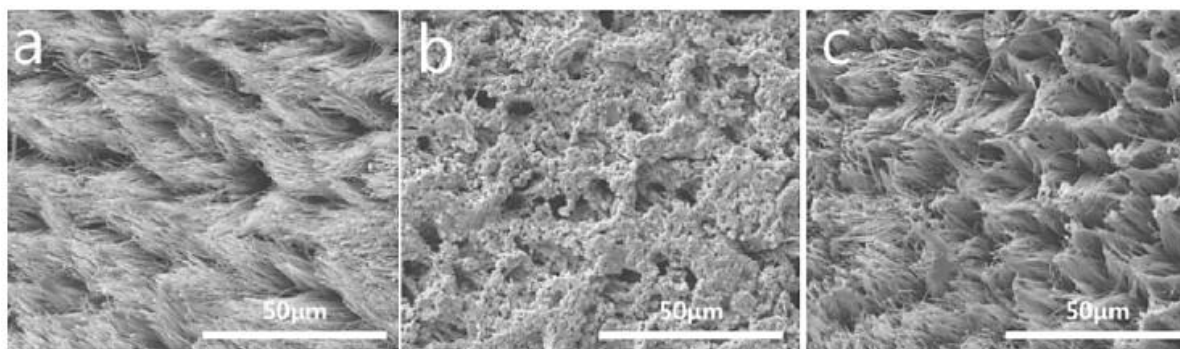
ιδιότητες αυτής της καθόδου ήταν η βελτιωμένη μεταφορά φορτίου λόγω των μεταλλικών στοιχείων. Ακόμα, η επιφάνεια των Co_4N νανοράβδων ήταν επιρρεπής σε οξειδωση προς άμορφο CoO_x , οδηγώντας στο σχηματισμό ενός στρώματος οξειδίου στην επιφάνεια των νανοράβδων που επιτάχυνε τις ORR/OER και προώθησε τον σχηματισμό Li_2O_2 , που έμοιαζε με φιλμ και έτσι εμφανίστηκε μικρή υπέρταση κατά την φόρτιση και μεγάλη διάρκεια ζωής. Σε περιορισμένη ειδική χωρητικότητα 1000 mAh g^{-1} και πυκνότητα ρεύματος 200 mA g^{-1} το ηλεκτρόδιο εμφάνισε σταθερή αντίδραση κατά την φόρτιση/αποφόρτιση για περισσότερους από 100 κύκλους. Ακόμα το ηλεκτρόδιο δεν εμφάνισε μεγάλη υπέρταση για 177 κύκλους όταν η ειδική χωρητικότητα περιορίστηκε στα 500 mAh g^{-1} .

Οι Liang et al. [268] δημιούργησαν μια 3D free standing κάθοδο οξυγόνου χωρίς την χρήση συνδετικού υλικού όπου συστοιχίες νανοβελόνων CoNiO_2 αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια N-doped ανθρακούχο nanonet (SCC-N). Η αρχική ειδική χωρητικότητα ήταν 1654 mAh g^{-1} (με βάση την κάθοδο) σε πυκνότητα ρεύματος 0.05 mA cm^{-2} και η κάθοδος είχε σταθερή κυκλική απόδοση για 147 κύκλους. Η ειδική χωρητικότητα ήταν 513 mAh g^{-1} (με βάση την κάθοδο) σε πυκνότητα ρεύματος 0.1 mA cm^{-2} . Η εξαιρετική ηλεκτροχημική απόδοση του ηλεκτροδίου αποδόθηκε στις καταλυτικές ιδιότητες του CONiO_2 , στην ανοιχτή και διαμπερή δομή των συνυφασμένων ινών άνθρακα που παρέχουν χώρο για την εναπόθεση του Li_2O_2 και διευκολύνουν την μεταφορά μάζας και στην απουσία συνδετικού που είχε ως αποτέλεσμα να περιοριστούν οι παρασιτικές αντιδράσεις.

Μία ακόμα προσέγγιση που αναφέρεται στην βιβλιογραφία είναι η χρησιμοποίηση μη-ανθρακούχων υλικών (carbon free), ως ηλεκτρόδια οξυγόνου ώστε να περιοριστούν οι παρασιτικές αντιδράσεις που εμφανίζονται όταν χρησιμοποιούνται ανθρακούχα υλικά. Αυτά τα ανεξάρτητα (free-standing) ηλεκτρόδια αέρα αποτελούνται από καταλυτικά υλικά που είναι πορώδη, έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και εναποτίθενται απευθείας στον μεταλλικό συλλέκτη ρεύματος έτσι αποφεύγεται η χρήση συνδετικού υλικού. Ανόργανοι πορώδεις καταλύτες όπως τα ευγενή μέταλλα χρυσός (Au), πλατίνα (Pt), παλλάδιο (Pd), ρουθίνιο (Ru), οξείδια μετάλλων όπως το διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2), το οξείδιο του ρουθηνίου (RuO_2), τα νιτρίδια μετάλλων, τα καρβίδια μετάλλων, τα αγωγά πολυμερή, οι περοβσκίτες και τα ternary σουλφίδια μετάλλων με σπινελική δομή όπως το θειούχο κοβάλτιο του χαλκού (CuCo_2S_4) αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως καταλύτες για τις μπαταρίες Li-O₂ [269, 270].

Οι Kim et al. [271] δημιούργησαν μία κάθοδο η οποία αποτελούνταν από νανοσύρματα νικελίου ως υπόστρωμα, τα οποία επικαλύφθηκαν από νανοσωματίδια Au (<30 nm) χωρίς την χρησιμοποίηση συνδετικού υλικού και άνθρακα. Στο **Σχήμα 70** απεικονίζονται οι SEM μικρογραφίες του ηλεκτροδίου (a) όπως αρχικά δημιουργήθηκε, (b) μετά την αποφόρτιση στον 110 κύκλο και (c) μετά την φόρτιση στον 110 κύκλο. Όπως παρατηρείται στο **Σχήμα 70**, μετά την

αποφόρτιση οι πόροι ήταν επικαλυμμένοι με το Li_2O_2 αλλά μετά την φόρτιση οι φραγμένοι πόροι είχαν σχεδόν ανακτηθεί. Επιπλέον, η μορφολογία του Au/Ni ηλεκτροδίου ήταν σχεδόν παρόμοια με αυτή του αρχικού ηλεκτροδίου ακόμα και μετά από τον 110 κύκλο. Το ηλεκτρόδιο που δημιουργήθηκε είχε ειδική χωρητικότητα 921 mAh g^{-1} με βάση το Au σε πυκνότητα ρεύματος 300 mA g^{-1} και ειδική χωρητικότητα 591 mAh g^{-1} με βάση το Au για 110 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 500 mA g^{-1} . Η μπαταρία που δημιουργήθηκε είχε εξαιρετική κυκλική αντιστρεψιμότητα για περισσότερους από 200 κύκλους. Σύμφωνα με τους ερευνητές η απώλεια χωρητικότητας προήλθε από το παθητικό φιλμ που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια της ανόδου λόγω της αντίδρασης με τον ηλεκτρολύτη (TEGDME).



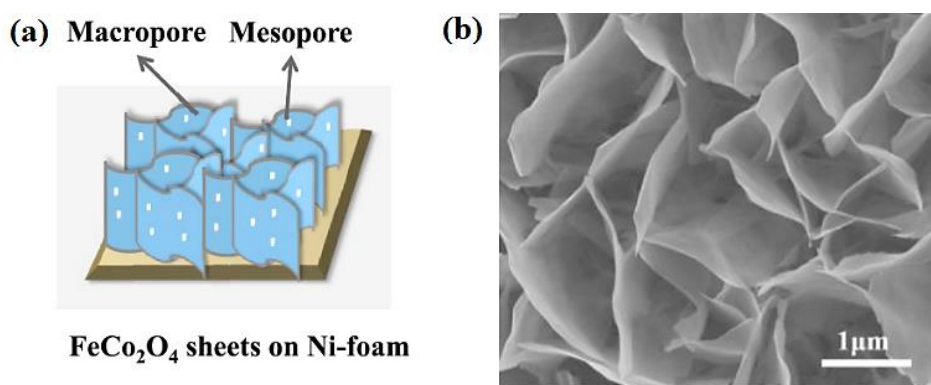
Σχήμα 70. Απεικόνιση των SEM μικρογραφιών του ηλεκτροδίου Au/Ni a) όπως αρχικά δημιουργήθηκε b) μετά την αποφόρτιση στον 110 κύκλο c) μετά την φόρτιση στον 110 κύκλο [271].

Οι Meng et al. [272] δημιούργησαν ένα free-standing ηλεκτρόδιο αέρα από νανόφυλλα οξειδίου του νικελίου (NiO) ενισχυμένα με παλλάδιο (Pd), τα οποία αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια αφρού νικελίου (Pd/NiO@Ni). Το ηλεκτρόδιο αυτό προωθεί τον σχηματισμό Li_2O_2 που μοιάζει με φιλμ που εγγυάται την μεγάλη επιφανειακή επαφή του Li_2O_2 με το ηλεκτρόδιο. Η κάθοδος είχε μεγάλη κυκλική σταθερότητα για 103 κύκλους σε σταθερή ειδική χωρητικότητα 1000 mAh g^{-1} και πυκνότητα ρεύματος 200 mA g^{-1} .

Οι Leng et al. [273] δημιούργησαν ένα 3D free-standing ηλεκτρόδιο χωρίς την χρησιμοποίηση συνδετικού υλικού και άνθρακα για την αποφυγή των παρασιτικών αντιδράσεων. Αρχικά, Co_3O_4 συστάδες νανοσυρμάτων δημιουργήθηκαν απευθείας σε αφρό νικελίου και στην συνέχεια νανοσωματίδια Pd διανεμήθηκαν σε αυτές τις συστάδες. Τα ομοιόμορφα κατανομημένα Pd νανοσωματίδια στις συστάδες Co_3O_4 αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσυρμάτων και ταυτόχρονα επιταχύνουν τις ORR/OER. Το $\text{Pd/Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ ηλεκτρόδιο είχε εξαιρετική απόδοση για 70 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 0.10 mA cm^{-2} σε περιορισμένη χωρητικότητα 300 mAh g^{-1} και ειδική χωρητικότητα $1842.7 \text{ mAh g}^{-1}$ σε πυκνότητα ρεύματος 0.05 mA cm^{-2} .

Οι Long et al. [274] δημιούργησαν ένα 3-D free-standing ηλεκτρόδιο οξυγόνου, στο οποίο δεν χρησιμοποιήσαν άνθρακα και συνδετικό υλικό, από συστοιχίες νανόφυλλων CuCo_2S_4 σε υπόστρωμα αφρού νικελίου. Το ηλεκτρόδιο που δημιουργήθηκε ($\text{CuCo}_2\text{S}_4@\text{Ni}$), είχε εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες, μεγάλη ειδική επιφάνεια για την συσσώρευση του προϊόντος της αντίδρασης και μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω του υποστρώματος νικελίου και της ομοιόμορφης κατανομής των φύλλων CuCo_2S_4 . Το στοιχείο που δημιουργήθηκε είχε υψηλή ειδική χωρητικότητα 9673 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} και πραγματοποίησε 164 κύκλους σε σταθερή ειδική χωρητικότητα 500 mAh g^{-1} και πυκνότητα ρεύματος 200 mA g^{-1} επιδεικνύοντας καλή κυκλική σταθερότητα.

Οι Wang et al. [275] δημιούργησαν ένα free-standing ηλεκτρόδιο που αποτελούνταν από ιεραρχικά νανόφυλλα FeCo_2O_4 που αναπτύχθηκαν πάνω σε αφρό νικελίου ($\text{FeCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}$). Στο **Σχήμα 71 (a)** απεικονίζεται το ηλεκτρόδιο που δημιουργήθηκε και **(b)** η SEM μικρογραφία όπου φαίνεται ότι τα πολυάριθμα διασυνδεδεμένα νανόφυλλα FeCo_2O_4 που ομοιόμορφα αναπτύχθηκαν στον αφρό νικελίου, δημιουργούν μακροπόρους. Οι ανοιχτοί μακροπόροι που σχηματίζονται από τα διασυνδεδεμένα νανόφυλλα παρέχουν μεγάλο κενό για την αποθήκευση του Li_2O_2 αλλά και την διάχυση του οξυγόνου ενώ οι μεσοπόροι που διανεμήθηκαν σε όλα τα νανόφυλλα παρέχουν πολλά ενεργά κέντρα για τις ORR/OER. Το ηλεκτρόδιο είχε ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 7733 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 200 mA g^{-1} με υπέρταση κατά την φόρτιση 0.77 V . Με την απουσία άνθρακα και συνδετικού αποφεύχθηκαν οι παρασιτικές αντιδράσεις, αποτράπηκε έτσι το φράξιμο των πόρων και το ηλεκτρόδιο επηρέασε την μορφολογία του προϊόντος αποφόρτισης έχοντας ως αποτέλεσμα την πιο εύκολη οξειδωση του.



Σχήμα 71. (a) Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτροδίου $\text{FeCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}$. (b) SEM μικρογραφία του $\text{FeCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}$ [275].

Μία ακόμα κατηγορία καταλυτών που έχουν αποκτήσει τεράστιο ενδιαφέρον για τις μη-υδατικές μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου είναι οι διαλυτοί καταλυτές, οξειδοαναγωγικοί διαμεσολαβητές (redox mediators, RMs) [276]. Οι RMs οι οποίοι διαλύονται στον υγρό οργανικό

ηλεκτρολύτη μπορούν να κινούνται ελεύθερα σε αυτόν καταλαμβάνοντας θέση κοντά στο Li_2O_2 , αυξάνοντας έτσι την διεπιφάνεια επαφής τους, σε αντίθεση με τους στέρεους καταλυτές οι οποίοι είναι ακινητοποιημένοι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζουν μεγάλη καταλυτική ικανότητα κατά την OER, μειώνοντας ικανοποιητικά την μεγάλη υπέρταση και ταυτόχρονα μπορούν να περιορίσουν τις παρασιτικές αντιδράσεις [256].

Τα κριτήρια που θα πρέπει να πληρούν οι RMs είναι η καλή διαλυτότητα και κινητικότητα στον ηλεκτρολύτη, δυναμικό μεγαλύτερο από το θεωρητικό δυναμικό σχηματισμού του Li_2O_2 (2.96 V), ώστε να επιτυγχάνεται η καλή καταλυτική δραστηριότητα και να έχουν μεγάλη χημική σταθερότητα έναντι των ενεργών μορφών του οξυγόνου και των άλλων συστατικών της μπαταρίας [256]. Κατά την OER ένα μόριο του RM λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο από το αγώγιμο πλαίσιο της καθόδου και οξειδώνεται σε RM^+ . Το RM^+ με την σειρά του οξειδώνει το προϊόν αποφόρτισης Li_2O_2 και στην συνέχεια το RM^+ ανάγεται στην αρχική του μορφή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μεταφορά των ηλεκτρονίων να γίνεται μέσω του RM αντί μέσω του μονωτικού Li_2O_2 ενισχύοντας έτσι την κινητική της αντίδρασης και οδηγώντας σε δραστική μείωση της υπέρτασης. Η παρουσία στον ηλεκτρολύτη των RMs μπορεί να λειτουργήσει θετικά κατά την ORR καθώς προάγει την αντίδραση μέσα από το μονοπάτι διαλύματος, έχοντας ως επακόλουθο την αύξηση της χωρητικότητας και την αποτροπή του ξαφνικού «θανάτου» της μπαταρίας [256]. Οι RMs μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε ORR οξειδοανωγικούς διαμεσολαβητές όπως το EtV (ethyl viologen) [277] και OER οξειδοανωγικούς διαμεσολαβητές όπως το τετραθειοαφουλβαλένιο (TTF) [278], το ιωδιούχο λίθιο (LiI) [279] και το βρωμιούχο λίθιο (LiBr) [280].

Η εφαρμογή των οξειδοαναγωγικών διαμεσολαβητών στις μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου υπόκειται σε προβλήματα όπως το shuttle effect, καθώς οι RMs διαπερνούν τον διαχωριστή και κατευθύνονται στην άνοδο με αποτέλεσμα την απώλεια των RMs και την αντίδραση με τη μεταλλική άνοδο οδηγώντας στην διάβρωση της αλλά και την απενεργοποίηση των RMs λόγω της χημικής ανάγωγης με την άνοδο. Επιπλέον, ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι RMs είναι η αποσύνθεση τους από το μονήρες οξυγόνο ($^1\text{O}_2$). Οι έρευνες εστιάζονται στην εύρεση RMs οι οποίοι θα έχουν μεγάλη αντίσταση σε παρασιτικές αντιδράσεις, τον περιορισμό του shuttle effect που μπορεί να γίνει με την χρησιμοποίηση του κατάλληλου διαχωριστή και την προστασία της ανόδου [256].

Οι Kwak et al. [281] χρησιμοποίησαν ένα προστατευτικό φιλμ στην επιφάνεια της ανόδου από σύνθετο γραφενίου πολυντοπαμίνης και ελέγξαν την συγκέντρωση του βρωμιούχου λιθίου (LiBr) που χρησιμοποιήθηκε ως RM στον ηλεκτρολύτη DEGDM (diethylene glycol dimethyl ether), για την βελτίωση της κυκλικής απόδοσης της μπαταρίας Li-O₂. Αυτές οι τροποποιήσεις

που έκαναν οι ερευνητές είχαν ως αποτέλεσμα να μειωθεί η τάση κατά την φόρτιση κάτω από 3.4 V και η ενεργειακή απόδοση να είναι 80% για περισσότερους από 150 κύκλους.

Οι Shi et al. [282] δημιούργησαν έναν διαχωριστή, για το περιορισμό του shuttle effect, όπου ένα μείγμα νανόφυλλων MXene και nanofibrils βακτηριακής κυτταρίνης (BC) χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση ενός διαχωριστή ιών γυαλιού (MXene-BC@GF). Τα νανόφυλλα MXene και η βακτηριακή κυτταρίνη συνδέθηκαν μεταξύ τους, μέσα από αυτοσυναρμολόγηση, λόγω των φυσικών αλληλεπιδράσεων τους, δημιουργώντας έτσι μία ιεραρχική τρισδιάστατη πορώδη δομή. Ο οξειδοανωγικός διαμεσολαβητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιωδιούχο λίθιο (LiI). Η μέγιστη ειδική χωρητικότητα που επιτεύχθηκε ήταν 7943 mAh g^{-1} σε εύρος τάσεως 2.2-4.4 V. Το στοιχείο είχε σταθερή φόρτιση/αποφόρτιση για 100 κύκλους σε περιορισμένη ειδική χωρητικότητα 500 mAh g^{-1} και πυκνότητα ρεύματος 250 mA g^{-1} . Η ιεραρχική πορώδης δομή του διαχωριστή που δημιουργήθηκε, παρείχε πολλά ενεργά κέντρα για την δημιουργία δεσμών με το I_3^- περιορίζοντας την διάχυση του και ακόμα τα τρισδιάστατα διασυνδεδεμένα κανάλια του διαχωριστή παρείχαν πολλά μονοπάτια για την διάχυση των ιόντων λιθίου.

Όπως προαναφέρθηκε πρόσφατα το μονήρες οξυγόνο (singlet oxygen, $^1\text{O}_2$) είναι η βασική αιτία των παρασιτικών αντιδράσεων. Το $^1\text{O}_2$, ως πολύ δραστικό είδος οξυγόνου, επιτίθεται στα κύρια μέρη της μπαταρίας όπως τον ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο και τον διαχωριστή δημιουργώντας παρασιτικά προϊόντα τα οποία επικάθονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το επιβλαβές για την μπαταρία $^1\text{O}_2$, θα πρέπει να εξαλειφεται πριν προβεί σε παραστατικές αντιδράσεις [283]. Για αυτό τον λόγο, η αντιμετώπιση του $^1\text{O}_2$ αποτελεί ένα από το πιο επιτακτικά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν ώστε οι μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου να γίνουν πραγματικότητα [284].

Η κύρια ιδέα που εφαρμόζεται στις μπαταρίες Li-O₂ για την αντιμετώπιση του $^1\text{O}_2$ είναι η μετατροπή του σε σταθερό $^3\text{O}_2$ (οξυγόνο τριπλής κατάστασης) μέσα από φυσική απενεργοποίηση (quenching) [284]. Οι παράγοντες απενεργοποίησης έχουν το θετικό ότι αφού απελευθερώσουν το $^3\text{O}_2$ επανέρχονται στην αρχική τους μορφή και είναι επαναχρησιμοποιούμενοι. Τα παράγωγα αμίνης και αζιδίου όπως το DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) και το αζίδιο του νατρίου (NaN_3) είναι δύο φυσικοί quenchers που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες Li-O₂ για την αντιμετώπιση του μονήρους οξυγόνου [284]. Μία δεύτερη προσέγγιση που εξετάζεται στην βιβλιογραφία είναι η χρησιμοποίηση RMs ως quenchers όπως ο RM TEMPO [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl], ο οποίος χρησιμοποιήθηκε σε μία μπαταρία Li-O₂ έχοντας διπλό ρολό, καθώς ήταν ένας διαλυτός καταλυτής για την μείωση της υπέρτασης κατά την φόρτιση και ταυτόχρονα λειτούργησε ως quencher του μονήρους οξυγόνου [283].

Το λίθιο αποτελεί την ιδανική άνοδο για τις μπαταρίες Li-O₂ λόγω του χαμηλού δυναμικού ανάγωγης και της μεγάλης χωρητικότητας του. Όμως, όπως και στις άλλες τεχνολογίες η χρήση λιθίου ως άνοδο ενέχει προκλήσεις, οι οποίες μειώνουν την ενεργειακή απόδοση [256]. Οι στρατηγικές που ακολουθούνται για την αντιμετώπιση των προβλημάτων είναι ίδιες με αυτές που ακολουθούνται σε όλες τις μπαταρίες λιθίου με μεταλλική άνοδο. Η προσθήκη πρόσθετων στον ηλεκτρολύτη είναι μία από τις στρατηγικές που ακολουθούνται, όπως η προσθήκη εξαφθοροφωσφορικό καΐσιο (CsPF₆) που έχει αποδειχθεί ότι περιορίζει την ανάπτυξη δενδριτών καθώς το πρόσθετο αυτό λειτουργεί ως ηλεκτροστατική ασπίδα αποτρέποντας την συσσώρευση του μεταλλικού λιθίου στις αιχμηρές άκρες του ηλεκτροδίου [285]. Η δημιουργία τεχνητού και φυσικού στρώματος SEI είναι μία δεύτερη στρατηγική που ακολουθείται για την προστασία της ανόδου από την συνεχόμενη αντίδραση με τον ηλεκτρολύτη [256].

Οι Liu et al. [286] πρότειναν την προστασία της μεταλλικής ανόδου λιθίου με την δημιουργία ενός τεχνητού προστατευτικού φιλμ, όπου FEC (fluoroethylene carbonate) προστέθηκε σε TEGDME ηλεκτρολύτη. Το φιλμ που δημιουργήθηκε βρέθηκε ότι αποτελείται από Li₂CO₃, LiF, polyene. Το στοιχείο εκτέλεσε 100 κύκλους σε σταθερή ειδική χωρητικότητα 1000 mAh g⁻¹ και πυκνότητα ρεύματος 300 mA g⁻¹ με βελτιωμένη κυκλική σταθερότητα που σύμφωνα με τους ερευνητές οφείλεται στο προστατευτικό φιλμ της ανόδου.

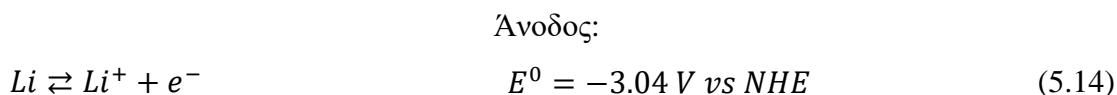
Οι Yu et al. [287] δημιούργησαν ένα self-healing προστατευτικό φιλμ στην επιφάνεια της ανόδου με in-situ προσθήκη στον ηλεκτρολύτη (TEGDME) ορθοπυριτικού τετρααιθυλεστέρα (TEOS). Το στοιχείο είχε καλή κυκλική απόδοση για 144 κύκλους σε σταθερή ειδική χωρητικότητα 1000 mAh g⁻¹ και πυκνότητα ρεύματος 300 mA g⁻¹ που αποδόθηκε στην σταθερότητα της ανόδου λόγω της προσθήκης του TEOS.

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες Li-O₂ πρέπει να χαρακτηρίζονται από σταθερότητα καθώς βρίσκονται σε επαφή με την άνοδο λιθίου και να μην αντιδρούν με τα υπεροξείδια, το singlet oxygen και το προϊόν αποφόρτισης. Επιπλέον, οι ηλεκτρολύτες θα πρέπει να έχουν την ικανότητα να διαλύουν αποτελεσματικά το οξυγόνο, να έχουν την ίδια πολικότητα με την κάθοδο και χαμηλό ιξώδες για να επιταχύνουν την μεταφορά μάζας [255].

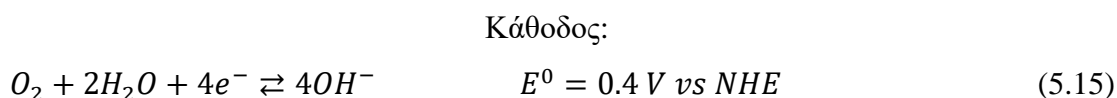
Αρχικά ανθρακικοί οργανικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν από τους ερευνητές όπως LiPF₆ σε PC. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες όμως δεν έχουν σταθερότητα καθώς τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης, αντιδρούν με τον ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας το Li₂CO₃ το οποίο φράζει τους πόρους του ηλεκτροδίου. Οι οργανικοί διαλύτες με βάση τον αιθέρα όπως ο διμεθυλαιθέρας (DME) και το TEGDME έχουν χρησιμοποιηθεί στις μη-υδατικές μπαταρίες Li-O₂ έχοντας ως πλεονεκτήματα ότι μπορούν να λειτουργούν ικανοποιητικά με την μεταλλική άνοδο και εμφανίζουν σταθερότητα έναντι του Li₂O₂. Άλλοι διαλύτες που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι το διμεθυλικό σουλφοξείδιο (DMSO),

διμεθυλομεθαναμίδιο (DMF) και τα ιοντικά υγρά. Τα άλατα που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου έχουν και αυτά σημαντικό ρόλο στην ορθή λειτουργία της μπαταρίας. Τα άλατα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι το εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF₆), το υπερχλωρικό λίθιο (LiClO₄), το τριφλικό λίθιο (LiCF₃SO₃) και το LiTFSI [255].

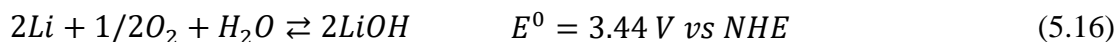
Η δεύτερη κατηγορία μπαταριών λιθίου-οξυγόνου είναι αυτή με υδατικό ηλεκτρολύτη. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι το τελικό προϊόν της αντίδρασης είναι διαλυτό στο νερό και δεν επικάθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η ενεργειακή πυκνότητα της υδατικής μπαταρίας Li-O₂ για αλκαλικό ηλεκτρολύτη είναι 2004 Wh kg⁻¹ [249]. Η πρώτη αναφορά για την υδατική μπαταρία Li-O₂ έγινε το 2004 από τους Visco et al. [288]. Η υδατική μπαταρία Li-O₂ αποτελείται από άνοδο λιθίου, πορώδη κάθοδο οξυγόνου, υδατικό ηλεκτρολύτη και στερεό ηλεκτρολύτη όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 72** [289]. Η αντίδραση που συμβαίνει στην μπαταρία είναι [249]:



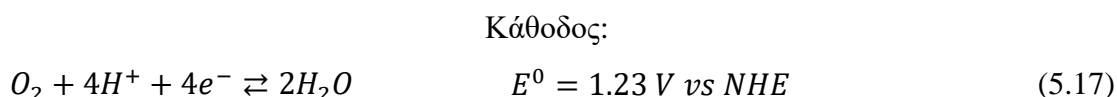
Για αλκαλικό διάλυμα:



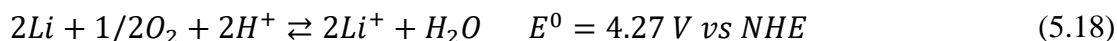
Ολική αντίδραση:



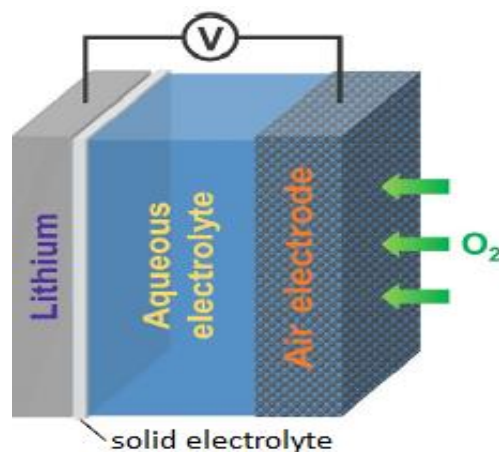
Για όξινο διάλυμα:



Ολική αντίδραση:



Η αντίστροφη αντίδραση πραγματοποιείται κατά την φόρτιση. Αν και το υδροξείδιο του λιθίου (LiOH) είναι διαλυτό στον αλκαλικό υδατικό ηλεκτρολύτη, το όριο διαλυτότητας του είναι 5.25 M σε θερμοκρασία δωματίου. Φτάνοντας στο όριο διαλυτότητας του, το τελικό προϊόν της αντίδρασης είναι το LiOH · H₂O, που φράζει τους πόρους του ηλεκτροδίου μειώνοντας την απόδοση της μπαταρίας. Η χρησιμοποίηση μεγάλης ποσότητας νερού μπορεί να περιορίσει αυτή την εναπόθεση του τελικού προϊόντος αλλά έχει ως επίπτωση την μείωση της ενεργειακής πυκνότητας της μπαταρίας [290].



Σχήμα 72. Σχηματική απεικόνιση της δομής της υδατικής μπαταρίας λιθίου-οξυγόνου [289]

Η βασική πρόκληση που αντιμετωπίζει αυτή η τεχνολογία είναι η προστασία της ανόδου από τα μόρια νερού. Η χρησιμοποίηση στερεού ηλεκτρολύτη ώστε να αποφευχθεί η απευθείας επαφή της με τον υδατικό ηλεκτρολύτη έχει υιοθετηθεί ως λύση στην πρόκληση που προκύπτει. Οι ιδιότητες που θα πρέπει να έχει ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι να είναι χημικά σταθερός με τον υδατικό ηλεκτρολύτη σε διαφορετικά pH, να έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, να μην είναι τοξικός και να έχει χαμηλό κόστος [249]. Ο πιο πολλά υποσχόμενος στερεός ηλεκτρολύτης είναι ο τύπου NASICON ($\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{S}_y\text{O}_{12}$, LAPT) [291]. Άλλοι στερεοί ηλεκτρολύτες που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι ο τύπου γυαλιού Li_2S [292], ο τύπου Garnet ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) [293], ο τύπου LICICON [$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$] [294] και ο τύπου περοβσκίτη ($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, LLTO) [295].

Ο LAPT αν και εμφανίζει σταθερότητα σε υδατικό ηλεκτρολύτη και προστατεύει επιτυχώς την άνοδο από τον ηλεκτρολύτη, είναι ασταθής όταν έρχεται σε απευθείας επαφή με αυτή [290]. Επομένως, οι ερευνητές πρότειναν την χρησιμοποίηση ενός interlayer ως ρυθμιστικό στρώμα μεταξύ της ανόδου και στερεού ηλεκτρολύτη για την αποτροπή της άμεσης επαφής. Κάποια από αυτά τα interlayer που έχουν προταθεί στην βιβλιογραφία είναι το (νιτρίδιο του λιθίου) Li_3N [296] και το $\text{Li}_{3-x}\text{P}(\text{N},\text{O})_4$ (LIPON) [297]. Μία δεύτερη στρατηγική είναι η επίστρωση του στερεού ηλεκτρολύτη με αγωγίμο πολυμερές ή χρησιμοποίηση οργανικού διαλυτή ως ρυθμιστικό στρώμα (buffer layer) [249].

Οι Nemori et al. [298] χρησιμοποίησαν ένα στερεό ηλεκτρολύτη τύπου NASICON ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$, LANTP) ως διαχωριστή για τις υδατικές μπαταρίες $\text{Li}-\text{O}_2$. Ο υδατικός ηλεκτρολύτης ήταν 10 LiCl με 1.5 M LiOH και το ηλεκτρόδιο οξυγόνου αποτελούνταν από MnO_2 και αγωγίμο Ketjen black. Ακόμα, χρησιμοποίησαν ένα ρυθμιστικό στρώμα 4 M LIFSI σε DME μεταξύ της ανόδου και του στερεού ηλεκτρολύτη. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη ήταν $9.1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ στους 25 °C. Η μπαταρία που

δημιουργήθηκε λειτούργησε για 30 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 0.26 mA cm^{-2} . Η ειδική χωρητικότητα της καθόδου ήταν 1750 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 0.32 mA cm^{-2} .

Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από νερό, βάση/οξύ και άλατα λιθίου. Τα ισχυρά ανόργανα οξέα τείνουν να διαβρώνουν το στερεό ηλεκτρολύτη και για αυτό αποφεύγονται, σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Ασθενέστερα οξέα όπως οξικό οξύ (CH_3COOH) και φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) έχουν αναφερθεί ως καλύτερες επιλογές για τις υδατικές μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου. Πάραυτα και αυτές τείνουν να διαβρώνουν τον LAPT. Η χρησιμοποίηση συζυγούς βάσης όπως το διυδροφωσφορικό λίθιο (LiH_2PO_4) είναι ένας τρόπος για την προστασία του στερεού ηλεκτρολύτη. Επίσης, γίνεται αναφορά και για την χρησιμοποίηση μηλονικού οξέος στον υδατικό ηλεκτρολύτη για την αύξηση της ειδικής χωρητικότητας και την καθυστέρηση της δημιουργίας των αδιάλυτων προϊόντων της αποφόρτισης. Τα άλατα που χρησιμοποιούνται στους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες περιλαμβάνουν το LiOH , το νιτρικό λίθιο (LiNO_3) και το χλωριούχο λίθιο (LiCl) [299].

Τα ευγενή μέταλλα χαρακτηρίζονται ως οι ιδανικότεροι καταλύτες για τις υδατικές μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου. Επιπλέον, η χρήση ηλεκτροκαταλυτών διπλής δράσης όπως Pt/C+IrO_2 έχει αναφερθεί ότι οδηγεί σε καλές ιδιότητες κατά την φόρτιση και αποφόρτιση της μπαταρίας [249]. Άλλοι ηλεκτροκαταλύτες που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για τις υδατικές μπαταρίες Li-O_2 είναι το γραφένιο, τα νανοςύνθετα άνθρακα με μεταλλικά νανοσωματίδια και τα οξειδία, νιτρίδια, σουλφίδια μετάλλων [300, 301].

Η τρίτη κατηγορία μπαταριών λιθίου-οξυγόνου που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι η υβριδική τεχνολογία η οποία αποτελείται από μεταλλική άνοδο λιθίου και κάθοδο οξυγόνου. Οργανικός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με την άνοδο της μπαταρίας και υδατικός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με την κάθοδο οξυγόνου. Οι δύο ηλεκτρολύτες διαχωρίζονται από ένα στερεό ηλεκτρολύτη. Το πρόβλημα με την υβριδική τεχνολογία είναι η διαφορετικοί ρυθμοί μεταφοράς μάζας μεταξύ των ηλεκτρολυτών και η έρευνα τους έχει παραμείνει στάσιμη [255].

Η τέταρτη κατηγορία είναι οι μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου στερεάς κατάστασης. Το προϊόν αποφόρτισης των μπαταριών λιθίου-οξυγόνου με στερεό ηλεκτρολύτη είναι ίδιο με αυτό των μη-υδατικών μπαταριών. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και να εμφανίζουν σταθερότητα προς την μεταλλική άνοδο. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες όπως και στην περίπτωση των υδατικών μπαταριών χρειάζονται ένα interlayer ανάμεσα στην άνοδο και τον στερεό ηλεκτρολύτη για να αποφευχθεί η επαφή τους [255].

Οι Zhao et al. [302] δημιούργησαν έναν υβριδικό στερεό ηλεκτρολύτη για τις μπαταρίες Li-O_2 στερεάς κατάστασης, που αποτελούνταν από με πολυμερικό ηλεκτρολύτη

(TEGDME, LiClO₄, PVDF-HFP, acetone) εμποτισμένο σε τρισδιάστατη πορώδη μικροδομή GARNET (Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂, LLZTO) με στόχο την ενίσχυση της ασφάλειας και της κυκλικής σταθερότητας της μπαταρίας. Η τρισδιάστατη μικροδομή garnet λειτουργεί αποτελεσματικά για την καταστολή των δενδριτών λιθίου και ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης γέλης εξασφαλίζει την υψηλή την ιοντική αγωγιμότητα. Επιπλέον, ο υβριδικός αυτός ηλεκτρολύτης (PSSE/GPE) εμποδίζει την διάχυση του οξυγόνου προς την άνοδο και είναι συμβατός με την μεταλλική άνοδο και το ηλεκτρόδιο οξυγόνου. Η μπαταρία είχε αρχική ειδική χωρητικότητα 7540 mAh g⁻¹ σε πυκνότητα ρεύματος 312.5 mA g⁻¹. Σε σταθερή ειδική χωρητικότητα 1250 mAh g⁻¹ και σε πυκνότητα ρεύματος 312.5 mA g⁻¹ η μπαταρία έκανε 194 κύκλους χωρίς απώλεια χωρητικότητας.

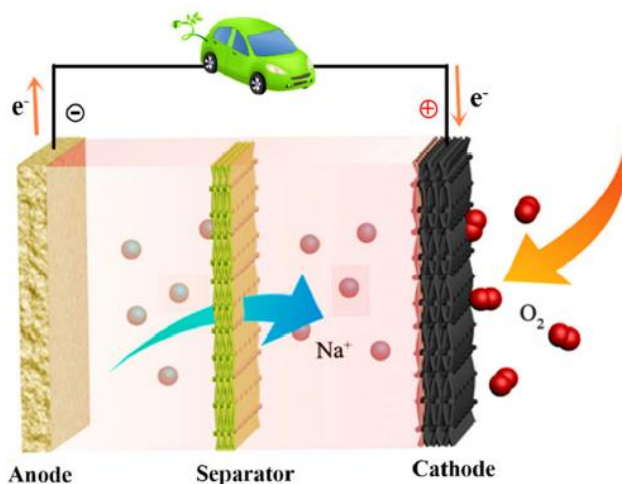
Η δημιουργία μπαταριών που θα μπορούν να λειτουργούν με ατμοσφαιρικό αέρα και όχι με καθαρό οξυγόνο, είναι η επόμενη πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπιστεί από την ερευνητική κοινότητα και την βιομηχανία, για την πρακτική εφαρμογή των μπαταριών λιθίου-αέρα. Οι περισσότερες μπαταρίες λιθίου-αέρα που έχουν ερευνηθεί χρησιμοποιούν καθαρό οξυγόνο ως ενεργό υλικό καθόδου, για να αποφευχθεί η εισαγωγή στην μπαταρία άλλων μορίων όπως διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο και υγρασία τα οποία συμμετέχουν στις αντιδράσεις δημιουργώντας παρασιτικά προϊόντα όπως LiOH, Li₂CO₃ που δεν αποσυντίθενται εύκολα, επικάθονται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και ταυτόχρονα διαβρώνουν το ηλεκτρόδιο της ανόδου, μειώνοντας την ζωή της μπαταρίας [303].

Είναι χαρακτηριστικό ότι το 99.999% των ερευνών γίνονται με την χρησιμοποίηση καθαρού οξυγόνου [303]. Κάποιες από τις στρατηγικές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ατμοσφαιρικός αέρας είναι η ανάπτυξη μίας εσωτερικής μεμβράνης-διαχωριστή που να εμποδίζει τα μόρια του αέρα να διέρχονται προς την άνοδο. Συνήθως οι διαχωριστές που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από ίνες γυαλιού και πολυπροπυλένιο που αδυνατούν να προστατέψουν την άνοδο. Μη πορώδης πολυουρεθάνη έχει αναφερθεί ότι εμποδίζει αποτελεσματικά την διαπερατότητα των μορίων οξυγόνου και του νερού. Εκτός από την ανάπτυξη εσωτερικών μεμβρανών-διαχωριστών, η ανάπτυξη εκλεκτικών μεμβρανών οξυγόνου (OSMs) οι οποίες παρέχουν μεγάλη διαπερατότητα στο οξυγόνο αλλά εμποδίζουν τα άλλα αέρια να εισέλθουν στην μπαταρία, αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως μία αξιόπιστη στρατηγική για την αντιμετώπιση των ανεπιθύμητων αερίων. Τα βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία OSMs μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες: i) πολυσιλοξάνες, λάδια σιλικόνης, πολυδιμεθυλοσιλοξάνη, ii) φθοριούχους υδρογονάνθρακες, πολυαιθέρες (Krytox 1506), πολυανιλίνη (PANI), πολυτετραφθοροαιθυλένιο, iii) μεταλλικά οργανικά πλαίσια [303].

5.2 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νατρίου-αέρα (οξυγόνου)

Οι μπαταρίες μέταλλου-αέρα βρίσκονται κάτω από την διερεύνηση τα τελευταία χρόνια λόγω της μεγάλης χωρητικότητας και ενεργειακής πυκνότητας που παρέχουν. Οι περισσότερες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στις μη-υδατικές μπαταρίες Li-O₂ λόγω της μεγάλης θεωρητικής ενεργειακής πυκνότητας που έχουν έναντι των άλλων τεχνολογιών μέταλλου-αέρα. Πάραυτα, τα προβλήματα που αντιμετωπίζει η τεχνολογία Li-O₂ έχουν ωθήσει τους ερευνητές στην μελέτη εναλλακτικών μπαταριών μέταλλου-αέρα. Η επαναφορτιζόμενη μπαταρία νατρίου-οξυγόνου (sodium-oxygen, Na-O₂) είναι ακόμα μία τεχνολογία μέταλλου-αέρα που έχει αποκτήσει ενδιαφέρον ως μία τεχνολογία νέας γενιάς έχοντας τα πλεονεκτήματα της μεγάλης ενεργειακής πυκνότητας, της αφθονίας του νατρίου στο περιβάλλον και του χαμηλού κόστους. Η πρώτη αναφορά της μπαταρίας Na-O₂ έγινε το 2011 από τους Peled et al. οι οποίοι χρησιμοποίησαν πολυμερικό ηλεκτρολύτη και η μπαταρία λειτουργούσε στους 105 °C [304]. Το 2012 έγινε η πρώτη δημιουργία μπαταρίας νατρίου-οξυγόνου θερμοκρασίας δωματίου από τους Sun et al. η οποία πραγματοποίησε 20 κύκλους λειτουργίας [305].

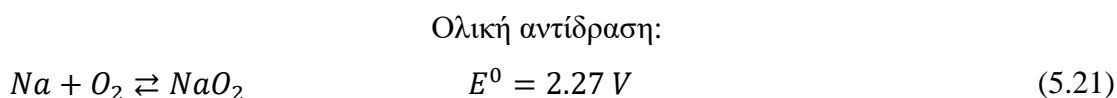
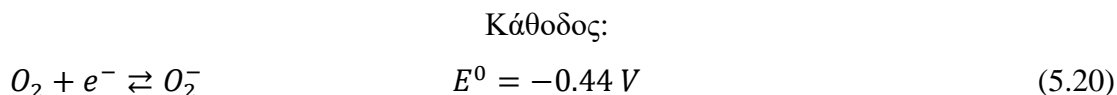
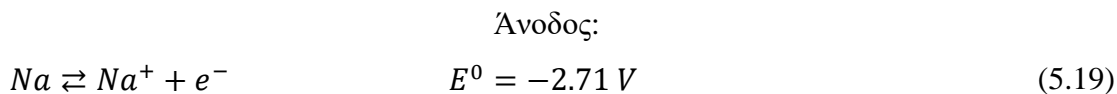
Η μπαταρία νατρίου-οξυγόνου μπορεί να διακριθεί σε δύο τύπους ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη, την μη-υδατική και την υδατική/υβριδική μπαταρία Na-O₂. Οι μη-υδατικές μπαταρίες Na-O₂ αποτελούνται από άνοδο νατρίου, πορώδη κάθοδο οξυγόνου, έναν διαχωριστή και οργανικό ηλεκτρολύτη με βάση τον αιθέρα, όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 73**. Ανάλογα με το τελικό προϊόν αποφόρτισης η μη-υδατική μπαταρία Na-O₂ έχει ενεργειακή πυκνότητα 1602 Wh kg⁻¹ και 1105 Wh kg⁻¹, όταν το τελικό προϊόν της αποφόρτισης είναι το υπεροξείδιο του νατρίου (Na₂O₂) και το οξειδίο του νατρίου (NaO₂), αντίστοιχα [306].



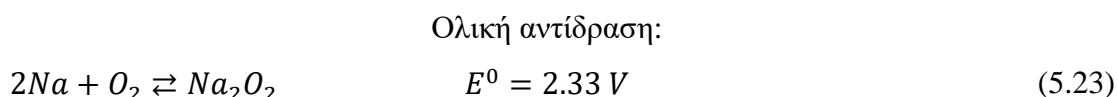
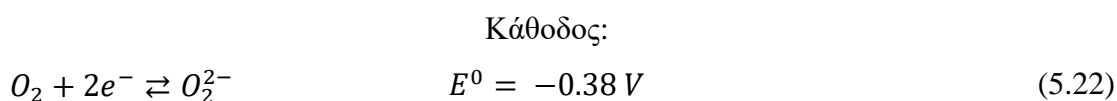
Σχήμα 73. Σχηματική απεικόνιση της δομής της μη-υδατικής μπαταρίας Na-O₂ [306].

Κατά την αποφόρτιση το νάτριο οξειδώνεται σε ιόντα Na⁺ και ηλεκτρόνια τα οποία διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη και του εξωτερικού κυκλώματος, αντίστοιχα. Στην κάθοδο το οξυγόνο ανάγεται σχηματίζοντας O₂⁻ και O₂²⁻. Η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR)

μπορεί να γίνει είτε μέσω ενός ηλεκτρονίου (5.20) είτε μέσω δύο ηλεκτρονίων (5.22) και το τελικό προϊόν της αντίδρασης είναι το NaO_2 ή το Na_2O_2 , αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν έχουν ως εξής [307]:



Η



Κατά την φόρτιση της μπαταρίας Na-O₂ πραγματοποιούνται οι αντίστροφες αντιδράσεις [307]. Μέσα από την θερμοδυναμική ο σχηματισμός του Na₂O₂ είναι πιο ευνοϊκός ($E^0 = 2.33 \text{ V}$) έναντι του NaO₂ ($E^0 = 2.27 \text{ V}$) όμως, ο σχηματισμός του NaO₂ γίνεται μέσω ενός ηλεκτρονίου που το κάνει πιο ευνοϊκό κινητικά, συγκριτικά με τον σχηματισμό του Na₂O₂. Αν και έχουν γίνει πολλές πειραματικές προσπάθειες για τον προσδιορισμό του τελικού προϊόντος κατά την αποφόρτιση, δεν έχουν υπάρξει εμφανή δεδομένα για τους παράγοντες που καθορίζουν το τελικό προϊόν της αποφόρτισης [308].

Η μη-υδατική μπαταρία Na-O₂ αντιμετωπίζει λειτουργικές προκλήσεις που καθυστερούν την εμπορευματοποίηση της. Το φράξιμο των πόρων του ηλεκτροδίου οξυγόνου, λόγω της μονωτικής φύσης του Na₂O₂ και του NaO₂, τα οποία είναι και αδιάλυτα στους οργανικούς ηλεκτρολύτες, έχει ως αποτέλεσμα την εμπόδιση της μεταφοράς των O₂/Na⁺ και τον απότομο τερματισμό της αντίδρασης, πρώτου χρησιμοποιηθεί όλος ο όγκος του ηλεκτροδίου [306]. Η αργή κινητική της αντίδρασης οξείδωσης του Na₂O₂, όταν αυτό είναι το τελικό προϊόν της αντίδρασης, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγάλης υπέρτασης κατά την φόρτιση, σε αντίθεση με την οξείδωση του NaO₂ που εμφανίζει μικρότερη υπέρταση κατά την φόρτιση. Η μεγάλη υπέρταση για την οξείδωση του Na₂O₂ έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενεργειακής απόδοσης της μπαταρίας αλλά και την αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη και της ανθρακούχας καθόδου, που χρησιμοποιείται συνήθως [306]. Τέλος, η οξείδωση της ανθρακούχας καθόδου από τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης O₂⁻, το singlet oxygen αλλά και τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης, Na₂O₂, NaO₂, οδηγούν στον σχηματισμό παρασιτικών προϊόντων τα οποία εναποτίθενται στην

επιφάνεια της καθόδου. Τα προϊόντα αυτά φράζουν τους πόρους και κατά την φόρτιση είναι δύσκολο να αποσυντεθούν οδηγώντας σε περαιτέρω αύξηση της υπέρτασης κατά την φόρτιση [306]. Όπως έχει προαναφερθεί και για τις προηγούμενες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν νάτριο ως άνοδο, η εμφάνιση δενδριτών, το ανομοιόμορφο SEI αλλά και η διάβρωση της ανόδου από τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης της καθόδου έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης φόρτισης [306].

Η προστασία της ανόδου με προσθήκη πρόσθετων στον ηλεκτρολύτη αλλά και με την δημιουργία τεχνητού προστατευτικού φιλμ στην επιφάνεια της ανόδου είναι οι στρατηγικές που ακολουθούνται για την προστασία της ανόδου. Οι στρατηγικές που ακολουθούνται για την κάθοδο είναι η δημιουργία ιεραρχικών πορώδων ηλεκτροδίων οξυγόνου που θα περιορίζουν το φράξιμο των πόρων και θα διευκολύνουν την μεταφορά των O_2/Na^+ και ταυτόχρονα θα έχουν καλές καταλυτικές ιδιότητες κατά τις ORR/OER. Ακόμα, η χρησιμοποίηση καθόδων που δεν περιέχουν ανθρακούχα υλικά ή η προστασία και ενίσχυση των ανθρακούχων υλικών με οξειδία μετάλλων για την αποφυγή των παρασιτικών αντιδράσεων αναφέρεται στην βιβλιογραφία [306].

Οι Zhao et al. [309] δημιούργησαν μία κάθοδο η οποία αποτελούνταν από κάθετα ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα (VACNTs) που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια δικτύων ανοξειδωτού ατσάλιου. Η ειδική χωρητικότητα κατά την αποφόρτιση ήταν 1500 mAh g^{-1} , με βάση τον άνθρακα, σε πυκνότητα ρεύματος 667 mA g^{-1} . Επιπλέον, ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης 4200 mAh g^{-1} επιτεύχθηκε σε πυκνότητα ρεύματος 67 mA g^{-1} (με βάση τον άνθρακα). Ο αέρας που χρησιμοποιήθηκε στο ημιστοιχείο για την διεξαγωγή του πειράματος αποτελούνταν από Ar/O_2 (80/20 vol%), αντί για ροή O_2 , ώστε να αποτραπούν οι παρασιτικές αντιδράσεις.

Οι Sun et al. [310] δημιούργησαν ιεραρχικές πορώδεις σφαίρες άνθρακα (PCSs) ως ηλεκτρόδιο οξυγόνου. Οι μακροπόροι που δημιουργήθηκαν μεταξύ των PCSs και οι νανόποροι μέσα σε κάθε PCS, ενεργοποιούν την αποτελεσματική διάχυση του οξυγόνου στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 74**, οι σφαίρες ανθρακικού μαγγανίου ($MnCO_3$) χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομο υλικό και μετά από πύρωση σε αδρανή ατμόσφαιρα σχηματίστηκαν οι πορώδεις MnO σφαίρες. Ταυτόχρονα ένα λεπτό στρώμα άνθρακα επιστρώθηκε στην επιφάνεια των σφαιρών σχηματίζοντας ένα νανοςύνθετο MnO/C . Οι πορώδεις σφαίρες άνθρακα ελήφθησαν με την τεχνική χάραξης οξέος για την απομάκρυνση του MnO . Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι το προϊόν αποφόρτισης NaO_2 εναποτέθηκε στην επιφάνεια των PCS ως φιλμ το οποίο μπορούσε εύκολα να οξειδωθεί κατά την φόρτιση. Η μπαταρία σε σταθερή ειδική χωρητικότητα 500 mAh g^{-1} και πυκνότητα ρεύματος 2 A g^{-1} εμφάνισε πολύ μικρή υπέρταση και εξαιρετική κυκλική σταθερότητα για

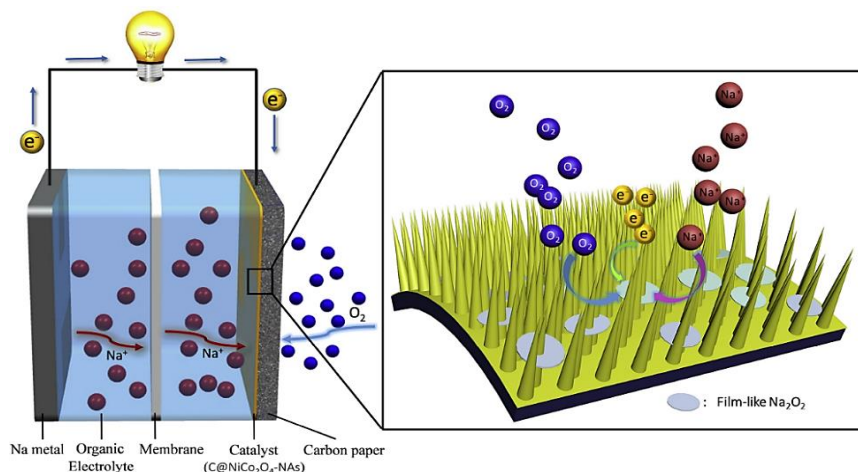
400 κύκλους, με κατά μέσο όρο ενεργειακή απόδοση 84.4% και απόδοση φόρτισης 90.6%. Όταν η μπαταρία λειτουργήσει σε πυκνότητα ρεύματος 4 A g^{-1} και σταθερή ειδική χωρητικότητα 1000 mAh g^{-1} είχε καλή κυκλική σταθερότητα για 150 κύκλους.



Σχήμα 74. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας σύνθεσης των PCS και του ηλεκτροδίου καθόδου κατασκευασμένο από PCS [310].

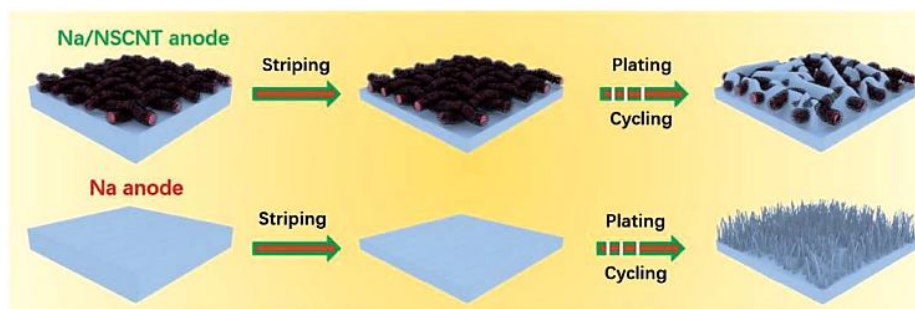
Οι Zhang et al. [311] δημιούργησαν ένα 3D free-standing ηλεκτρόδιο οξυγόνου, χωρίς συνδετικό, το οποίο αποτελούνταν από αεροπηκτώματα γραφενίου ενισχυμένα με άζωτο (N-GA) που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια αφρού νικελίου. Το 3D N-Gas@Ni ηλεκτρόδιο είχε ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης $10950 \text{ mAh g}_{carbon}^{-1}$ σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} και μεγάλη διάρκεια ζωής (100 κύκλους) σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} σε σταθερή ειδική χωρητικότητα $500 \text{ mAh g}_{carbon}^{-1}$. Οι εξαιρετικές ιδιότητες του ηλεκτροδίου οφείλονται στην ενίσχυση με άζωτο το οποίο προώθησε την ομοιόμορφη εναπόθεση του Na₂O₂ στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου, παρέχοντας πολλά ενεργά κέντρα για την μείωση της υπέρτασης.

Οι Liu et al. [312] δημιούργησαν ένα free-standing, χωρίς συνδετικό, ηλεκτρόδιο οξυγόνου που αποτελούνταν από κάθετες συστοιχίες νανοβελόνων NiCo₂O₄ που αναπτύχθηκαν in-situ στην επιφάνεια ανθρακούχου χαρτιού, C@NiCo₂O₄-NAs. Η δομή του ηλεκτροδίου οξυγόνου απεικονίζεται στο **Σχήμα 75**. Η μπαταρία Na-O₂ είχε αρχική ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης $6500 \text{ mAh g}_{NiCo_2O_4}^{-1}$, σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA g^{-1} . Ακόμα, η μπαταρία σε σταθερή ειδική χωρητικότητα 800 mAh g^{-1} και για περισσότερους από 120 κύκλους σταθερή αντιστρέψιμη δημιουργία/αποσύνθεση του Na₂O₂ του οποίου η μορφολογία ήταν σαν φιλμ.



Σχήμα 75. Σχηματική απεικόνιση της δομής του ηλεκτροδίου καθόδου C@NiCo₂O₄-NAs [312].

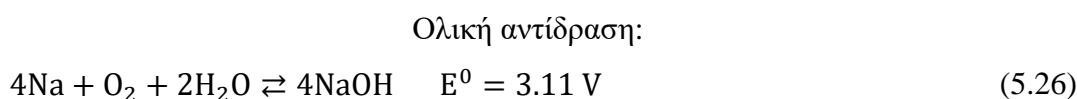
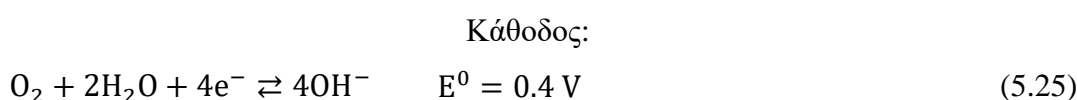
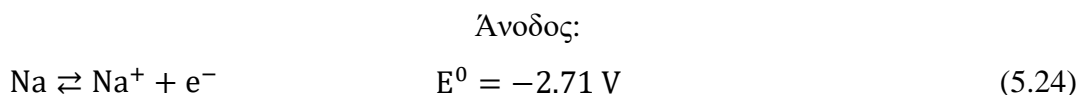
Οι Sun et al. [313] δημιούργησαν ένα interlayer, χαρτί νανοσωλήνα άνθρακα (CNT) ενισχυμένο με άζωτο και θείο με στόχο να περιορίσουν την εμφάνιση δενδριτών. Το σκεπτικό τους ήταν να τοποθετήσουν ένα κομμάτι NSCNT χαρτιού στην επιφάνεια του foil μεταλλικού νατρίου. Στο **Σχήμα 76** απεικονίζεται η διαδικασία επιμετάλλωσης/απογύμνωσης στην άνοδο νατρίου και στην άνοδο Na/NSCNT. Η παρουσία του θείου και του αζώτου μετέτρεψαν το NSCNT στο να είναι “sodiophilic” που είχε ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη εναπόθεση του μεταλλικού νατρίου στο πορώδη NSCNT χαρτί χωρίς τον σχηματισμό δενδριτών. Το Na/NSCNT ηλεκτρόδιο ανόδου είχε απόδοση φόρτισης 99.8% για 500 κύκλους. Η μπαταρία Na-O₂ που δημιουργήθηκε είχε σταθερή κυκλική απόδοση για 90 κύκλους. Για σύγκριση χρησιμοποιήθηκε μία μπαταρία Na-O₂, που χρησιμοποιούσε Na foil που όμως δεν μπόρεσε να ξεπεράσει τους 53 κύκλους καθώς έγινε βραχυκύκλωμα εξαιτίας των δενδριτών που δημιουργήθηκαν.



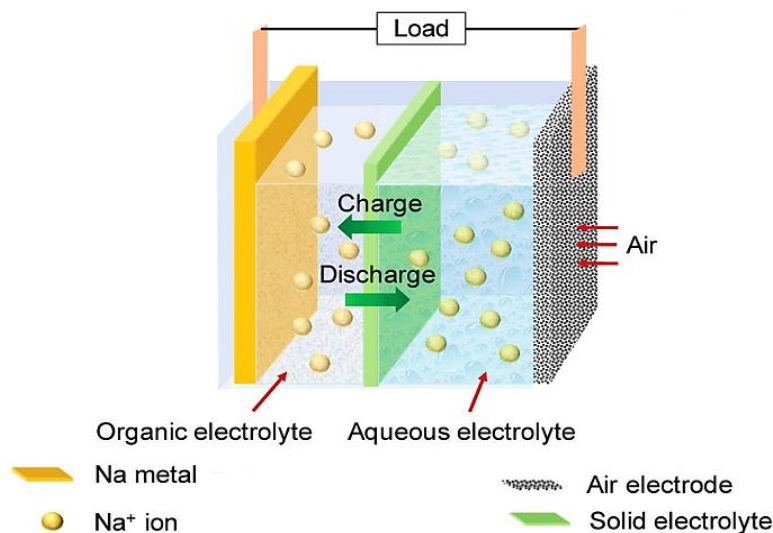
Σχήμα 76. Σχηματική απεικόνιση της επιμετάλλωσης απογύμνωσης στην μεταλλική άνοδο νατρίου και στην άνοδο Na/NSCNT [313].

Η δεύτερη κατηγορία μπαταριών νατρίου-οξυγόνου είναι η υβριδική/υδατική μπαταρία Na-O₂ (HSAB). Η πρώτη αναφορά για την υβριδική μπαταρία νατρίου-οξυγόνου δημοσιεύτηκε το 2013 από τους Hayashi et al. [314]. Στην βιβλιογραφία, η μπαταρία αυτή αναφέρεται είτε ως υβριδική είτε ως υδατική και έχει θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα 2090 Wh kg⁻¹. Στο **Σχήμα 77**, απεικονίζεται μία τυπική υβριδική μπαταρία Na-O₂. Αυτού του τύπου η μπαταρία αποτελείται από άνοδο νατρίου, ηλεκτρόδιο οξυγόνου, μη-υδατικό ηλεκτρολύτη που βρίσκεται

στο ημιστοιχείο ανόδου και αλκαλικό υδατικό ηλεκτρολύτη στο ημιστοιχείο καθόδου. Τα δύο διαλύματα διαχωρίζονται με ένα στερεό ηλεκτρολύτη. Η χρησιμοποίηση υδατικού ηλεκτρολύτη επιτρέπει την χρησιμοποίηση εξωτερικού αέρα σε αντίθεση με την μη-υδατική μπαταρία Na-O₂ όπου χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο για την αποφυγή παρασιτικών αντιδράσεων [307]. Κατά την διάρκεια της αποφόρτισης της μπαταρίας, η άνοδος οξειδώνεται σε Na⁺ και ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται στην κάθοδο της μπαταρίας όπου γίνεται η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR). Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην υδατική μπαταρία νατρίου οξυγόνου έχουν ως εξής [307]:



Κατά την φόρτιση της μπαταρίας οι αντίστροφες αντιδράσεις πραγματοποιούνται. Το τελικό προϊόν της αποφόρτισης είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και είναι διαλυτό στον υδατικό ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να μην συσσωρεύεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αυξάνοντας έτσι την απόδοση της μπαταρίας [307].

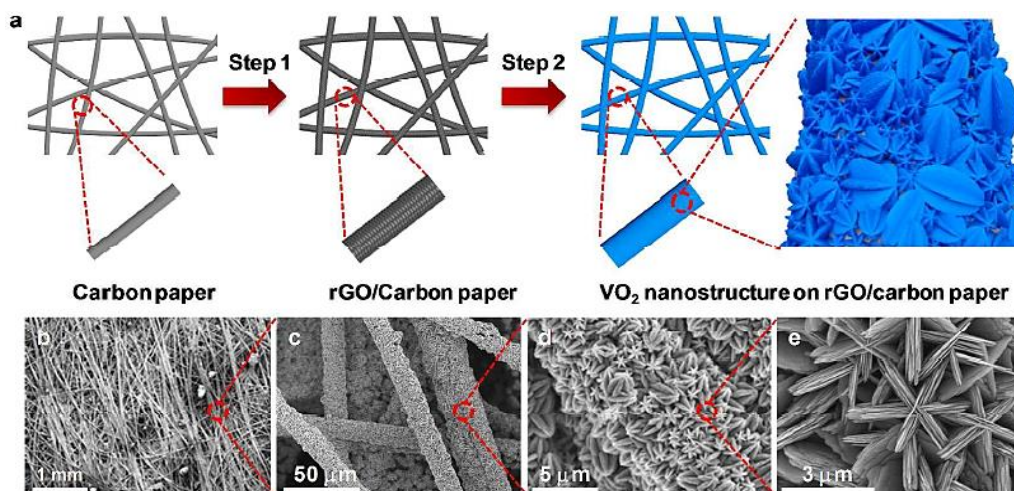


Σχήμα 77. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίας τυπικής υβριδικής μπαταρίας Na-O₂ [308].

Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει μεγάλη προσπάθεια για την βελτίωση της απόδοσης της HSAB. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να πληρούν οι ηλεκτροκαταλύτες που χρησιμοποιούνται στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου της μπαταρίας είναι η καλή αγωγιμότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η πορώδης δομή για την αύξηση της διάχυσης του αέρα και του ηλεκτρολύτη, η καταλυτική ικανότητα για την αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων OER και

ORR, ώστε να μειωθεί η υπέρταση και να αυξηθεί η ενεργειακή απόδοση και κυκλική σταθερότητα της μπαταρίας [307]. Ανθρακούχα υλικά, ενισχυμένα με ανθρακούχα υλικά, ευγενή μέταλλα και τα κράματα τους, οξειδία μετάλλων και υλικά τύπου περοβσκίτη είναι κάποια από τα υλικά που έχουν ερευνηθεί για τις υβριδικές μπαταρίες Na-O₂ [308]. Όπως αναφέρθηκε, η μπαταρία Na-O₂ αποτελείται από μη-υδατικό και υδατικό ηλεκτρολύτη που διαχωρίζονται από ένα στερεό ηλεκτρολύτη για την αποφυγή ανάμειξης των δύο διαφορετικών διαλυμάτων αλλά και την αποφυγή επαφής της ανόδου με τον υδατικό ηλεκτρολύτη. Τα υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται συνήθως, για το καθοδικό ημιστοιχείο, αποτελούνται από υδροξείδιο του καλίου (KOH) και υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) σε νερό. Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται, στο ημιστοιχείο ανόδου, αποτελούνται από διαλυμένα άλατα νατρίου όπως το υπερχλωρικό νάτριο (NaClO₄), NaCF₃SO₃ διαλυμένα σε διαλύτες όπως TEGDME και EC/DMC. Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι τύπου NASICON (Na_{1-x}Zr₂P_{3-x}Si_xO₁₂) [307, 308].

Οι Khan et al. [315] δημιούργησαν ένα ηλεκτρόδιο οξυγόνου το οποίο αποτελούνταν από νανοδομές οξειδίων του βαναδίου (VO₂) που αναπτυχθήκαν σε rGO-επιστρωμένο ανθρακούχο χαρτί (VGC) χωρίς την χρήση συνδετικού υλικού. Η νανοδομή είχε μορφολογία του φυτού carambola και λειτούργησε ως ηλεκτροκαταλύτης διπλής δράσης. Στο **Σχήμα 78** (a) απεικονίζεται η διαδικασία της δημιουργίας του ηλεκτροδίου VGC, (b) και (c) μικρογραφία SEM σε χαμηλή μεγέθυνση, (d) και (e) μικρογραφίες SEM σε υψηλή μεγέθυνση, όπου και φαίνεται το σχήμα carambola της νανοδομής VGC.



Σχήμα 78. a) Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας του ηλεκτροδίου VGC (b-c) χαμηλής μεγέθυνσης μικρογραφίες SEM (d-e) υψηλής μεγέθυνσης μικρογραφίες SEM [315].

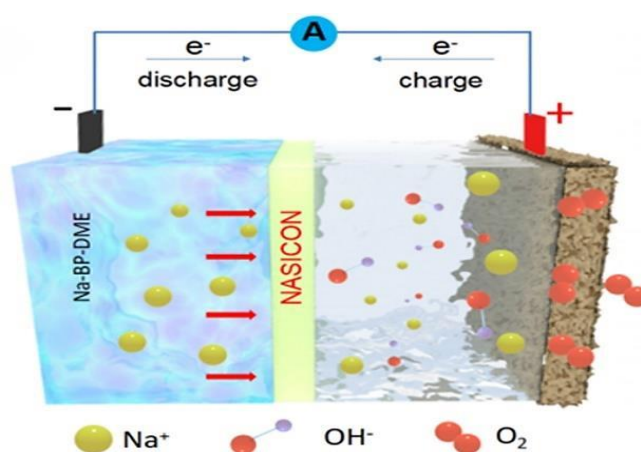
Στο στοιχείο που δημιουργήθηκε ο διαχωριστής ήταν τύπου NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂). Ο οργανικός ηλεκτρολύτης ήταν διαλύτης TEGDME με 1 M NaCF₃SO₃ διαλυμένα άλατα ενώ ο υδατικός αποτελούνταν από 0.1 M NaOH. Το στοιχείο είχε υπέρταση

0.64 V σε πυκνότητα ρεύματος 0.01 mA cm^{-2} , πυκνότητα ισχύος 104 mW g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 80 mA g^{-1} και 81% ενεργειακή απόδοση.

Οι Khan et al. [316] δημιούργησαν 3D νανοδομές θειούχου κασσίτερου (SnS_2) ως ηλεκτρόδιο οξυγόνου. Η τρισδιάστατη δομή του ηλεκτροδίου παρείχε πολλά μονοπάτια για την διευκόλυνση της μεταφοράς του αέρα και πολλά ενεργά κέντρα, αυξάνοντας έτσι την ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα. Το στοιχείο που δημιουργήθηκε αποτελούνταν από διαχωριστή τύπου NASICON, μη-υδατικό ηλεκτρολύτη $1 \text{ M NaCF}_3\text{SO}_3$ σε TEGDME και 0.1 M NaOH υδατικό ηλεκτρολύτη. Η μπαταρία είχε 0.52 V συνολική υπέρταση και 83% ενεργειακή απόδοση σε πυκνότητα ρεύματος 5 mA g^{-1} και ακόμα, πυκνότητα ισχύος 300 mW g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 240 mA g^{-1} .

Οι Wu et al. [317] ερεύνησαν μεταλλικά-οργανικά πλαίσια (MOFs)-doped νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ως ηλεκτροκαταλύτες διπλής δράσης. Το MOF-NCNTs είχε εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες κατά την ORR/OER και μεγαλύτερη διάρκεια σε σύγκριση με τους εμπορικούς Pt/C καταλύτες. Σύμφωνα με τους ερευνητές οι εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες του MOF-NCNTs προέρχονται από την συνεργική δράση μεταξύ του doped-αζώτου και των νανοσωματιδίων Co στο εσωτερικό των νανοσωλήνων άνθρακα. Ο διαχωριστής που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$), μη-υδατικός ηλεκτρολύτης $1 \text{ M NaCF}_3\text{SO}_3$ σε TEGDME και υδατικός ηλεκτρολύτης 1 M NaOH . Η ενεργειακή απόδοση ήταν 87% για 35 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 0.1 mA cm^{-2} .

Οι Liang et al. [318] τροποποίησαν την άνοδο της υδατικής μπαταρίας Na-O₂ ώστε να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των δενδριτών. Στο **Σχήμα 79** απεικονίζεται η υβριδική μπαταρία Na-O₂ που δημιουργήθηκε.



Σχήμα 79. Σχηματική απεικόνιση της μπαταρίας Na-O₂ με την υγρή άνοδο [318].

Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν υγρή άνοδο όπου το νάτριο διαλύθηκε σε ένα μείγμα από αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αιθέρες που λειτούργησε ταυτόχρονα ως άνοδος και οργανικός ηλεκτρολύτης. Η προετοιμασία της ανόδου έγινε διαλύοντας 0.23 g μεταλλικού

νατρίου και 1.54 g διφαινύλιο (BP) σε 10 ml DME διαλύτη και το αποτέλεσμα ήταν 1 M Na-BP-DME διάλυμα. Το ηλεκτρόδιο καθόδου αποτελούνταν από Pt/C καταλύτη, ο υδατικός ηλεκτρολύτης ήταν 1 M NaOH και ο διαχωριστής ήταν τύπου NASICON. Η μπαταρία που δημιουργήθηκε είχε πολύ μικρή υπέρταση 0.14 V σε πυκνότητα ρεύματος 0.1 mA cm^{-2} , υψηλή ενεργειακή απόδοση 95.3% και μέγιστη πυκνότητα ισχύος 39 mW cm^{-2} . Η μπαταρία εξετάστηκε για 80 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 0.1 mA cm^{-2} με μέση ενεργειακή απόδοση 85%.

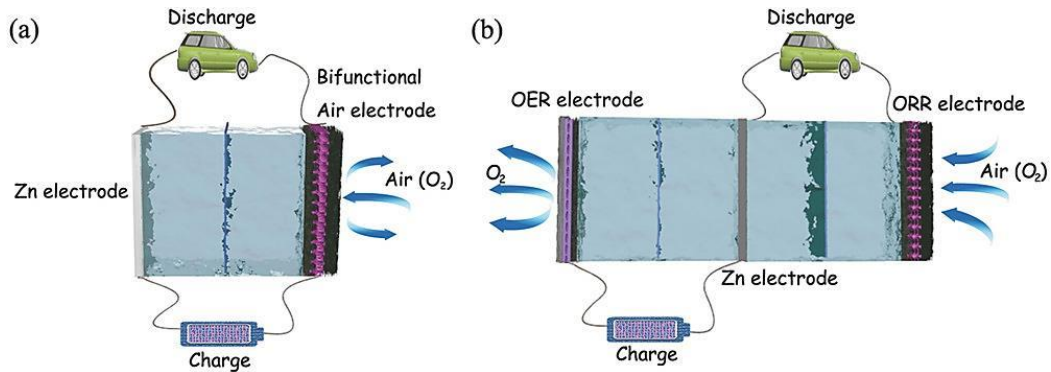
5.3 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα

Η πρώτη αναφορά για τις μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα (Zinc-air, ZABs) έγινε το 1878, με ένα σύρμα αργυρού να λειτουργεί ως το ηλεκτρόδιο οξυγόνου [319]. Το 1932 η μη-επαναφορτιζόμενη μπαταρία Zn-air, η οποία αποτελούνταν από πορώδη άνθρακα και συλλέκτη ρεύματος νικελίου, εμπορευματοποιήθηκε αρχικά σε ακουστικά βαρηκοΐας και στην συνέχεια μέχρι την δεκαετία του 1970 είχε βρει απήχηση σε εφαρμογές όπως σεισμική τηλεμετρία, στην σιδηροδρομική σηματοδότηση, ακόμα και σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα [320].

Αν και η μπαταρία ψευδαργύρου-αέρα έχει βρει εφαρμογή σε πολλά συστήματα δεν παύει να είναι μία μη-επαναφορτιζόμενη μπαταρία που αδυνατεί να καλύψει τις ανάγκες της αγοράς, όπως των ηλεκτρικών/υβριδικών αυτοκινήτων και γενικότερα των ηλεκτρονικών συσκευών. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα και η ανάπτυξη επαναφορτιζόμενων μπαταριών Zn-air έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω των πλεονεκτημάτων που εμφανίζουν όπως η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα 1218 Wh kg^{-1} , 6136 Wh L^{-1} , το χαμηλό κόστος, καθώς ο ψευδάργυρος που αποτελεί το τέταρτο σε αφθονία στοιχείο στον φλοιό της γης, έτσι είναι διαθέσιμο και φθινό για την μαζική παραγωγή μπαταριών [320].

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα διαχωρίζονται σε δύο τύπους, τις μηχανικά και τις ηλεκτρικά επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο τύπων είναι ότι οι μηχανικά επαναφορτιζόμενες, φορτίζονται με την αντικατάσταση της ανόδου ψευδαργύρου με μία καινούργια ενώ οι ηλεκτρικά επαναφορτιζόμενες μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική μέσα από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι μηχανικά επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λόγω της πολύπλοκης διαδικασίας αντικατάστασης της ανόδου, αποτελούν μία ασύμφορη τεχνολογία. Για αυτό τον λόγο οι ηλεκτρικά επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ψευδαργύρου αέρα είναι οι πιο πολλά υποσχόμενες ως προς την ανάπτυξή τους. Αυτές με την σειρά τους κατηγοριοποιούνται σε διαμόρφωση δύο και τριών ηλεκτροδίων [321]. Στο **Σχήμα 80 (a)** απεικονίζεται η μπαταρία Zn-air δύο ηλεκτροδίων και **(b)** τριών ηλεκτροδίων. Η διαφορά έγκειται ότι στην διαμόρφωση των τριών ηλεκτροδίων, **Σχήμα 80 (b)**, οι αντιδράσεις ORR/OER συμβαίνουν σε δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια αέρα ενώ στην διαμόρφωση των δύο ηλεκτροδίων, **Σχήμα 80 (a)**, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις της καθόδου συμβαίνουν σε ένα

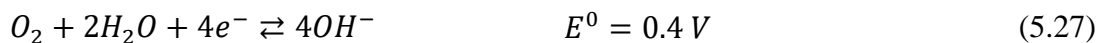
ηλεκτρόδιο αέρα διπλής δράσης. Το πλεονέκτημα της μπαταρίας τριών ηλεκτροδίων είναι οι περισσότεροι κύκλοι που μπορούν να πραγματοποιηθούν όμως το μεγαλύτερο βάρος και όγκος που έχει, οδηγεί στην μείωση της πυκνότητας ισχύος και της ενεργειακής πυκνότητας. Για αυτό τον λόγο, οι περισσότερες έρευνες για την ανάπτυξη των επαναφορτιζόμενων μπαταριών ψευδάργυρου-αέρα πραγματοποιούνται στην διάταξη των δύο ηλεκτροδίων [320].



Σχήμα 80. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης των a) δύο ηλεκτροδίων και b) των τριών ηλεκτροδίων της μπαταρίας ψευδαργύρου-αέρα [320].

Στην γενική της μορφή η επαναφορτιζόμενη μπαταρία Zn-air (δύο ηλεκτροδίων) αποτελείται από μεταλλική άνοδο ψευδαργύρου, από ένα ηλεκτρόδιο αέρα διπλής δράσης (bifunctional), έναν διαχωριστή και αλκαλικό ηλεκτρολύτη. Κατά την αποφόρτιση, η άνοδος ψευδαργύρου χάνει δύο ηλεκτρόνια και οξειδώνεται σε Zn²⁺. Τα δύο ηλεκτρόνια που απελευθερώθηκαν από την άνοδο μεταφέρονται στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου και ανάγουν το οξυγόνο σε ιόντα υδροξυλίου (OH⁻). Αυτά τα ιόντα υδροξυλίου στην συνέχεια μετακινούνται στην άνοδο όπου αντιδρούν με τον ψευδάργυρο σχηματίζοντας ιόντα Zn(OH)₄²⁻. Όταν τα ιόντα Zn(OH)₄²⁻ φτάσουν σε υπερκορεσμό στον αλκαλικό ηλεκτρολύτη, διασπώνται σε αδιάλυτα οξείδια του ψευδαργύρου (ZnO). Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην μπαταρία Zn-air είναι [320]:

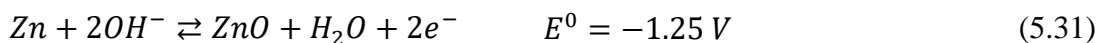
Κάθοδος:



Άνοδος:



Συνολικά στην άνοδο:



Ολική αντίδραση:



Κατά την διάρκεια της φόρτισης οι αντιστροφές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα. Παρόλα τα πλεονεκτήματα των επαναφορτιζόμενων μπαταριών Zn-air, αντιμετωπίζουν επίσης λειτουργικές προκλήσεις. Στην άνοδο της μπαταρίας οι προκλήσεις που εμφανίζονται είναι η δημιουργία δενδριτών, η διάβρωση της ανόδου λόγω της δημιουργίας υδρογόνου (HER) κατά την λειτουργία της μπαταρίας, που οφείλεται στο ότι το δυναμικό αναγωγής των Zn/ZnO είναι χαμηλότερο από αυτό της HER (Hydrogen Evolution Reaction) [322]. Αυτή η παρασιτική αντίδραση μεταξύ της ανόδου και του ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση του ψευδάργυρου και του ηλεκτρολύτη και την αύξηση της εσωτερικής πίεσης λόγω της δημιουργίας H₂ και οδηγεί τελικά σε απώλεια χωρητικότητας και την μείωση της απόδοσης φόρτισης του ηλεκτροδίου ψευδαργύρου [322].

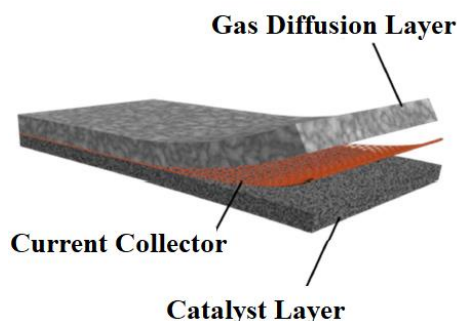
Μία ακόμα πρόκληση της ανόδου είναι η αλλαγή του σχήματος, του πάχους και της ειδικής επιφάνειάς της που έχει παρατηρηθεί μετά από πολλούς κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης. Αυτό οφείλεται στην άνιση κατανομή του ρεύματος στις ζώνες αντίδρασης [322]. Τέλος, η παθητικοποίηση της ανόδου οδηγεί σε μείωση της απόδοσης φόρτισης, της ζωής και του rate capability και οφείλεται στο ότι το προϊόν $Zn(OH)_4^{2-}$ το οποίο βρίσκεται κοντά στην άνοδο θα φτάσει στην μέγιστη διαλυτότητά του, κάτι που θα έχει ως αποτέλεσμα την έναρξη της εναπόθεσης ZnO στην επιφάνεια της ανόδου, δημιουργώντας ένα παθητικό φιλμ [322].

Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που υπάρχουν στην άνοδο της μπαταρίας διάφορες στρατηγικές ακολουθούνται στην βιβλιογραφία. Η επιλογή ανόδων ψευδάργυρου με μεγάλη ειδική επιφάνεια είναι συνήθως η επιλογή που ακολουθείται. Ποικίλες μορφές μεταλλικού ψευδαργύρου όπως σωματίδια, ίνες, σπόγγοι και αφρός έχουν ερευνηθεί ως πιθανά υλικά ηλεκτροδίων ανόδου ενισχύοντας την απόδοση. Για τον περιορισμό των δενδριτών και της διάβρωσης της ανόδου η τροποποίηση της σύνθεσης και της επιφάνειας είναι απαραίτητη. Η κραματοποίηση του ψευδαργύρου με συγκεκριμένα μέταλλα (Pb, Bi, Sn, In), η τροποποίηση με πρόσθετα χρησιμοποιώντας ανθρακούχο ή πολυμερές συνδετικό υλικό, η επικάλυψη της ανόδου με οξειδία μετάλλων ή πολυμερή και η βελτιστοποίηση της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη χρησιμοποιώντας μη-αλκαλικούς ηλεκτρολύτες ή με την προσθήκη προσθέτων στον ηλεκτρολύτη (K₂CO₃, KF, K₃BO₃) αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως στρατηγικές για την βελτίωση της απόδοσης, της αντιστρεψιμότητας και της ζωής της μεταλλικής ανόδου ψευδάργυρου [323, 324].

Οι Parker et al. [325] δημιούργησαν ένα 3D πορώδες σπογγοειδές ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου. Το ηλεκτρόδιο αρχικά εξετάστηκε σε μη-επαναφορτιζόμενο ημιστοιχείο Zn-air όπου η χρησιμοποίηση του ψευδαργύρου ήταν 90% σε μία αποφόρτιση (728 mAh g⁻¹, με βάση το Zn). Για τον έλεγχο της αντιστρεψιμότητας του ηλεκτροδίου οι ερευνητές δημιούργησαν ένα συμμετρικό ημιστοιχείο όπου δεν εμφανίστηκαν δενδρίτες όταν αυτό λειτούργησε με βάθος αποφόρτισης (DOD) 23%.

Οι Zhou et al. [326] δημιούργησαν έναν νέο τύπου αλκαλικό πολυμερές που αποτελούνταν από PVA και PDDA, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για να επικαλύψει ομοιόμορφα ZnO σωματίδια. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτό το λεπτό φιλμ παρέχει πολλά μονοπάτια μεταφοράς ιόντων και μεγάλο χώρο για την μεταβολή του όγκου του ψευδαργύρου κατά την φόρτιση/αποφόρτιση. Επιπλέον, η αποτροπή της δημιουργίας δένδριτών και της μεταβολής του σχήματος επιτρέπει την καλύτερη κατανομή του ρεύματος και έτσι την μείωση της υπέρτασης. Το ηλεκτρόδιο αυτό είχε ειδική χωρητικότητα 317 mAh g^{-1} μετά από 60 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος 25 mA cm^{-2} .

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου θα πρέπει να έχει χαρακτηριστικά όπως να είναι υδρόφιλο αλλά υδρόφοβο ταυτόχρονα, για να αποτρέπεται η διαρροή υγρού ηλεκτρολύτη προς το περιβάλλον αλλά ταυτόχρονα να εξασφαλίζεται η κατάλληλη υγρασία, να είναι πορώδες για να μπορεί να γίνεται η αποτελεσματική διάχυση του οξυγόνου, να είναι ηλεκτροχημικά σταθερό έναντι του αλκαλικού διαλύματος. Στην τυπική του μορφή το ηλεκτρόδιο οξυγόνου αποτελείται από το καταλυτικό στρώμα, τον συλλέκτη ρεύματος και ένα στρώμα διάχυσης αερίου (GDL). Στο **Σχήμα 81** απεικονίζεται η τυπική δομή του ηλεκτροδίου οξυγόνου [327]. Συνήθως το στρώμα διάχυσης αερίου αποτελείται από ανθρακούχο υλικό και ένα αδιάβροχο συνδετικό όπως PTFE. Τα προβλήματα που αντιμετωπίζει το ηλεκτρόδιο αέρα είναι η αργή κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου (ORR) και της αντίδρασης έκλυσης του οξυγόνου (OER) που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλής υπέρτασης. Οι έρευνες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη καταλυτών για την επιτάχυνση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ORR/OER ή την ανάπτυξη διπλής δράσης (bifunctional) καταλυτών που θα μπορούν να καταλύουν και τις δύο αντιδράσεις ταυτόχρονα. Οι ηλεκτροκαλύτες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για το ηλεκτρόδιο οξυγόνου είναι τα ευγενή μέταλλα, τα οποία όμως έχουν μεγάλο κόστος, τα οξειδία μετάλλων, οι περοβσκίτες, τα ενισχυμένα ανθρακούχα νανοϋλικά και ο συνδυασμός ηλεκτροκαταλυτών με ανθρακούχα υλικά [320, 328].

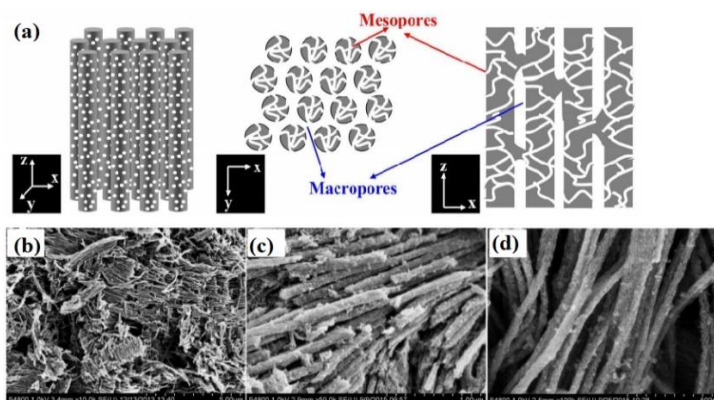


Σχήμα 81. Σχηματική απεικόνιση της δομής του ηλεκτροδίου αέρα [327].

Οι Park et al. [329] δημιούργησαν ένα 3D διατεταγμένο ιεραρχικά μεσοπορώδες οξείδιο του κοβαλτίου (3DOM Co_3O_4) ως ηλεκτροκαταλύτη διπλής δράσης. Το ηλεκτρόδιο

καθόδου είχε υπέρταση 0.85 V σε πυκνότητα ρεύματος 50 mA cm^{-2} . Ακόμα, η μπαταρία λειτούργησε για 200 κύκλους (400 ώρες) σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA cm^{-2} χωρίς την αύξηση της υπέρτασης.

Οι Han et al. [330] δημιούργησαν έναν ηλεκτροκαταλύτη διπλής δράσης που αποτελούνταν από νανοσωματίδια TiO_2 ενισχυμένα με κοβάλτιο. Η μπαταρία είχε ειδική χωρητικότητα και ενεργειακή πυκνότητα 778 mAh g^{-1} και 938.5 Wh kg^{-1} στα 5 mA cm^{-2} , αντίστοιχα, (με βάση τον ψευδάργυρο) και υψηλή κυκλική σταθερότητα εκτελώντας 3150 κύκλους για 1050 ώρες λειτουργίας στα 5 mA cm^{-2} .



Σχήμα 82. (a) Σχηματική απεικόνιση του καταλύτη $\text{RuO}_2\text{-MCNAs}$. (b-d) SEM μικρογραφίες του καταλύτη $\text{RuO}_2\text{-MCNAs}$ [331].

Οι Gou et al. [331] συνέθεσαν επικαλυμμένες με RuO_2 μεσοπορώδεις συστοιχίες νανοϊνών άνθρακα (MCNAs) ως καταλύτη. Στο **Σχήμα 82 (a)** απεικονίζεται η δομή του καταλύτη $\text{RuO}_2\text{-MCNAs}$ και **(b-d)** οι SEM μικρογραφίες του καταλύτη $\text{RuO}_2\text{-MCNAs}$. Η ομοιόμορφη επικάλυψη με RuO_2 και οι μεσοπόροι του υλικού, εγγυώνται την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και την διευκόλυνση της διάχυσης των ιόντων. Επίσης η δομή αυτή του ηλεκτροδίου παρέχει πολλά ενεργά κέντρα για τις ORR/OER, αφού τα μακρομεγέθους κενά μεταξύ των νανοϊνών διευκολύνουν την διάχυση του οξυγόνου. Η μπαταρία σε πυκνότητα ρεύματος 2 A g^{-1} είχε μικρή υπέρταση 0.8 V και καλή κυκλική σταθερότητα για 80 κύκλους με την υπέρταση να παραμένει σταθερή.

Οι Ma et al. [332] δημιούργησαν ένα υβριδικό υλικό που αποτελούνταν από NiCo_2O_4 νανόσφαιρες και νανοσωλήνες άνθρακα ($\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-CNTs}$) ως ηλεκτροκαταλύτη διπλής δράσης για τις ORR/OER. Η μπαταρία είχε πυκνότητα ισχύος 320 mW cm^{-2} σε πυκνότητα ρεύματος 210 mA cm^{-2} . Ακόμα, η υπέρταση ήταν 0.75 V σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA cm^{-2} . Σύμφωνα με τους ερευνητές η καλή ORR/OER δραστηριότητα του ηλεκτροκαταλύτη οφείλεται στις νέες φάσεις της ανόργανης νανόσφαιρας και στο δίκτυο των νανοσωλήνων άνθρακα.

Οι Lyo et al. [333] δημιούργησαν έναν καταλύτη όπου τα νανοσωματίδια Co_9S_8 ενθυλακώθηκαν σε co-doped N,S γραφίτιοποιημένο άνθρακα ($\text{Co}_9\text{S}_8\text{@N,S-C}$). Λόγω της

πληθώρας πόρων (μέσο μέγεθος πόρων 25 nm) και των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του του Co_9S_8 και του στρώματος N,S-C, το $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{N,S-C}$ είχε ολική διαφορά δυναμικού 0.647 V για τις ORR/OER. Η μπαταρία με αυτόν τον καταλύτη είχε πυκνότητα ισχύος 259 mW cm^{-2} , ειδική χωρητικότητα 862 mAh g^{-1} , με βάση την άνοδο, και μετά από 110 ώρες συνεχής λειτουργίας η ενεργειακή απόδοση μειώθηκε μόνο κατά 4.83%.

Η μεγάλη θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα, η ασφάλεια και το χαμηλό κόστος της επαναφορτιζόμενης μπαταρίας ψευδαργύρου-αέρα την καθιστούν μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία νέας γενιάς. Παρά τις πολλές έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί και την πρόοδο που έχει γίνει τα τελευταία χρόνια υπάρχουν ακόμα προκλήσεις, όπως η χαμηλή ενεργειακή απόδοση και ο χαμηλός κύκλος ζωής, που θα πρέπει να επιλυθούν πριν την ευρύτερη εμπορευματοποίηση της. Οι μελλοντικές έρευνες πρέπει να επικεντρωθούν στην σχεδίαση ανόδων που να εμποδίζουν την εμφάνιση δένδριτών, τη σύνθεση ηλεκτροκαταλυτών με ενισχυμένη ηλεκτροχημική απόδοση, την κατανόηση του μηχανισμού της καταλυτικής διαδικασίας και την βελτιστοποίηση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων [334].

Κεφάλαιο 6.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε η βιβλιογραφική ανασκόπηση των κλασικών εμπορικών επαναφορτιζόμενων μπαταριών και αναφέρθηκαν τα βασικά τους χαρακτηριστικά, καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε η ανασκόπηση των επαναφορτιζόμενων μπαταριών νέας γενιάς και οι τελευταίες τεχνολογικές εξελίξεις που έχουν να κάνουν με αυτές.

Επί του παρόντος, η μπαταρία ιόντων-λιθίου παραμένει η μπαταρία επιλογής, για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Όμως, η ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας ιόντων-λιθίου παραμένει χαμηλή (250-500 Wh kg⁻¹) αδυνατώντας έτσι να καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος των ενεργειακών αναγκών και ειδικότερα της ηλεκτρο-αυτοκινητοβιομηχανίας. Επιπρόσθετα, το κόστος της είναι υψηλό και η αυξανόμενη ανησυχία για την μείωση της διαθεσιμότητας των φυσικών πηγών του λιθίου, του κοβαλτίου και του νικελίου, αποτελούν σημαντικούς περιοριστικούς παράγοντες για την χρήση της μπαταρίας ιόντων-λιθίου σε εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας. Με γνώμονα αυτούς τους περιορισμούς η ερευνητική κοινότητα κάνει προσπάθειες για την βελτίωση της απόδοσης της μπαταρίας ιόντων-λιθίου και ερευνά εναλλακτικές χημείες για την δημιουργία επαναφορτιζόμενων μπαταριών νέας γενιάς. Η εισαγωγή νανοδομημένων ενεργών υλικών, μεταλλικών ανόδων, στερεών ηλεκτρολυτών και καθόδων τύπου μετατροπής θα δώσει την ευκαιρία για την μελλοντική ανάπτυξη επαναφορτιζόμενων μπαταριών με ενισχυμένη ενεργειακή πυκνότητα, χαμηλότερο κόστος, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής που συνάμα θα είναι χαρακτηριστικά φιλικότερες προς το περιβάλλον.

Οι ερευνητικές ομάδες έχουν κάνει μεγάλες προσπάθειες ώστε να συνδέσουν την βασική τους εργασία, με το πεδίο των μπαταριών, με αποτέλεσμα χιλιάδες επιστημονικές εργασίες να έχουν δημοσιευτεί την τελευταία δεκαετία. Όλες αυτές οι προσπάθειες επικεντρώνονται στα υλικά, την χημεία, την φυσική και τη μηχανική των επαναφορτιζόμενων μπαταριών νέας γενιάς και έχουν επιφέρει σημαντική πρόοδο επιλύοντας πολλές από τις

λειτουργικές προκλήσεις που εμφανίζονται στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες επομένης γενιάς. Μελέτες και πειράματα όσον αφορά την χημική σύνθεση των μπαταριών, της δομικής μορφολογίας και της χημικής, ηλεκτροχημικής και θερμικής τους απόδοσης είναι οι μελλοντικές κατευθυντήριες μεθοδολογίες για την δημιουργία καλύτερων ηλεκτροδίων, ηλεκτρολυτών, και διαχωριστών με τελικό στόχο την δημιουργία προηγμένων επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Είναι ακόμα εμφανές ότι οι μπαταρίες νέας γενιάς θα πρέπει να στηρίζονται σε υλικά που θα βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία, θα είναι φιλικά προς το περιβάλλον, αλλά και ο τρόπος σύνθεσης και κατασκευής τόσο των μπαταριών, αλλά και των συστατικών που τις απαρτίζουν, δεν θα έχουν αρνητικό αντίκτυπο προ το περιβάλλον.

Ένα μεγάλο ζήτημα για την ανάπτυξη των επαναφορτιζόμενων μπαταριών νέας γενιάς είναι η σύνδεση των επιστημονικών ευρημάτων με την βιομηχανία, για την μαζική παραγωγή εμπορικών μπαταριών. Αυτές οι νέες τεχνολογίες αντιμετωπίζουν την έλλειψη των επενδύσεων και την συνεργασία της βιομηχανίας ώστε να γίνει η μαζικότερη παραγωγή τους. Ακόμα και οι νέες τεχνολογίες που θεωρούνται χαμηλές σε κόστος, θα πρέπει να αναπτυχθούν σε μεγάλη κλίμακα ώστε να γίνουν αντιληπτά τα πραγματικά οφέλη κόστους που προσφέρουν. Πιστεύεται ότι η μεγαλύτερη στήριξη από την βιομηχανία σε θέμα επενδύσεων για την προαναφερθείσα έρευνα θα έρθει όταν θα κορεστεί πραγματικά η τεχνολογία ιόντων-λιθίου και δεν θα μπορεί πλέον να ανταπεξέλθει στις απαιτήσεις της αγοράς είτε αυτό έχει να κάνει με το κόστος, την ασφάλεια, την ενεργειακή πυκνότητα ή την διαθεσιμότητα των πόρων.

Βιβλιογραφία

- [1] Q. Abbas, M. Mirzaeian, M.R. Hunt, P. Hall, R. Raza, *Energies*, 13 (2020) 5847.
- [2] A. Olabi, C. Onumaegbu, T. Wilberforce, M. Ramadan, M.A. Abdelkareem, A.H. Al-Alami, *Energy*, 214 (2021) 118987.
- [3] N. Chouhan, R.-S. Liu, *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion, 2011, pp. 1-43.
- [4] A. Vlad, N. Singh, C. Galande, P.M. Ajayan, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1402115.
- [5] M. Fichtner, K. Edström, E. Ayerbe, M. Bercibar, A. Bhowmik, I.E. Castelli, S. Clark, R. Dominko, M. Erakca, A.A. Franco, *Advanced Energy Materials*, (2021) 2102904.
- [6] P.K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (2018) 102-120.
- [7] D. Ebbing, S.D. Gammon, *General chemistry*, Cengage Learning, 2016.
- [8] P. Kosky, R. Balmer, W. Keat, G. Wise, Chapter 17 - Electrochemical Engineering, in: P. Kosky, R. Balmer, W. Keat, G. Wise (Eds.) *Exploring Engineering (Fifth Edition)*, Academic Press, 2021, pp. 383-403.
- [9] Z. Chen, F.M. Hassan, A. Yu, *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, 1 (2011) 45-68.
- [10] W. Wang, X. Wei, D. Choi, X. Lu, G. Yang, C. Sun, *Electrochemical cells for medium- and large-scale energy storage: Fundamentals*, *Advances in batteries for medium and large-scale energy storage*, Elsevier, 2015, pp. 3-28.
- [11] T.B. Reddy, *Linden's handbook of batteries*, Mcgraw-hill New York, 2011.
- [12] The electrochemical cell, in: H. Berg (Ed.) *Batteries for Electric Vehicles: Materials and Electrochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2015, pp. 7-46.
- [13] S. Panero, *ELECTROCHEMICAL THEORY | Kinetics*, 2009, pp. 14-22.
- [14] A. Karantonis, (2015).
- [15] F. Nobili, R. Marassi, *Batteries: Present and Future Energy Storage Challenges*, (2020) 13.
- [16] F. Nobili, R. Marassi, *Batteries*, 2 Volume Set: Present and Future Energy Storage Challenges, (2020) 13.
- [17] S. Petrovic, *Operational Factors of Battery Systems*, *Battery Technology Crash Course*, Springer, 2021, pp. 21-45.
- [18] H. Bi, X. Han, 10 - Chemical sensors for environmental pollutant determination, in: K. Mitsubayashi, O. Niwa, Y. Ueno (Eds.) *Chemical, Gas, and Biosensors for Internet of Things and Related Applications*, Elsevier, 2019, pp. 147-160.
- [19] W.Y. Yi, K.M. Lo, T. Mak, K.S. Leung, Y. Leung, M.L. Meng, *Sensors*, 15 (2015) 31392-31427.
- [20] J. Janata, *Principles of chemical sensors*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [21] M.S. Cosio, M. Scampicchio, S. Benedetti, Chapter 8 - Electronic Noses and Tongues, in: Y. Picó (Ed.) *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, Academic Press, Boston, 2012, pp. 219-247.
- [22] D. Akinyele, E. Olabode, A. Amole, *Inventions*, 5 (2020) 42.
- [23] B. Sundén, Chapter 8 - Fuel cell types - overview, in: B. Sundén (Ed.) *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, Academic Press, 2019, pp. 123-144.
- [24] C. Vayenas, S. Bebelis, I. Yentekakis, P. Tsiakaras, H. Karasali, *Platinum Metals Review*, 34 (1990) 122-130.
- [25] L. Yan, B. Zhang, J. Zhu, Y. Li, P. Tsiakaras, P.K. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 265 (2020) 118555.

- [26] G.-f. Long, K. Wan, M.-y. Liu, Z.-x. Liang, J.-h. Piao, P. Tsiakaras, *Journal of Catalysis*, 348 (2017) 151-159.
- [27] S.T. Revankar, *Chemical energy storage, Storage and Hybridization of Nuclear Energy*, Elsevier, 2019, pp. 177-227.
- [28] Y. Wang, C. He, A. Brouzgou, Y. Liang, R. Fu, D. Wu, P. Tsiakaras, S. Song, *Journal of power sources*, 200 (2012) 8-13.
- [29] K. Wang, Y. Wang, Z. Liang, Y. Liang, D. Wu, S. Song, P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 518-525.
- [30] D. Medvedev, V. Maragou, E. Pikalova, A. Demin, P. Tsiakaras, *Journal of power sources*, 221 (2013) 217-227.
- [31] P. Tsiakaras, C. Athanasiou, G. Marnellos, M. Stoukides, J.E. ten Elshof, H.J. Bouwmeester, *Applied catalysis A: general*, 169 (1998) 249-261.
- [32] P. Tsiakaras, C. Vayenas, *Journal of Catalysis*, 144 (1993) 333-347.
- [33] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Journal of Power Sources*, 181 (2008) 292-296.
- [34] J. Lagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Journal of Power Sources*, 278 (2015) 436-444.
- [35] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 887-890.
- [36] F. Coutelieris, S. Douvartzides, P. Tsiakaras, *Journal of Power Sources*, 123 (2003) 200-205.
- [37] G. Andreadis, A. Podias, P. Tsiakaras, *Journal of Power Sources*, 181 (2008) 214-227.
- [38] A.-d. Tan, Y.-f. Wang, Z.-y. Fu, P. Tsiakaras, Z.-x. Liang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 218 (2017) 260-266.
- [39] A. Brouzgou, S. Song, P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental*, 158 (2014) 209-216.
- [40] S. Song, V. Maragou, P. Tsiakaras, (2007).
- [41] K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, *Journal of Energy Storage*, 21 (2019) 801-825.
- [42] P.E. Lokhande, U.S. Chavan, A. Pandey, *Electrochemical Energy Reviews*, 3 (2020) 155-186.
- [43] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, *Journal of Energy Engineering*, 139 (2013) 72-79.
- [44] A. Muzaffar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101 (2019) 123-145.
- [45] B. Li, Z. Li, Q. Pang, Q. Zhuang, J. Zhu, P. Tsiakaras, P.K. Shen, *Electrochimica Acta*, 324 (2019) 134878.
- [46] K.K. Kar, *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I*, Springer, 2020.
- [47] S. Banerjee, P. Sinha, K.D. Verma, T. Pal, B. De, J. Cherusseri, P. Manna, K.K. Kar, *Capacitor to Supercapacitor, Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I*, Springer, 2020, pp. 53-89.
- [48] Z. He, Y. Liu, *Fundamentals of lithium-ion supercapacitors, Lithium-Ion Supercapacitors*, CRC Press, 2018, pp. 1-11.
- [49] W. Yan, Q. Shao, *Anodes of Lithium-Ion Supercapacitors, Lithium-Ion Supercapacitors*, CRC Press, 2018, pp. 13-37.
- [50] K. Feng, Z. Chen, *Cathodes of Lithium-Ion Supercapacitors, Lithium-Ion Supercapacitors*, CRC Press, 2018, pp. 39-62.
- [51] X. Hu, Y. Huai, Z. Lin, J. Suo, Z. Deng, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) A1026.
- [52] X. Hu, Z. Deng, J. Suo, Z. Pan, *Journal of Power Sources*, 187 (2009) 635-639.
- [53] K. Chen, W. Pan, X. Liang, D. Xue, *Electrolytes and Separators of Lithium-Ion Supercapacitors, Lithium-Ion Supercapacitors*, CRC Press, 2018, pp. 63-96.

- [54] M.A. Scibioh, B. Viswanathan, Chapter 2 - Fundamentals and energy storage mechanisms—overview, in: M.A. Scibioh, B. Viswanathan (Eds.) *Materials for Supercapacitor Applications*, Elsevier, 2020, pp. 15-33.
- [55] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, M. Sedlaříková, *Journal of Energy Storage*, 17 (2018) 224-227.
- [56] M. Nentwich, B. Störr, J. Hanzig, *Physical Sciences Reviews*, 4 (2019).
- [57] Y. Liang, C.-Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J.-Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M.-M. Titirici, Y.-L. Chueh, H. Yu, Q. Zhang, *InfoMat*, 1 (2019) 6-32.
- [58] Y. Liang, C.Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J.Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M.M. Titirici, Y.L. Chueh, *InfoMat*, 1 (2019) 6-32.
- [59] F. Torabi, P. Ahmadi, *Simulation of Battery Systems*, (2020) 1-54.
- [60] R.V. Kumar, T. Sarakonsri, 2010.
- [61] J. Warner, *Lithium-ion battery packs for EVs*, *Lithium-Ion Batteries*, Elsevier, 2014, pp. 127-150.
- [62] E. Lemaire-Potteau, M. Perrin, S. Genies, (2009).
- [63] *Pb Acid Batteries, Rechargeable Batteries*, 2020, pp. 17-39.
- [64] S. Petrovic, *Lead–Acid Batteries, Battery Technology Crash Course*, Springer, pp. 47-71.
- [65] M. Gelbke, C. Mondoloni, 5 - Flooded starting-lighting-ignition (SLI) and enhanced flooded batteries (EFBs): State-of-the-art, in: J. Garche, E. Karden, P.T. Moseley, D.A.J. Rand (Eds.) *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*, Elsevier, Amsterdam, 2017, pp. 149-184.
- [66] S.K. Martha, L. Elias, *Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage Devices*, (2019) 147.
- [67] X. Fan, B. Liu, J. Liu, J. Ding, X. Han, Y. Deng, X. Lv, Y. Xie, B. Chen, W. Hu, *Transactions of Tianjin University*, 26 (2020) 92-103.
- [68] C. Jeyaseelan, A. Jain, P. Khurana, D. Kumar, S. Thatai, *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*, (2020) 177-194.
- [69] S. Petrovic, *Nickel–Cadmium Batteries, Battery Technology Crash Course*, Springer, 2021, pp. 73-88.
- [70] *Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) Batteries, Rechargeable Batteries*, 2020, pp. 131-175.
- [71] P.-J. Tsais, L. Chan, *Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems*, (2013) 309-397.
- [72] S. Petrovic, *Nickel–Metal Hydride Batteries, Battery Technology Crash Course*, Springer, 2021, pp. 89-91.
- [73] H. Zhang, X. Li, J. Zhang, *Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications*, CRC Press, 2017.
- [74] E. Sum, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power sources*, 15 (1985) 179-190.
- [75] *Energy Storage Technologies, Energy Storage in Power Systems*, 2016, pp. 93-141.
- [76] S. Trikalitis, G. Lavidas, J.K. Kaldellis, *Renewable Energy and Environmental Sustainability*, 6 (2021) 34.
- [77] F. Wu, J. Maier, Y. Yu, *Chemical Society Reviews*, 49 (2020) 1569-1614.
- [78] J.T. Warner, *Lithium-Ion Battery Chemistries*, (2019) 43-77.
- [79] C. Liu, Z.G. Neale, G. Cao, *Materials Today*, 19 (2016) 109-123.
- [80] J.T. Warner, Chapter 6 - The Anodes, in: J.T. Warner (Ed.) *Lithium-Ion Battery Chemistries*, Elsevier, 2019, pp. 115-138.
- [81] J.T. Warner, Chapter 5 - The Cathodes, in: J.T. Warner (Ed.) *Lithium-Ion Battery Chemistries*, Elsevier, 2019, pp. 99-114.
- [82] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, *Materials today*, 18 (2015) 252-264.
- [83] J.T. Warner, Chapter 7 - Inactive materials, in: J.T. Warner (Ed.) *Lithium-Ion Battery Chemistries*, Elsevier, 2019, pp. 139-170.
- [84] F. Torabi, P. Ahmadi, Chapter 8 - Lithium-based batteries, in: F. Torabi, P. Ahmadi (Eds.) *Simulation of Battery Systems*, Academic Press, 2020, pp. 263-309.

- [85] J.B. Quinn, T. Waldmann, K. Richter, M. Kasper, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2018) A3284.
- [86] J.T. Warner, Chapter 3 - Lithium-ion battery operation, in: J.T. Warner (Ed.) *Lithium-Ion Battery Chemistries*, Elsevier, 2019, pp. 43-77.
- [87] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi, *Journal of Energy Chemistry*, 59 (2021) 83-99.
- [88] S. Petrovic, *Lithium Batteries, Battery Technology Crash Course*, Springer, 2021, pp. 93-112.
- [89] N. Mohamed, N.K. Allam, *RSC Advances*, 10 (2020) 21662-21685.
- [90] Z. Liu, Z. Wang, T. Lu, P. Dai, P. Gao, Y. Zhu, *Journal of Alloys and Compounds*, 763 (2018) 701-710.
- [91] E. Meng, M. Zhang, Y. Hu, F. Gong, L. Zhang, F. Li, *Electrochimica Acta*, 265 (2018) 160-165.
- [92] L. Wei, J. Tao, Y. Yang, X. Fan, X. Ran, J. Li, Y. Lin, Z. Huang, *Chemical Engineering Journal*, 384 (2020) 123268.
- [93] Y. Wang, J. Qiu, Z. Yu, H. Ming, M. Li, S. Zhang, Y. Yang, *Ceramics International*, 44 (2018) 1312-1320.
- [94] T.C. Lin, Y. Yan, S.C. King, C.-H. Lai, S.H. Tolbert, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (2020) 33775-33784.
- [95] F.-F. Cao, H. Ye, Y.-G. Guo, *Nanostructures and Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries, Nanostructures and Nanomaterials for Batteries*, Springer, 2019, pp. 89-158.
- [96] Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, X. Chen, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 5926-5940.
- [97] J.W. Choi, D. Aurbach, *Nature Reviews Materials*, 1 (2016) 1-16.
- [98] H. Zhang, P. Zong, M. Chen, H. Jin, Y. Bai, S. Li, F. Ma, H. Xu, K. Lian, *ACS nano*, 13 (2019) 3054-3062.
- [99] Y. Zhou, S. Liu, F. Liu, T. Gao, K. Fu, A. Dou, M. Su, Y. Liu, *Ionics*, 26 (2020) 5349-5355.
- [100] S. Chen, Z. Chen, X. Xu, C. Cao, M. Xia, Y. Luo, *Small*, 14 (2018) 1703361.
- [101] *Nanostructured Anode Materials for Batteries (Lithium Ion, Ni-MH, Lead-Acid, and Thermal Batteries), Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage Devices*, 2019, pp. 145-229.
- [102] M. Sun, M. Sun, H. Yang, W. Song, Y. Nie, S. Sun, *Ceramics International*, 43 (2017) 363-367.
- [103] Z. Wang, Z. Zhang, J. Xia, W. Wang, S. Sun, L. Liu, H. Yang, *Journal of Alloys and Compounds*, 769 (2018) 969-976.
- [104] G. Zhang, Y. Shi, H. Wang, L. Jiang, X. Yu, S. Jing, S. Xing, P. Tsiakaras, *Journal of Power Sources*, 416 (2019) 118-124.
- [105] H. Wang, Y. Liu, Y. Li, Y. Cui, *Electrochemical Energy Reviews*, 2 (2019) 509-517.
- [106] Q. Shi, Y. Zhong, M. Wu, H. Wang, H. Wang, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115 (2018) 5676-5680.
- [107] G. Zheng, S.W. Lee, Z. Liang, H.-W. Lee, K. Yan, H. Yao, H. Wang, W. Li, S. Chu, Y. Cui, *Nature nanotechnology*, 9 (2014) 618-623.
- [108] N.W. Li, Y.X. Yin, C.P. Yang, Y.G. Guo, *Advanced materials*, 28 (2016) 1853-1858.
- [109] Y. Li, Y. Sun, A. Pei, K. Chen, A. Vailionis, Y. Li, G. Zheng, J. Sun, Y. Cui, *ACS central science*, 4 (2018) 97-104.
- [110] Y. Liu, D. Lin, P.Y. Yuen, K. Liu, J. Xie, R.H. Dauskardt, Y. Cui, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1605531.
- [111] Y. Zhang, B. Liu, E. Hitz, W. Luo, Y. Yao, Y. Li, J. Dai, C. Chen, Y. Wang, C. Yang, *Nano Research*, 10 (2017) 1356-1365.
- [112] H. Wang, J. Wu, L. Yuan, Z. Li, Y. Huang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (2020) 28337-28344.

- [113] S. Liu, S. Ye, C. Li, G. Pan, X. Gao, *Journal of the Electrochemical Society*, 158 (2011) A1490.
- [114] W. Tang, X. Gao, Y. Zhu, Y. Yue, Y. Shi, Y. Wu, K. Zhu, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 20143-20145.
- [115] M. Zhao, G. Huang, F. Qu, F. Wang, X. Song, *Electrochimica Acta*, 151 (2015) 50-55.
- [116] *Advances in "Green" Ion-Batteries Using Aqueous Electrolytes, Rechargeable Batteries*, 2020, pp. 379-401.
- [117] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, *Science*, 350 (2015) 938-943.
- [118] W. Sun, L. Suo, F. Wang, N. Eidson, C. Yang, F. Han, Z. Ma, T. Gao, M. Zhu, C. Wang, *Electrochemistry Communications*, 82 (2017) 71-74.
- [119] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, L. Lu, *Journal of Power Sources*, 389 (2018) 198-213.
- [120] C. Tealdi, E. Quartarone, P. Mustarelli, *Solid-state lithium ion electrolytes, Rechargeable Batteries*, Springer, 2015, pp. 311-335.
- [121] J.T. Warner, Chapter 10 - Next generation and beyond lithium chemistries, in: J.T. Warner (Ed.) *Lithium-Ion Battery Chemistries*, Elsevier, 2019, pp. 253-284.
- [122] Y. Gambe, Y. Sun, I. Honma, *Scientific reports*, 5 (2015) 8869.
- [123] X. Han, Y. Gong, K.K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, *Nature materials*, 16 (2017) 572-579.
- [124] Y.-G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D.-S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, *Nature Energy*, 5 (2020) 299-308.
- [125] L. Zhu, P. Zhu, Q. Fang, M. Jing, X. Shen, L. Yang, *Electrochimica Acta*, 292 (2018) 718-726.
- [126] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89 (2018) 292-308.
- [127] K. Chayambuka, G. Mulder, D.L. Danilov, P.H. Notten, *Advanced Energy Materials*, 8 (2018) 1800079.
- [128] J. Tang, A.D. Dysart, V.G. Pol, *Current opinion in chemical engineering*, 9 (2015) 34-41.
- [129] M. Sawicki, L.L. Shaw, *RSC Advances*, 5 (2015) 53129-53154.
- [130] X. Duan, L. Wang, J. Ma, *Battery Technologies: Materials and Components*, (2022) 125-152.
- [131] T. Perveen, M. Siddiq, N. Shahzad, R. Ihsan, A. Ahmad, M.I. Shahzad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119 (2020) 109549.
- [132] S. Mukherjee, S. Bin Mujib, D. Soares, G. Singh, *Materials*, 12 (2019) 1952.
- [133] F. Zhang, Y. Yao, J. Wan, D. Henderson, X. Zhang, L. Hu, *ACS applied materials & interfaces*, 9 (2017) 391-397.
- [134] J. Feng, L. Dong, X. Li, D. Li, P. Lu, F. Hou, J. Liang, S.X. Dou, *Electrochimica Acta*, 302 (2019) 65-70.
- [135] Z. Lin, X. Xiong, J. Zheng, G. Wang, C. Yang, *Materials Letters*, 202 (2017) 123-126.
- [136] L. Wang, B. Wang, G. Liu, T. Liu, T. Gao, D. Wang, *Rsc Advances*, 6 (2016) 70277-70283.
- [137] L. Wu, H. Lu, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 5708-5713.
- [138] B. Ruan, H.-p. Guo, Y. Hou, Q. Liu, Y. Deng, G. Chen, S.-l. Chou, H.-k. Liu, J.-z. Wang, *ACS applied materials & interfaces*, 9 (2017) 37682-37693.
- [139] H. Yang, R. Xu, Y. Yao, S. Ye, X. Zhou, Y. Yu, *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1809195.
- [140] Y. Wang, C. Wang, Y. Wang, H. Liu, Z. Huang, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 5428-5435.

- [141] J.-I. Lee, J. Song, Y. Cha, S. Fu, C. Zhu, X. Li, Y. Lin, M.-K. Song, *Nano Research*, 10 (2017) 4398-4414.
- [142] W. Qin, D. Li, X. Zhang, D. Yan, B. Hu, L. Pan, *Electrochimica Acta*, 191 (2016) 435-443.
- [143] X. Yang, A.L. Rogach, *Advanced Energy Materials*, 10 (2020) 2000288.
- [144] X. Zheng, H. Fu, C. Hu, H. Xu, Y. Huang, J. Wen, H. Sun, W. Luo, Y. Huang, *The journal of physical chemistry letters*, 10 (2019) 707-714.
- [145] Q. Zhang, Y. Lu, M. Zhou, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5 (2018) 864-869.
- [146] Q. Lu, X. Wang, A. Omar, D. Mikhailova, *Materials Letters*, 275 (2020) 128206.
- [147] Y. Fang, L. Xiao, Z. Chen, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, *Electrochemical Energy Reviews*, 1 (2018) 294-323.
- [148] X. Jiang, S. Liu, H. Xu, L. Chen, J. Yang, Y. Qian, *Chemical Communications*, 51 (2015) 8480-8483.
- [149] I. Hasa, D. Buchholz, S. Passerini, B. Scrosati, J. Hassoun, *Advanced Energy Materials*, 4 (2014) 1400083.
- [150] C. Zhou, L. Yang, C. Zhou, B. Lu, J. Liu, L. Ouyang, R. Hu, J. Liu, M. Zhu, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 7906-7913.
- [151] J. Kim, D.-H. Seo, H. Kim, I. Park, J.-K. Yoo, S.-K. Jung, Y.-U. Park, W.A. Goddard III, K. Kang, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 540-545.
- [152] G. Longoni, J.E. Wang, Y.H. Jung, D.K. Kim, C.M. Mari, R. Ruffo, *Journal of Power Sources*, 302 (2016) 61-69.
- [153] Q. Liu, X. Meng, Z. Wei, D. Wang, Y. Gao, Y. Wei, F. Du, G. Chen, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 31709-31715.
- [154] T. Wei, G. Yang, C. Wang, *Nano Energy*, 39 (2017) 363-370.
- [155] X. Wu, C. Wu, C. Wei, L. Hu, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, J. Wang, H. Yang, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 5393-5399.
- [156] J. Deng, W.-B. Luo, S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Advanced Energy Materials*, 8 (2018) 1701428.
- [157] L. Suo, O. Borodin, Y. Wang, X. Rong, W. Sun, X. Fan, S. Xu, M.A. Schroeder, A.V. Cresce, F. Wang, C. Yang, Y.-S. Hu, K. Xu, C. Wang, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1701189.
- [158] Y. Wang, L. Mu, J. Liu, Z. Yang, X. Yu, L. Gu, Y.S. Hu, H. Li, X.Q. Yang, L. Chen, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1501005.
- [159] Y.L. Ni'mah, M.-Y. Cheng, J.H. Cheng, J. Rick, B.-J. Hwang, *Journal of Power Sources*, 278 (2015) 375-381.
- [160] D. Lei, Y.-B. He, H. Huang, Y. Yuan, G. Zhong, Q. Zhao, X. Hao, D. Zhang, C. Lai, S. Zhang, *Nature communications*, 10 (2019) 1-11.
- [161] M.I. Ahamed, N. Anwar, *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*, (2020) 403-423.
- [162] A. Eftekhari, *Journal of Power Sources*, 126 (2004) 221-228.
- [163] J. Xu, S. Dou, X. Cui, W. Liu, Z. Zhang, Y. Deng, W. Hu, Y. Chen, *Energy Storage Materials*, 34 (2021) 85-106.
- [164] M. Okoshi, Y. Yamada, S. Komaba, A. Yamada, H. Nakai, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2016) A54.
- [165] X. Wu, D.P. Leonard, X. Ji, *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 5031-5042.
- [166] Z. Jian, W. Luo, X. Ji, *Journal of the American chemical society*, 137 (2015) 11566-11569.
- [167] Z. Jian, Z. Xing, C. Bommier, Z. Li, X. Ji, *Advanced Energy Materials*, 6 (2016) 1501874.
- [168] P. Xiong, X. Zhao, Y. Xu, *ChemSusChem*, 11 (2018) 202-208.

- [169] J. Han, M. Xu, Y. Niu, G.-N. Li, M. Wang, Y. Zhang, M. Jia, C. ming Li, *Chemical communications*, 52 (2016) 11274-11276.
- [170] X. Ren, Q. Zhao, W.D. McCulloch, Y. Wu, *Nano Research*, 10 (2017) 1313-1321.
- [171] I. Sultana, M.M. Rahman, T. Ramireddy, Y. Chen, A.M. Glushenkov, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 23506-23512.
- [172] C. Han, K. Han, X. Wang, C. Wang, Q. Li, J. Meng, X. Xu, Q. He, W. Luo, L. Wu, *Nanoscale*, 10 (2018) 6820-6826.
- [173] P. Xiong, J. Wu, M. Zhou, Y. Xu, *ACS nano*, 14 (2019) 1018-1026.
- [174] I. Sultana, M.M. Rahman, S. Mateti, V.G. Ahmadabadi, A.M. Glushenkov, Y. Chen, *Nanoscale*, 9 (2017) 3646-3654.
- [175] D. Adekoya, H. Chen, H.Y. Hoh, T. Gould, M.-S.J.T. Balogun, C. Lai, H. Zhao, S. Zhang, *ACS nano*, 14 (2020) 5027-5035.
- [176] H. Gao, T. Zhou, Y. Zheng, Q. Zhang, Y. Liu, J. Chen, H. Liu, Z. Guo, *Advanced Functional Materials*, 27 (2017) 1702634.
- [177] T. Deng, X. Fan, C. Luo, J. Chen, L. Chen, S. Hou, N. Eidson, X. Zhou, C. Wang, *Nano letters*, 18 (2018) 1522-1529.
- [178] X. Wang, X. Xu, C. Niu, J. Meng, M. Huang, X. Liu, Z. Liu, L. Mai, *Nano letters*, 17 (2017) 544-550.
- [179] J. Han, G.-N. Li, F. Liu, M. Wang, Y. Zhang, L. Hu, C. Dai, M. Xu, *Chemical Communications*, 53 (2017) 1805-1808.
- [180] X. Lin, J. Huang, H. Tan, J. Huang, B. Zhang, *Energy Storage Materials*, 16 (2019) 97-101.
- [181] C. Zhang, Y. Xu, M. Zhou, L. Liang, H. Dong, M. Wu, Y. Yang, Y. Lei, *Advanced Functional Materials*, 27 (2017) 1604307.
- [182] Q. Xue, L. Li, Y. Huang, R. Huang, F. Wu, R. Chen, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 22339-22345.
- [183] R. Rajagopalan, Y. Tang, X. Ji, C. Jia, H. Wang, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 1909486.
- [184] L. Jiang, Y. Lu, C. Zhao, L. Liu, J. Zhang, Q. Zhang, X. Shen, J. Zhao, X. Yu, H. Li, *Nature Energy*, 4 (2019) 495-503.
- [185] J. Lei, T. Liu, J. Chen, M. Zheng, Q. Zhang, B. Mao, Q. Dong, *Chem*, (2020).
- [186] T. Li, X. Bai, U. Gulzar, Y.J. Bai, C. Capiglia, W. Deng, X. Zhou, Z. Liu, Z. Feng, R. Proietti Zaccaria, *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1901730.
- [187] G. Minton, *Lithium-Sulfur Batteries*, (2019) 3-32.
- [188] Y. Zhang, X. Zhang, S.R.P. Silva, B. Ding, P. Zhang, G. Shao, *Advanced Science*, 9 (2022) 2103879.
- [189] J. He, A. Manthiram, *Energy Storage Materials*, 20 (2019) 55-70.
- [190] B. Papandrea, X. Xu, Y. Xu, C.-Y. Chen, Z. Lin, G. Wang, Y. Luo, M. Liu, Y. Huang, L. Mai, *Nano research*, 9 (2016) 240-248.
- [191] S. Niu, G. Zhou, W. Lv, H. Shi, C. Luo, Y. He, B. Li, Q.-H. Yang, F. Kang, *Carbon*, 109 (2016) 1-6.
- [192] W.Y. Lee, E.M. Jin, J.S. Cho, D.-W. Kang, B. Jin, S.M. Jeong, *Energy*, 212 (2020) 118779.
- [193] J. Tan, D. Li, Y. Liu, P. Zhang, Z. Qu, Y. Yan, H. Hu, H. Cheng, J. Zhang, M. Dong, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 7980-7990.
- [194] J. Lee, Y. Jeon, J. Oh, M. Kim, L.Y.S. Lee, Y. Piao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 858 (2020) 113806.
- [195] L. Ni, G. Zhao, G. Yang, G. Niu, M. Chen, G. Diao, *ACS applied materials & interfaces*, 9 (2017) 34793-34803.
- [196] H. Zhang, M. Zou, W. Zhao, Y. Wang, Y. Chen, Y. Wu, L. Dai, A. Cao, *ACS nano*, 13 (2019) 3982-3991.

- [197] L. Wang, Y.-H. Song, B.-H. Zhang, Y.-T. Liu, Z.-Y. Wang, G.-R. Li, S. Liu, X.-P. Gao, *ACS applied materials & interfaces*, 12 (2020) 5909-5919.
- [198] W. Bao, X. Xie, J. Xu, X. Guo, J. Song, W. Wu, D. Su, G. Wang, *Chemistry—A European Journal*, 23 (2017) 12613-12619.
- [199] T. Najam, S.S.A. Shah, L. Peng, M.S. Javed, M. Imran, M.-Q. Zhao, P. Tsiakaras, *Coordination Chemistry Reviews*, 454 (2022) 214339.
- [200] P. Zhu, J. Zhu, C. Yan, M. Dirican, J. Zang, H. Jia, Y. Li, Y. Kiyak, H. Tan, X. Zhang, *Advanced Materials Interfaces*, 5 (2018) 1701598.
- [201] F. Wu, J.T. Lee, E. Zhao, B. Zhang, G. Yushin, *ACS nano*, 10 (2016) 1333-1340.
- [202] B.D. Adams, E.V. Carino, J.G. Connell, K.S. Han, R. Cao, J. Chen, J. Zheng, Q. Li, K.T. Mueller, W.A. Henderson, *Nano Energy*, 40 (2017) 607-617.
- [203] Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N.J. Dudney, C. Liang, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013) 1064-1069.
- [204] G. Ma, Z. Wen, M. Wu, C. Shen, Q. Wang, J. Jin, X. Wu, *Chemical Communications*, 50 (2014) 14209-14212.
- [205] Z. Xiao, Z. Yang, L. Wang, H. Nie, M.e. Zhong, Q. Lai, X. Xu, L. Zhang, S. Huang, *Advanced Materials*, 27 (2015) 2891-2898.
- [206] J. Balach, T. Jaumann, M. Klose, S. Oswald, J. Eckert, L. Giebeler, *Advanced Functional Materials*, 25 (2015) 5285-5291.
- [207] L. Zhang, F. Wan, H. Cao, L. Liu, Y. Wang, Z. Niu, *Small*, 16 (2020) 1907153.
- [208] D.-D. Han, Z.-Y. Wang, G.-L. Pan, X.-P. Gao, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 18427-18435.
- [209] X. Li, D. Wang, H. Wang, H. Yan, Z. Gong, Y. Yang, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 22745-22753.
- [210] R.-c. Xu, X.-h. Xia, S.-h. Li, S.-z. Zhang, X.-l. Wang, J.-p. Tu, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 6310-6317.
- [211] Q. Zhang, N. Huang, Z. Huang, L. Cai, J. Wu, X. Yao, *Journal of Energy Chemistry*, 40 (2020) 151-155.
- [212] C.-W. Park, J.-H. Ahn, H.-S. Ryu, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, *Electrochemical and Solid State Letters*, 9 (2006) A123.
- [213] D. Liu, Z. Li, X. Li, Z. Cheng, L. Yuan, Y. Huang, *ChemPhysChem*, 20 (2019) 3164-3176.
- [214] Y. Wang, D. Zhou, V. Palomares, D. Shanmukaraj, B. Sun, X. Tang, C. Wang, M. Armand, T. Rojo, G. Wang, *Energy & Environmental Science*, 13 (2020) 3848-3879.
- [215] J. Zhu, J. Zou, H. Cheng, Y. Gu, Z. Lu, *Green Energy & Environment*, 4 (2019) 345-359.
- [216] X. Hong, J. Mei, L. Wen, Y. Tong, A.J. Vasileff, L. Wang, J. Liang, Z. Sun, S.X. Dou, *Advanced materials*, 31 (2019) 1802822.
- [217] Y.-X. Wang, J. Yang, W. Lai, S.-L. Chou, Q.-F. Gu, H.K. Liu, D. Zhao, S.X. Dou, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 16576-16579.
- [218] B.-W. Zhang, T. Sheng, Y.-D. Liu, Y.-X. Wang, L. Zhang, W.-H. Lai, L. Wang, J. Yang, Q.-F. Gu, S.-L. Chou, *Nature communications*, 9 (2018) 1-11.
- [219] Z. Yan, J. Xiao, W. Lai, L. Wang, F. Gebert, Y. Wang, Q. Gu, H. Liu, S.-L. Chou, H. Liu, *Nature communications*, 10 (2019) 1-8.
- [220] Z. Yan, Y. Liang, J. Xiao, W. Lai, W. Wang, Q. Xia, Y. Wang, Q. Gu, H. Lu, S.-L. Chou, Y. Liu, H. Liu, S.-X. Dou, *Advanced Materials*, 32 (2020) 1906700.
- [221] I. Kim, C.H. Kim, S. hwa Choi, J.-P. Ahn, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, E.J. Cairns, H.-J. Ahn, *Journal of Power Sources*, 307 (2016) 31-37.
- [222] A. Kumar, A. Ghosh, A. Roy, M.R. Panda, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, S. Mitra, *Energy Storage Materials*, 20 (2019) 196-202.
- [223] C. Wang, H. Wang, X. Hu, E. Matios, J. Luo, Y. Zhang, X. Lu, W. Li, *Advanced Energy Materials*, 9 (2019) 1803251.

- [224] Z.W. Seh, J. Sun, Y. Sun, Y. Cui, *ACS central science*, 1 (2015) 449-455.
- [225] X. Yu, A. Manthiram, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1500350.
- [226] X. Yu, A. Manthiram, *ChemElectroChem*, 1 (2014) 1275-1280.
- [227] Y. Ren, H. Jiang, T. Zhao, L. Zeng, C. Xiong, *Journal of Power Sources*, 396 (2018) 304-313.
- [228] X. Yu, A. Manthiram, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 2004084.
- [229] T. Zhu, X. Dong, Y. Liu, Y.-G. Wang, C. Wang, Y.-Y. Xia, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (2019) 5263-5271.
- [230] Q. Ma, G. Du, B. Guo, W. Tang, Y. Li, M. Xu, C. Li, *Chemical Engineering Journal*, 388 (2020) 124210.
- [231] Y.X. Wang, B. Zhang, W. Lai, Y. Xu, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1602829.
- [232] I. Kim, J.-Y. Park, C.H. Kim, J.-W. Park, J.-P. Ahn, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, *Journal of Power Sources*, 301 (2016) 332-337.
- [233] E. Ceylan Cengiz, Z. Erdol, B. Sakar, A. Aslan, A. Ata, O. Ozturk, R. Demir-Cakan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 15120-15126.
- [234] X. Yu, A. Manthiram, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 1943-1947.
- [235] H.S. Kim, T.S. Arthur, G.D. Allred, J. Zajicek, J.G. Newman, A.E. Rodnyansky, A.G. Oliver, W.C. Boggess, J. Muldoon, *Nature communications*, 2 (2011) 1-6.
- [236] D.-T. Nguyen, R. Horia, A.Y.S. Eng, S.-W. Song, Z.W. Seh, *Materials Horizons*, (2021).
- [237] M. Rashad, M. Asif, Z. Ali, *Coordination Chemistry Reviews*, 415 (2020) 213312.
- [238] L. Kong, C. Yan, J.Q. Huang, M.Q. Zhao, M.M. Titirici, R. Xiang, Q. Zhang, *Energy & Environmental Materials*, 1 (2018) 100-112.
- [239] P. Wang, M.R. Buchmeiser, *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1905248.
- [240] W. Li, S. Cheng, J. Wang, Y. Qiu, Z. Zheng, H. Lin, S. Nanda, Q. Ma, Y. Xu, F. Ye, *Angewandte Chemie*, 128 (2016) 6516-6520.
- [241] T. Gao, M. Noked, A.J. Pearse, E. Gillette, X. Fan, Y. Zhu, C. Luo, L. Suo, M.A. Schroeder, K. Xu, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 12388-12393.
- [242] B.P. Vinayan, H. Euchner, Z. Zhao-Karger, M.A. Cambaz, Z. Li, T. Diemant, R.J. Behm, A. Gross, M. Fichtner, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 25490-25502.
- [243] X. Yu, A. Manthiram, *ACS Energy Letters*, 1 (2016) 431-437.
- [244] X. Zhou, J. Tian, J. Hu, C. Li, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1704166.
- [245] Y. Xu, Y. Ye, S. Zhao, J. Feng, J. Li, H. Chen, A. Yang, F. Shi, L. Jia, Y. Wu, *Nano letters*, 19 (2019) 2928-2934.
- [246] R. Davidson, A. Verma, D. Santos, F. Hao, C. Fincher, S. Xiang, J. Van Buskirk, K. Xie, M. Pharr, P.P. Mukherjee, *ACS Energy Letters*, 4 (2018) 375-376.
- [247] Z. Meng, D. Foix, N. Brun, R. Dedryvère, L. Stievano, M. Morcrette, R. Berthelot, *ACS Energy Letters*, 4 (2019) 2040-2044.
- [248] B. Li, R. Masse, C. Liu, Y. Hu, W. Li, G. Zhang, G. Cao, *Energy Storage Materials*, 22 (2019) 96-104.
- [249] S. Karuppiyah, R. Pongilat, K. Nallathamby, *Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage Devices*, (2019) 291.
- [250] K. Abraham, Z. Jiang, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 1.
- [251] W.-J. Kwak, Rosy, D. Sharon, C. Xia, H. Kim, L.R. Johnson, P.G. Bruce, L.F. Nazar, Y.-K. Sun, A.A. Frimer, *Chemical Reviews*, (2020).
- [252] Y. Wang, Y.-C. Lu, *Energy Storage Materials*, (2020).
- [253] H. Wang, X. Wang, M. Li, L. Zheng, D. Guan, X. Huang, J. Xu, J. Yu, *Advanced Materials*, 32 (2020) 2002559.
- [254] D. Wang, X. Mu, P. He, H. Zhou, *Materials Today*, 26 (2019) 87-99.
- [255] P. Tan, H. Jiang, X. Zhu, L. An, C. Jung, M. Wu, L. Shi, W. Shyy, T. Zhao, *Applied energy*, 204 (2017) 780-806.

- [256] P. Zhang, M. Ding, X. Li, C. Li, Z. Li, L. Yin, *Advanced Energy Materials*, 10 (2020) 2001789.
- [257] S.S.A. Shah, T. Najam, C. Molochas, M.A. Nazir, A. Brouzgou, M.S. Javed, A.u. Rehman, P. Tsiakaras, *Molecules*, 26 (2021) 6672.
- [258] S.S.A. Shah, T. Najam, M.K. Aslam, M. Ashfaq, M.M. Rahman, K. Wang, P. Tsiakaras, S. Song, Y. Wang, *Applied catalysis B: environmental*, 268 (2020) 118570.
- [259] M. Balaish, J.W. Jung, I.D. Kim, Y. Ein-Eli, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 1808303.
- [260] S. Jing, Y. Zhang, F. Chen, H. Liang, S. Yin, P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental*, 245 (2019) 721-732.
- [261] S. Jing, Z. Gai, M. Li, S. Tang, S. Ji, H. Liang, F. Chen, S. Yin, P. Tsiakaras, *Electrochimica Acta*, 410 (2022) 140002.
- [262] H.T.T. Pham, Y. Kim, Y.J. Kim, J.W. Lee, M.S. Park, *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1902915.
- [263] X.-Y. Yang, J.-J. Xu, Z.-W. Chang, D. Bao, Y.-B. Yin, T. Liu, J.-M. Yan, D.-P. Liu, Y. Zhang, X.-B. Zhang, *Advanced Energy Materials*, 8 (2018) 1702242.
- [264] H.D. Lim, K.Y. Park, H. Song, E.Y. Jang, H. Gwon, J. Kim, Y.H. Kim, M.D. Lima, R.O. Robles, X. Lepró, *Advanced Materials*, 25 (2013) 1348-1352.
- [265] Z. Jian, P. Liu, F. Li, P. He, X. Guo, M. Chen, H. Zhou, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 442-446.
- [266] H. Liang, X. Gong, L. Jia, F. Chen, Z. Rao, S. Jing, P. Tsiakaras, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 867 (2020) 114124.
- [267] K.R. Yoon, K. Shin, J. Park, S.-H. Cho, C. Kim, J.-W. Jung, J.Y. Cheong, H.R. Byon, H.M. Lee, I.-D. Kim, *ACS nano*, 12 (2018) 128-139.
- [268] H. Liang, F. Chen, M. Zhang, S. Jing, B. Shen, S. Yin, P. Tsiakaras, *Applied Catalysis A: General*, 574 (2019) 114-121.
- [269] D. Cao, S. Zhang, F. Yu, Y. Wu, Y. Chen, *Batteries & Supercaps*, 2 (2019) 428-439.
- [270] S.S. Shah, T. Najam, A. Brouzgou, P. Tsiakaras, *Encyclopedia of Electrochemistry: Online*, (2007) 1-28.
- [271] S.T. Kim, N.S. Choi, S. Park, J. Cho, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1401030.
- [272] F.-L. Meng, Z.-w. Chang, J.-j. Xu, X.-b. Zhang, J.-m. Yan, *Materials Horizons*, 5 (2018) 298-302.
- [273] L. Leng, X. Zeng, H. Song, T. Shu, H. Wang, S. Liao, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 15626-15632.
- [274] J. Long, Z. Hou, C. Shu, C. Han, W. Li, R. Huang, J. Wang, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 3834-3842.
- [275] H. Wang, H. Chen, H. Wang, L. Wu, Q. Wu, Z. Luo, F. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 780 (2019) 107-115.
- [276] J.-W. Jung, S.-H. Cho, J.S. Nam, I.-D. Kim, *Energy Storage Materials*, 24 (2020) 512-528.
- [277] M.J. Lacey, J.T. Frith, J.R. Owen, *Electrochemistry communications*, 26 (2013) 74-76.
- [278] C. Yang, J. Han, P. Liu, C. Hou, G. Huang, T. Fujita, A. Hirata, M. Chen, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1702752.
- [279] M. Tułodziecki, G.M. Leverick, C.V. Amanchukwu, Y. Katayama, D.G. Kwabi, F. Bardé, P.T. Hammond, Y. Shao-Horn, *Energy & Environmental Science*, 10 (2017) 1828-1842.
- [280] Z. Liang, Y.-C. Lu, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 7574-7583.
- [281] W.J. Kwak, S.J. Park, H.G. Jung, Y.K. Sun, *Advanced Energy Materials*, 8 (2018) 1702258.
- [282] L. Shi, Z. Li, Y. Li, G. Wang, M. Wu, Z. Wen, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 30766-30775.

- [283] Z. Liang, Q. Zou, J. Xie, Y.-C. Lu, *Energy & Environmental Science*, 13 (2020) 2870-2877.
- [284] M. Hong, H.R. Byon, *Batteries & Supercaps*, 4 (2021) 286-293.
- [285] F. Ding, W. Xu, G.L. Graff, J. Zhang, M.L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M.H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 4450-4456.
- [286] Q.C. Liu, J.J. Xu, S. Yuan, Z.W. Chang, D. Xu, Y.B. Yin, L. Li, H.X. Zhong, Y.S. Jiang, J.M. Yan, *Advanced Materials*, 27 (2015) 5241-5247.
- [287] Y. Yu, Y.-B. Yin, J.-L. Ma, Z.-W. Chang, T. Sun, Y.-H. Zhu, X.-Y. Yang, T. Liu, X.-B. Zhang, *Energy Storage Materials*, 18 (2019) 382-388.
- [288] S.J. Visco, E. Nimon, B. Katz, L.C. De Jonghe, M.-Y. Chu, 12th International Meeting on Lithium Batteries, Nara, Japan, 2004.
- [289] P. Tan, W. Kong, Z. Shao, M. Liu, M. Ni, *Progress in Energy and Combustion Science*, 62 (2017) 155-189.
- [290] O. Yamamoto, N. Imanishi, *Aqueous Lithium-Air Batteries, Rechargeable Batteries*, Springer, 2015, pp. 559-585.
- [291] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaaka, N. Imanaka, G. Adachi, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) 590.
- [292] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Advanced Materials*, 17 (2005) 918-921.
- [293] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 7778-7781.
- [294] H.-P. Hong, *Materials Research Bulletin*, 13 (1978) 117-124.
- [295] Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Communications*, 86 (1993) 689-693.
- [296] S.J. Visco, Y.S. Nimon, B.D. Katz, Google Patents, 2008.
- [297] P. Stevens, G. Toussaint, G. Caillon, P. Viaud, P. Vinatier, C. Cantau, O. Fichet, C. Sarrazin, M. Mallouki, *Ecs Transactions*, 28 (2010) 1.
- [298] H. Nemori, X. Shang, H. Minami, S. Mitsuoka, M. Nomura, H. Sonoki, Y. Morita, D. Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 317 (2018) 136-141.
- [299] J. Lai, Y. Xing, N. Chen, L. Li, F. Wu, R. Chen, *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 2974-2997.
- [300] R. Wang, Z. Chen, N. Hu, C. Xu, Z. Shen, J. Liu, *ChemElectroChem*, 5 (2018) 1745-1763.
- [301] D. Liu, A. Barbar, T. Najam, M.S. Javed, J. Shen, P. Tsiakaras, X. Cai, *Applied Catalysis B: Environmental*, 297 (2021) 120389.
- [302] C. Zhao, Q. Sun, J. Luo, J. Liang, Y. Liu, L. Zhang, J. Wang, S. Deng, X. Lin, X. Yang, *Chemistry of Materials*, 32 (2020) 10113-10119.
- [303] J.-H. Kang, J. Lee, J.-W. Jung, J. Park, T. Jang, H.-S. Kim, J.-S. Nam, H. Lim, K.R. Yoon, W.-H. Ryu, *ACS nano*, 14 (2020) 14549-14578.
- [304] E. Peled, D. Golodnitsky, H. Mazor, M. Goor, S. Avshalomov, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 6835-6840.
- [305] Q. Sun, Y. Yang, Z.-W. Fu, *Electrochemistry Communications*, 16 (2012) 22-25.
- [306] X. Lin, Q. Sun, K. Doyle Davis, R. Li, X. Sun, *Carbon Energy*, 1 (2019) 141-164.
- [307] M.D. Manshadi, M.R. Rahimpour, *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*, 2 (2020) 441.
- [308] Z. Khan, M. Vagin, X. Crispin, *advanced science*, 7 (2020) 1902866.
- [309] N. Zhao, C. Li, X. Guo, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 15646-15652.
- [310] B. Sun, K. Kretschmer, X. Xie, P. Munroe, Z. Peng, G. Wang, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1606816.
- [311] S. Zhang, Z. Wen, J. Jin, T. Zhang, J. Yang, C. Chen, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 7238-7244.

- [312] Y. Liu, X. Chi, Q. Han, Y. Du, J. Yang, Y. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, 772 (2019) 693-702.
- [313] B. Sun, P. Li, J. Zhang, D. Wang, P. Munroe, C. Wang, P.H. Notten, G. Wang, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1801334.
- [314] K. Hayashi, K. Shima, F. Sugiyama, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013) A1467.
- [315] Z. Khan, B. Senthilkumar, S.O. Park, S. Park, J. Yang, J.H. Lee, H.-K. Song, Y. Kim, S.K. Kwak, H. Ko, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 2037-2044.
- [316] Z. Khan, N. Parveen, S.A. Ansari, S.T. Senthilkumar, S. Park, Y. Kim, M.H. Cho, H. Ko, *Electrochimica Acta*, 257 (2017) 328-334.
- [317] Y. Wu, X. Qiu, F. Liang, Q. Zhang, A. Koo, Y. Dai, Y. Lei, X. Sun, *Applied Catalysis B: Environmental*, 241 (2019) 407-414.
- [318] F. Liang, X. Qiu, Q. Zhang, Y. Kang, A. Koo, K. Hayashi, K. Chen, D. Xue, K.N. Hui, H. Yadegari, *Nano Energy*, 49 (2018) 574-579.
- [319] K. Harting, U. Kunz, T. Turek, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 226 (2012) 151-166.
- [320] J. Pan, Y.Y. Xu, H. Yang, Z. Dong, H. Liu, B.Y. Xia, *Advanced Science*, 5 (2018) 1700691.
- [321] M. Wu, G. Zhang, M. Wu, J. Prakash, S. Sun, *Energy Storage Materials*, 21 (2019) 253-286.
- [322] J. Yi, P. Liang, X. Liu, K. Wu, Y. Liu, Y. Wang, Y. Xia, J. Zhang, *Energy & Environmental Science*, 11 (2018) 3075-3095.
- [323] X. Chen, Z. Zhou, H.E. Karahan, Q. Shao, L. Wei, Y. Chen, *Small*, 14 (2018) 1801929.
- [324] J. Zhang, Q. Zhou, Y. Tang, L. Zhang, Y. Li, *Chemical Science*, 10 (2019) 8924-8929.
- [325] J.F. Parker, C.N. Chervin, E.S. Nelson, D.R. Rolison, J.W. Long, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 1117-1124.
- [326] W. Gan, D. Zhou, L. Zhou, Z. Zhang, J. Zhao, *Electrochimica Acta*, 182 (2015) 430-436.
- [327] Q. Liu, Z. Pan, E. Wang, L. An, G. Sun, *Energy Storage Materials*, 27 (2020) 478-505.
- [328] T. Najam, S.S.A. Shah, S. Ibraheem, X. Cai, E. Hussain, S. Suleman, M.S. Javed, P. Tsiakaras, *Energy Storage Materials*, 45 (2022) 504-540.
- [329] M.G. Park, D.U. Lee, M.H. Seo, Z.P. Cano, Z. Chen, *Small*, 12 (2016) 2707-2714.
- [330] L.-N. Han, L.-B. Lv, Q.-C. Zhu, X. Wei, X.-H. Li, J.-S. Chen, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 7841-7847.
- [331] Z. Guo, C. Li, W. Li, H. Guo, X. Su, P. He, Y. Wang, Y. Xia, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 6282-6289.
- [332] C. Ma, N. Xu, J. Qiao, S. Jian, J. Zhang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 9211-9218.
- [333] D. Lyu, S. Yao, A. Ali, Z.Q. Tian, P. Tsiakaras, P.K. Shen, *Advanced Energy Materials*, 11 (2021) 2101249.
- [334] J. Ma, Y. Li, N.S. Grundish, J.B. Goodenough, Y. Chen, L. Guo, Z. Peng, X. Qi, F. Yang, L. Qie, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54 (2021) 183001.