



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ- ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

«Ανάπτυξη & Χαρακτηρισμός Μπαταριών λιθίου(Li)»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αθανάσιος Δέτσης



Επιβλέπων: Ευάγγελος Χριστοφόρου
Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2010



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ- ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

«Ανάπτυξη & Χαρακτηρισμός Μπαταριών λιθίου(Li)»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αθανάσιος Δέτσης

Επιβλέπων: Ευάγγελος Χριστοφόρου
Αναπληρωτής Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 17/03/2010

Α. Τσετσέκου, Επίκουρος Καθηγητής,(Υπογραφή)

Δ. Πάνιας, Επίκουρος Καθηγητής,(Υπογραφή)

Ε. Χριστοφόρου, Αναπληρωτής Καθηγητής,(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2010

Copyright © Αθανάσιος Δέτσης, 2010
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μια τεχνολογία ταχέως αναπτυσσόμενη τις τελευταίες δεκαετίες αποτελεί η μπαταρία λιθίου-ιόντος. Πολύ διαδεδομένη στη χρήση της συναντάται στις πλέον καθημερινές και ηλεκτρονικά απαιτητικές συσκευές, όπως στους φορητούς υπολογιστές και τα κινητά τηλέφωνα. Ταυτόχρονα, εκτός από ελπιδοφόρα ως προς τα αποτελέσματά της πηγή αποθήκευσης και κατανάλωσης ενέργειας, αποτελεί και πεδίο εκτεταμένων ερευνών και μελετών, λόγω των μειονεκτημάτων που επιδεικνύει. Κύρια συνισταμένη των οποίων είναι η βελτίωση της ποιότητας της προκείμενης μπαταρίας και η επέκταση της χρήσης της σε πιο απαιτητικές ενεργειακά και περιβαλλοντικά μηχανές, όπως τα υβριδικά και ηλεκτρικά οχήματα. Αντικείμενο, λοιπόν της διπλωματικής εργασίας είναι η έρευνα, περιγραφή και τελικά ο ηλεκτρονικός και μικρογραφικός χαρακτηρισμός της δομής και της λειτουργίας του στοιχείου λιθίου-ιόντος(Li-ion). Επομένως, η θεωρητική κατανόηση της δομής και του τρόπου λειτουργίας της, συνδυαζόμενη με την κατασκευή και αξιολόγηση μιας μπαταρίας λιθίου-ιόντος θα αποτελέσουν τον κατάλληλο συνδυασμό, που θα υφάνει μια αξιόπιστη και ενδεδειγμένη παρουσίαση αυτής της σημαντικής πηγής ενέργειας.

Σε αυτήν την κατεύθυνση, αναλύεται πρωτίστως ο ρόλος των κυρίαρχων μελών του στοιχείου, όπως η κάθοδος, η άνοδος και ο ηλεκτρολύτης, η σκοπιμότητα επιλογής και χρήσης των καθοδικών(LiCoO₂, LiFePO₄) και ανοδικών(διάφορες μορφές άνθρακα-C) ενεργών υλικών και της χημείας του αγωγίμου μέσου, η μικροδομή τους και τέλος οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που αναπτύσσονται μέσα στο κελί. Στη συνέχεια, περιγράφεται η παραγωγική διαδικασία κατασκευής στοιχείων λιθίου-ιόντος με ανοδικό υλικό, το γραφίτη(C), καθοδικό υλικό το άλας LiFePO₄ και ηλεκτρολύτη το άλας LiPF₆ σε οργανικό διαλύτη. Επίσης, παρατηρούνται μικρογραφικά τα ηλεκτρόδια, μέσω της περίθλασης ακτίνων-X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης(SEM). Η συνολική κατασκευή υφίσταται συνεχείς μετρήσεις φόρτισης-αποφόρτισης και καταγραφή των τιμών των ποιοτικών μεγεθών της(τάση-V, ένταση-mA, ισχύς-mW, χωρητικότητα-mAh, ενέργεια-mWh).

Τελικώς, τα συμπεράσματα επιβεβαιώνουν τη θεωρία. Εν' προκειμένω η μπαταρία λιθίου-ιόντος(Li-ion) χαρακτηρίζεται από υψηλή τάση σε καθεστώς πλήρους φόρτισης, καλή ηλεκτρική χωρητικότητα, σημαντική αντοχή στην υποβάθμιση της απόδοσής της στους συνεχόμενους κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης και εντυπωσιακά μικρό ποσοστό αυτο-αποφόρτισης. Από την άλλη πλευρά, υποφέρει από απώλεια

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

σημαντικών ποσοστών ενεργειακής απολαβής(σύντομη διάρκεια ζωής), αργή διαδικασία φόρτισης και παρουσία ανεπιθύμητων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

ABSTRACT

The Lithium-ion battery has undoubtedly been one of the most rapidly growing technological applications in recent decades. So widespread is its use that nowadays it is found in most everyday, energy demanding electronic appliances, such as portable computers and cell phones. At the same time, despite its promising performance as a form of energy storage and source, the battery has been the subject of rigorous studies and research due to its drawbacks. The focus of most of the research has been the improvement of the overall quality of the battery and its successful application in more energy demanding and environmental friendly machines, such as hybrid and electric vehicles.

The subject of this thesis is the research, description and finally the electronic and micrographic analysis of the structure and function of the lithium-ion cell (Li-ion). Consequently, the theoretical understanding of the structure and operating methods, coupled with the construction and critical evaluation of a Li-ion battery will be the suitable combination that will compile a reliable and in-depth presentation of this important energy source.

To this end, the role of the main parts of the cell (such as the cathode, the anode and the electrolyte), the criterion according to which the cathodic (LiCoO_2 , LiFePO_4) and anodic (various forms of carbon-C) active materials should be chosen, their microstructure, the chemistry of the conductive agent, and finally the electrochemical reactions which take place in the cell are analyzed. Next, the construction of a lithium-ion cell having graphite (C) as anodic material, LiFePO_4 as cathodic material and LiPH_6 in organic solvent as electrolyte is described. Furthermore, with the aid of X-Ray diffraction and SEM, the electrodes are micro-graphically analyzed. What's more, the overall construction undergoes a series of rigorous charging- discharging tests and the qualitative values are carefully recorded (voltage-V, current-mA, power-mW, capacity-mAh, energy-mWh).

Finally, the findings support the theory. In general, the Li-ion cell is characterized by high voltage when fully charged, good capacity, great resistance to performance degradation during continuous charging-discharging cycles and impressively small percentage of self-discharging. On the other hand though, it suffers from considerable energy loss (short life expectancy), long charging periods and undesired electrochemical reactions.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, Αναπληρωτή Καθηγητή, για την δυνατότητα που μου έδωσε να εκπονήσω τη Διπλωματική μου εργασία, για ένα θέμα ιδιαίτερης σημασίας για μένα, στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ειδικότερα τον ευχαριστώ για την άριστη συνεργασία που είχαμε, την καθοδήγηση, την ενθάρρυνση και την εμπιστοσύνη του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης, τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Επίκουρους Καθηγητές κα. Αθηνά Τσετσέκου και κ. Δημήτριο Πάνια, για τις χρήσιμες παρατηρήσεις, υποδείξεις και συμβουλές τους, κατά την εξέλιξη της διατριβής.

Ευχαριστίες εκφράζω στον κ. Κ. Ελμασίδη, διευθυντή έρευνας της εταιρίας Sunlight ABEE, για την πολύτιμη βοήθεια που με προθυμία μου προσέφερε, με τη διάθεση της τεχνογνωσίας του νέου εργαστηριακού χώρου έρευνας, εξέλιξης και παραγωγής μπαταριών λιθίου-ιόντος (Li-ion) στις εγκαταστάσεις της εταιρίας.

Οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Π. Τσακιρίδη, Ι.Δ.Α.Χ. στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, για την διενέργεια μικρογραφικών αναλύσεων των ηλεκτροδίων της μπαταρίας με περίθλαση ακτίνων-Χ(XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης(SEM) καθώς και για την συνεργασία και παρατήρηση των αποτελεσμάτων μικροδομής.

Κλείνοντας, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους φίλους μου και την "Πηνελόπη" της ζωής μου, Αντιγόνη για την κατανόηση, τη συμπαράσταση και την υπομονή τους, κατά τη διάρκεια αυτού του δύσκολου αλλά άκρως απολαυστικού ταξιδιού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΔΟΜΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΛΙΘΙΟΥ-ΙΟΝΤΟΣ (Li-ion).....	3
1.1. Τι είναι η μπαταρία;.....	3
1.2. Λειτουργία μπαταρίας.....	5
1.2.1. Τι είναι λοιπόν η ηλεκτροχημεία;.....	5
1.2.2. Τι είναι τα γαλβανικά στοιχεία;.....	7
1.2.3. Οξειδαναγωγή.....	11
1.2.4. Ηλεκτρολύτης.....	13
1.2.5. Δυναμικό γαλβανικού στοιχείου ή Ηλεκτρεγερτική δύναμη(emf).....	14
1.3. Είδη μπαταρίας.....	20
1.3.1. Πρωτοβάθμιες μπαταρίες (primary battery).....	20
1.3.2. Δευτεροβάθμιες μπαταρίες (secondary battery).....	21
1.4. Επιλογή και εφαρμογές μπαταρίας.....	24
1.5. Δομή και λειτουργία μπαταρίας λιθίου – ιόντος (Li – ion).....	26
1.5.1. Ιστορία.....	29
1.5.2. Εξέλιξη των μπαταριών λιθίου (Li) - Στρώματα παρεμβολής.....	32
1.5.3 Χαρακτηριστικά μπαταρίας Li – ion.....	38
1.5.3.1. Άνοδος.....	40
<u>Παρεμβολή λιθίου στον graphitic άνθρακα της ανόδου.....</u>	<u>47</u>
1.5.3.2. Κάθοδος.....	53
<u>Υλικό καθόδου LiCoO_2.....</u>	<u>56</u>
<u>Υλικό καθόδου LiFePO_4.....</u>	<u>62</u>
<u>Νανοτεχνολογία στην κάθοδο LiFePO_4.....</u>	<u>68</u>
1.5.3.3. Ηλεκτρολύτης.....	70
1.5.4. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα μπαταρίας Li-ion.....	72
1.5.5. Ασφάλεια στις μπαταρίες Li – ion.....	74
2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΛΙΘΙΟΥ-ΙΟΝΤΟΣ....	77
2.1. Εισαγωγή.....	77
2.2. Διαδικασία παραγωγής μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion).....	78
2.3. Χαρακτηρισμός ανοδικών και καθοδικών υλικών.....	87
3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗ	102
Γενικά	102
3.1. Θεωρητικό μέρος.....	102
3.2. Πειραματικό μέρος.....	105
3.3. Συμπεράσματα – διαγράμματα εξέλιξης.....	161

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Το πείραμα του Galvani.....	3
Εικόνα 1.2: Βολταϊκός σωρός.....	4
Εικόνα 1.3 : Αναγωγικό και οξειδωτικό σώμα βρίσκονται σε άμεση επαφή.....	6
Εικόνα 1.4: Το αναγωγικό και το οξειδωτικό σώμα δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή.....	7
Εικόνα 1.5: Γαλβανικό στοιχείο Daniell.....	9
Εικόνα 1.6 : Το ημιστοιχείο του υδρογόνου $Pt, H_2 / H^+$	17
Εικόνα 1.7: Ενώσεις παρεμβολής.....	37
Εικόνα 2.1: Απεικόνιση των διαμορφωμένων ηλεκτροδίων ανόδου(χαλκός-Cu) και καθόδου (αλουμίνιο-Al) μετά τη διαδικασία ξήρανσης καθώς και του πολυμερούς διαχωριστή (separator).....	81
Εικόνα 2.2: Απεικόνιση της τελικής διαμόρφωσης των ηλεκτροδίων με τα χαρακτηριστικά "αυτάκια".....	82
Εικόνα 2.3: Άνοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x100.....	94
Εικόνα 2.4: Άνοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x1000.....	94
Εικόνα 2.5: Άνοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x2000.....	95
Εικόνα 2.6: Άνοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x2000.....	96
Εικόνα 2.7: Άνοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x5000α.....	96
Εικόνα 2.8: Άνοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x5000β.....	97
Εικόνα 2.9: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x500.....	98
Εικόνα 2.10: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x2500α.....	98
Εικόνα 2.11: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x2500β.....	99
Εικόνα 2.12: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x5000.....	99
Εικόνα 2.13: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x1000.....	100
Εικόνα 2.14: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x10000.....	101
Εικόνα 2.15: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x20000.....	101

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Βολταϊκός σωρός Cu – Zn.....	4
Σχήμα 1.2: Παράδειγμα βολταϊκού κελιού, όπου τα δύο ημιστοιχεία συνδέονται από μία γέφυρα άλατος-ηλεκτρολύτη, επιτρέποντας τη μεταφορά των ιόντων και όχι και των μορίων νερού.....	10
Σχήμα 1.3: Άνοδος μπαταρίας, κίνηση ηλεκτρονίων και ιόντων.....	10
Σχήμα 1.4: Κάθοδος μπαταρίας.....	10
Σχήμα 1.5: Μεταβολή αριθμού οξειδωσης ατόμων.....	11
Σχήμα 1.6 : Ημιαντίδραση οξειδωσης και ημιαντίδραση αναγωγής.....	12
Σχήμα 1.7: Γαλβανικό στοιχείο, που χρησιμοποιείται για την μέτρηση του δυναμικού κάθε ημιστοιχείου.....	18
Σχήμα 1.8: Δομή μιας πρωτοβάθμιας μπαταρίας.....	21
Σχήμα 1.9: Διάγραμμα, που συγκρίνει τις διάφορες χημικές τεχνολογίες επαναφορτιζόμενης μπαταρίας.....	28
Σχήμα 1.10 : Κίνηση ιόντων λιθίου από την άνοδο προς την κάθοδο και αντίστροφα.....	28
Σχήμα 1.11: Ροή ιόντων και ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια αποφόρτισης ενός ηλεκτρικού στοιχείου.....	33
Σχήμα 1.12: Διαδικασία αποφόρτισης μιας δευτεροβάθμιας μπαταρίας λιθίου.....	35
Σχήμα 1.13: Διαδικασία αποφόρτισης δευτεροβάθμιας μπαταρίας λιθίου ιόντος.....	36
Σχήμα 1.14: Σχηματική αναπαράσταση των διαδικασιών φόρτισης και εκφόρτισης, καθώς και αποτύπωση των θέσεων παρεμβολής του Li στην άνοδο και κάθοδο.....	39
Σχήμα 1.15: Διάγραμμα, που επεξηγεί την λίθιο-ιοντική χωρητικότητα και τις ηλεκτροχημικές αναγωγικές δυνατότητες, όσον αφορά το μεταλλικό λίθιο για τη συμβατική άνοδο και τα υλικά καθόδου.....	39
Σχήμα 1.16: Γραφίτης.....	41
Σχήμα 1.17: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του εξαγωνικού γραφίτη και των επιφανειών arm-chair και zig-zag αυτής.....	42
Σχήμα 1.18: Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του εξαγωνικού γραφίτη.....	42
Σχήμα 1.19: Γραφίτης.....	43

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.20: Αναπαράσταση ενός μη-γραφιτικού (διαταραγμένου) ανθρακούχου υλικού.....	44
Σχήμα 1.21: soft carbon.....	45
Σχήμα 1.22: hard carbon.....	45
Σχήμα 1.23: Πρισματικές επιφάνειες zig-zag και arm-chair.....	46
Σχήμα 1.24: Αναπαράσταση zig-zag και arm-chair πρισματικών επιφανειών.....	47
Σχήμα 1.25: Δομή LiC_6 - αναπαράσταση στρώματος AA, που συσσωρεύει την αλληλουχία και την τάξη ενδιάμεσων στρωμάτων αα στο λίθιο παρεμβολής.....	48
Σχήμα 1.26: Απλουστευμένη απεικόνιση - κατακόρυφη άποψη του βασικού επιπέδου του LiC_6	49
Σχήμα 1.27: Δομή του LiCoO_2	57
Σχήμα 1.28: Απεικόνιση μηχανισμού λειτουργίας μπαταρίας Li-ion.....	60
Σχήμα 1.29: Η olivine δομή LiFePO_4	64
Σχήμα 1.30: Olivine δομής LiFePO_4	65
Σχήμα 1.31: Μονοπάτι μεταφοράς ηλεκτρονίων για τα μόρια LiFePO_4 , που "ντύνονται" μερικώς με άνθρακα - ιδανική δομή για τα μόρια LiFePO_4 , με το χαρακτηριστικό νάνο-μέγεθος και ένα πλήρες επίστρωμα άνθρακα.....	70
Σχήμα 2.1: Διάταξη στοιχείου λιθίου-ιόντος.....	83
Σχήμα 2.2: Προστατευτικό κουτί μπαταρίας Li-ion.....	84
Σχήμα 2.3: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για την άνοδο μπαταρίας Li-ion παραγωγής.....	89
Σχήμα 2.4: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για την άνοδο μπαταρίας Li-ion nokia.....	90
Σχήμα 2.5: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για την κάθοδο μπαταρίας Li-ion nokia.....	91
Σχήμα 2.6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X της καθόδου μπαταρίας Li-ion παραγωγής.....	92
Σχήμα 3.1: Διαδικασία φόρτισης μπαταρίας.....	104

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 1ου κύκλου.....	106
Διάγραμμα 3.2 : αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 1ου κύκλου.....	106
Διάγραμμα 3.3 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 1ου κύκλου.....	107
Διάγραμμα 3.4 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 1ου κύκλου.....	107
Διάγραμμα 3.5 : αποφόρτιση Ενέργειας – χρόνου 1ου κύκλου.....	108
Διάγραμμα 3.6 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 1ου κύκλου.....	108
Διάγραμμα 3.7 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 1ου κύκλου.....	109
Διάγραμμα 3.8 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 1ου κύκλου.....	109
Διάγραμμα 3.9 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 1ου κύκλου.....	110
Διάγραμμα 3.10 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 1ου κύκλου.....	110
Διάγραμμα 3.11 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 10ου κύκλου.....	111
Διάγραμμα 3.12 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 10ου κύκλου.....	112
Διάγραμμα 3.13 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 10ου κύκλου.....	112
Διάγραμμα 3.14 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 10ου κύκλου.....	113
Διάγραμμα 3.15 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 10ου κύκλου.....	113
Διάγραμμα 3.16 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 10ου κύκλου.....	114
Διάγραμμα 3.17 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 10ου κύκλου.....	114
Διάγραμμα 3.18 : αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 10ου κύκλου.....	115
Διάγραμμα 3.19 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 10ου κύκλου.....	115
Διάγραμμα 3.20 : αποφόρτιση Ενέργειας – χρόνου 10ου κύκλου.....	116
Διάγραμμα 3.21 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 20ου κύκλου.....	117
Διάγραμμα 3.22 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 20ου κύκλου.....	117
Διάγραμμα 3.23 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 20ου κύκλου.....	118
Διάγραμμα 3.24 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 20ου κύκλου.....	118
Διάγραμμα 3.25 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 20ου κύκλου.....	119
Διάγραμμα 3.26 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 20ου κύκλου.....	119
Διάγραμμα 3.27 : αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 20ου κύκλου.....	120

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.28 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 20ου κύκλου.....	120
Διάγραμμα 3.29 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 20ου κύκλου.....	121
Διάγραμμα 3.30 : αποφόρτιση Ενέργειας – χρόνου 20ου κύκλου.....	121
Διάγραμμα 3.31 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 30ου κύκλου.....	122
Διάγραμμα 3.32 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 30ου κύκλου.....	123
Διάγραμμα 3.33 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 30ου κύκλου.....	123
Διάγραμμα 3.34 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 30ου κύκλου.....	124
Διάγραμμα 3.35 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 30ου κύκλου.....	124
Διάγραμμα 3.36 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 30ου κύκλου.....	125
Διάγραμμα 3.37 : αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 30ου κύκλου.....	125
Διάγραμμα 3.38 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 30ου κύκλου.....	126
Διάγραμμα 3.39 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 30ου κύκλου.....	126
Διάγραμμα 3.40 : αποφόρτιση Ενέργειας – χρόνου 30ου κύκλου.....	127
Διάγραμμα 3.41 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 40ου κύκλου.....	128
Διάγραμμα 3.42 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 40ου κύκλου.....	128
Διάγραμμα 3.43 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 40ου κύκλου.....	129
Διάγραμμα 3.44 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 40ου κύκλου.....	129
Διάγραμμα 3.45 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 40ου κύκλου.....	130
Διάγραμμα 3.46 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 40ου κύκλου.....	130
Διάγραμμα 3.47 : αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 40ου κύκλου.....	131
Διάγραμμα 3.48 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 40ου κύκλου.....	131
Διάγραμμα 3.49 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 40ου κύκλου.....	132
Διάγραμμα 3.50 : αποφόρτιση Ενέργειας – χρόνου 40ου κύκλου.....	132
Διάγραμμα 3.51 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 50ου κύκλου.....	133
Διάγραμμα 3.52 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 50ου κύκλου.....	134
Διάγραμμα 3.53 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 50ου κύκλου.....	134
Διάγραμμα 3.54 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 50ου κύκλου.....	135

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.55 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 50ου κύκλου.....	135
Διάγραμμα 3.56 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 50ου κύκλου.....	136
Διάγραμμα 3.57 : αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 50ου κύκλου.....	136
Διάγραμμα 3.58 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 50ου κύκλου.....	137
Διάγραμμα 3.59 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 50ου κύκλου.....	137
Διάγραμμα 3.60 : αποφόρτιση Ενέργειας – χρόνου 50ου κύκλου.....	138
Διάγραμμα 3.61 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 60ου κύκλου.....	139
Διάγραμμα 3.62 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 60ου κύκλου.....	139
Διάγραμμα 3.63 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 60ου κύκλου.....	140
Διάγραμμα 3.64 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 60ου κύκλου.....	140
Διάγραμμα 3.65 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 60ου κύκλου.....	141
Διάγραμμα 3.66 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 60ου κύκλου.....	141
Διάγραμμα 3.67 : αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 60ου κύκλου.....	142
Διάγραμμα 3.68 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 60ου κύκλου.....	142
Διάγραμμα 3.69 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 60ου κύκλου.....	143
Διάγραμμα 3.70 : αποφόρτιση Ενέργειας – χρόνου 60ου κύκλου.....	143
Διάγραμμα 3.71 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 70ου κύκλου.....	144
Διάγραμμα 3.72 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 70ου κύκλου.....	145
Διάγραμμα 3.73 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 70ου κύκλου.....	145
Διάγραμμα 3.74 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 70ου κύκλου.....	146
Διάγραμμα 3.75 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 70ου κύκλου.....	146
Διάγραμμα 3.76 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 70ου κύκλου.....	147
Διάγραμμα 3.77 : αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 70ου κύκλου.....	147
Διάγραμμα 3.78 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 70ου κύκλου.....	148
Διάγραμμα 3.79 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 70ου κύκλου.....	148
Διάγραμμα 3.80 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 70ου κύκλου.....	149
Διάγραμμα 3.81 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 80ου κύκλου.....	150

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.82 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 80ου κύκλου.....	150
Διάγραμμα 3.83 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 80ου κύκλου.....	151
Διάγραμμα 3.84 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 80ου κύκλου.....	151
Διάγραμμα 3.85 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 80ου κύκλου.....	152
Διάγραμμα 3.86 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 80ου κύκλου.....	152
Διάγραμμα 3.87 : αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 80ου κύκλου.....	153
Διάγραμμα 3.88 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 80ου κύκλου.....	153
Διάγραμμα 3.89 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 80ου κύκλου.....	154
Διάγραμμα 3.90 : αποφόρτιση Ενέργειας – χρόνου 80ου κύκλου.....	154
Διάγραμμα 3.91 : φόρτιση Τάσης – χρόνου 90ου κύκλου.....	155
Διάγραμμα 3.92 : φόρτιση Έντασης – χρόνου 90ου κύκλου.....	156
Διάγραμμα 3.93 : φόρτιση Ισχύς – χρόνου 90ου κύκλου.....	156
Διάγραμμα 3.94 : φόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 90ου κύκλου.....	157
Διάγραμμα 3.95 : φόρτιση Ενέργειας – χρόνου 90ου κύκλου.....	157
Διάγραμμα 3.96 : αποφόρτιση Τάσης – χρόνου 90ου κύκλου.....	158
Διάγραμμα 3.97: αποφόρτιση Έντασης – χρόνου 90ου κύκλου.....	158
Διάγραμμα 3.98 : αποφόρτιση Ισχύς – χρόνου 90ου κύκλου.....	159
Διάγραμμα 3.99 : αποφόρτιση Χωρητικότητας – χρόνου 90ου κύκλου.....	159
Διάγραμμα 3.100 : αποφόρτιση Ενέργειας – χρόνου 90ου κύκλου.....	160
Διάγραμμα 3.101 : εξέλιξη Χωρητικότητας στην αποφόρτιση.....	161
Διάγραμμα 3.102 : εξέλιξη Ενέργειας στην αποφόρτιση.....	162
Διάγραμμα 3.103 : εξέλιξη Χρόνου _{step} στην αποφόρτιση.....	162
Διάγραμμα 3.104 : εξέλιξη Χρόνου _{step} στην φόρτιση.....	163

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικά διαδικασιών Αναγωγής και Οξειδωσης.....	12
Πίνακας 1.2: Χαρακτηριστικά απόδοσης.....	23
Πίνακας 1.3: Σύγκριση ανοδικών υλικών.....	51
Πίνακας 1.4: Ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά υλικών καθόδου.....	55

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας, του Τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και στο νέο εργαστηριακό χώρο, αποκλειστικά για τις μπαταρίες λιθίου-ιόντος, των εγκαταστάσεων της εταιρίας Sunlight ABEE, υπό την επίβλεψη του κ. Χριστοφόρου Ευάγγελου, Αναπληρωτή Καθηγητή.

Η κυρίαρχη και μονοπωλιακή χρήση των μπαταριών λιθίου-ιόντος στις ηλεκτρονικές συσκευές ευρείας κατανάλωσης εδώ και πλέον 15χρόνια αλλά και η σημασία των συσκευών, όπως κινητά και υπολογιστές, στη βελτίωση της καθημερινότητας του ανθρώπου αποτέλεσαν το έναυσμα για την πρώτη γνωριμία μαζί τους. Τα χαρακτηριστικά της χρηστικής τους δεινότητας ως προς τα υπόλοιπα δευτεροβάθμια κελιά περιορίζονται σε μόνο τρεις αλλά συνάμα ουσιαστικές λέξεις: **ποιότητα, απόδοση και ασφάλεια**. Αδιαμφισβήτητα, αποτελούν τη γέφυρα, στα στέρεα θεμέλια της οποίας εναποτίθενται οι προσδοκίες για τη μετάβαση στο δεύτερο στάδιο έρευνας και εξέλιξης της τεχνολογίας μπαταριών λιθιοντικής μεταφοράς(Li-ion transfer).

Αυτό συνίσταται στη δημιουργία αξιόπιστης συμπεριφοράς της προκείμενης τεχνολογίας με κύριο στόχο την ποιοτική αποθήκευση και τροφοδοσία συσκευών υψηλού οικονομικού, κοινωνικού, περιβαλλοντικού και τεχνολογικού ενδιαφέροντος. Ήδη σε παγκόσμιο επίπεδο, με γνώμονα την προστασία του περιβάλλοντος και κατ' επέκταση την ειδική μέριμνα για την περιστολή των ρύπων, αναπτύσσονται τεχνολογίες όπως η «υβριδική» και σε πολύ πρώιμο στάδιο, η «ηλεκτρική» στα οχήματα, όπου η μπαταρία λιθίου-ιόντος μερικώς ή αυτοτελώς αντίστοιχα επιτελεί το ρόλο του αποθηκευτή και τροφοδότη ηλεκτρικής ενέργειας. Βέβαια, πρέπει να επισημανθεί ότι, το επίκεντρο όλων των ερευνητικών προσπαθειών επικεντρώνεται στα τρία κρίσιμα προβλήματα των στοιχείων αυτών: **α)** η αργή φόρτισή τους, **β)** το μεγάλο μέγεθος και βάρος, όταν απευθύνονται σε απαιτητικές ηλεκτρονικά συσκευές και **γ)** η ποιότητα τους με κύριο στόχο την αύξηση της αυτονομίας και διάρκεια ζωής.

Η διπλωματική εργασία «Χαρακτηρισμός και δομή μπαταρίας Li-ion» υπηρετεί την προσπάθεια να αναδειχθεί η σημαντική προοπτική της δεδομένης πηγής ενέργειας, των χαρακτηριστικών της και των προς εξέλιξη αδυναμιών της. Σημαντική παράμετρος αποτελεί το γεγονός ότι, η μπαταρία που κατασκευάστηκε χαρακτηρίζεται από υψηλή τάση ανοιχτού κυκλώματος, μεγάλη ενεργειακή

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

πυκνότητα και εξαιρετική αντοχή στην υποβάθμιση της απόδοσής της, δεδομένης της καταπόνησης σε 93 συνεχείς κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης.

Αναλυτικότερα, στο Κεφάλαιο 1 γίνεται εκτενής περιγραφή της δομής και λειτουργίας μπαταρίας λιθίου-ιόντος. Των κύριων μελών της, των υλικών κατασκευής τους και των ηλεκτροχημικών διεργασιών που αναπτύσσονται μεταξύ τους.

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η παραγωγική διαδικασία κατασκευής μπαταρίας λιθίου-ιόντος, αποτελούμενη από στοιχεία με ανοδικό υλικό, το γραφίτη(C), καθοδικό υλικό, το άλας LiFePO_4 και ηλεκτρολύτη το άλας LiPF_6 σε οργανικό διαλύτη. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόδια της προκείμενης μπαταρίας υπόκεινται σε μικρογραφική παρατήρηση συγκρινόμενα με ακροδέκτες διαφορετικής κατασκευής κελιού ίδιας τεχνολογίας.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 3, η μπαταρία παραγωγής υποβάλλεται σε τεστ μετρήσεων φόρτισης-αποφόρτισης. Ακολουθεί η καταγραφή των συμπερασμάτων, που προκύπτουν από τον συνδυασμό μικρογραφικής και ηλεκτρονικής παρατήρησης.

1. ΔΟΜΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΛΙΘΙΟΥ-ΙΟΝΤΟΣ (Li-ion)

1.1. Τι είναι η μπαταρία;

Στην ηλεκτρονική, μια μπαταρία ή βολταϊκό στοιχείο είναι ένας συνδυασμός πολλών ηλεκτροχημικών γαλβανικών στοιχείων, που αποθηκεύουν χημική ενέργεια. Αυτά τα κελιά δημιουργούν μια διαφορά τάσης μεταξύ των ακροδεκτών της μπαταρίας. Όταν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα συνδεθεί με την μπαταρία, τότε η μπαταρία οδηγεί όλα τα ηλεκτρόνια μέσω του κυκλώματος αυτού και ηλεκτρικό ρεύμα παράγεται. Από την εφεύρεση του πρώτου βολταϊκού σωρού το 1800 από τον Alessandro Volta, η μπαταρία έχει καταστεί μια κοινή πηγή ισχύος για πολλές οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές, αποτελώντας σήμερα μια πολύ κερδοφόρα βιομηχανία.

- Το 1771 ένας Ιταλός ανατόμος, ο Λουίτζι Γκαλβάνι (Luigi Galvani), παρατήρησε τα εξής: Εκτελώντας ένα πείραμα με νεκρούς βατράχους, είδε ότι αν έφερνε σε επαφή τα νεύρα των μηρών με δύο διαφορετικά μέταλλα (π.χ. σίδηρο και χαλκό) ο μυς έκανε μία σύσπαση. Ουσιαστικά είχε δημιουργήσει



Εικόνα 1.1: Το πείραμα του Galvani. Όταν ο Γκαλβάνι ακουμπούσε τη σιδερένια ράβδο στο νεύρο του αντίστοιχου μυ, αυτός έκανε μία σύσπαση.

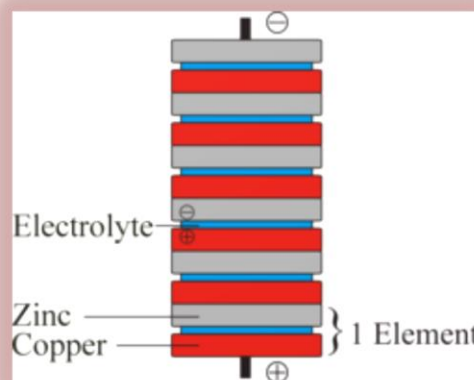
ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, όπου το ένα μέταλλο ακουμπούσε το πόδι του βατράχου ενώ το άλλο ακουμπούσε συγχρόνως το πόδι και το πρώτο μέταλλο, κλείνοντας με αυτόν τον τρόπο το κύκλωμα. Στην σύγχρονη άποψη, το πόδι του βατράχου (εικόνα 1.1) [1] αντιστοιχεί στο ρόλο του ηλεκτρολύτη και του αισθητήρα ενώ των 2 μετάλλων σε αυτόν των ηλεκτροδίων.

Ο Γκαλβάνι απέδωσε το φαινόμενο σε κάποιο είδος ηλεκτρισμού στο μυϊκό σύστημα, τον οποίο ονόμασε "ζωικό ηλεκτρισμό".

- Το 1800 ο Βόλτα (Alessandro Volta) ανέτρεψε τη θεωρία του Γκαλβάνι περί ζωικού ηλεκτρισμού και εξήγησε τα πειράματα του συμπατριώτη του, αποδεικνύοντας ότι ο ηλεκτρισμός μπορεί να παραχθεί από την επαφή δύο μετάλλων. Έτσι κατασκεύασε το "βολταϊκό στοιχείο", όπως απεικονίζεται στην εικόνα 1.2[2]. Το εν λόγω στοιχείο αποτελούσε μια συσκευή που είχε διαδοχικά στρώματα χαλκού, ψευδαργύρου και χαρτονιού βυθισμένα σε αλατισμένο νερό (σχήμα 1.1)[3]. Λόγω της χημικής αντίδρασης των δύο μετάλλων δημιουργείται μια μόνιμη ηλεκτρική πηγή. Το "βολταϊκό στοιχείο" ήταν μια πρώτη μορφή μπαταρίας και συμβόλισε τη μετάβαση από τον ηλεκτρισμό των ακίνητων φορτίων (στατικός), σε αυτόν των κινούμενων (ηλεκτρικό ρεύμα).



Εικόνα 1.2: βολταϊκός σωρός



Σχήμα 1.1: βολταϊκός σωρός Cu - Zn

- Το 1834 ο Michael Faraday, εισήγαγε τη σημασία των κατιόντων και των ανιόντων, που προσελκύουν την κάθοδο και την άνοδο αντίστοιχα. Ανατρέποντας την αντίληψη του Βόλτα (Volta) ότι τα στοιχεία του βολταϊκού σωρού είναι μια αστείρευτη πηγή ενέργειας ανεξάρτητη από τις διάφορες χημικές επιδράσεις (π.χ. διάβρωση).

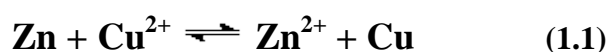
- Το 1836, το στοιχείο Daniell εξασφαλίζει στην μπαταρία πιο αξιόπιστα ηλεκτρικά ρεύματα με σκοπό την πρώτη χρήση της στην βιομηχανία ως κύρια πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παρουσιάζοντας προβλήματα κυρίως στις συχνές διαρροές των υγρών ηλεκτρολυτών, πρέπει να φτάσουμε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα με την εφεύρεση των μπαταριών ξηρού στοιχείου, όπου αντικατέστησαν τους υγρούς ηλεκτρολύτες με μια μορφή πάστας.
- Σήμερα η παγκόσμια βιομηχανία μπαταριών παράγει US \$ 48 δισεκατομμύρια σε πωλήσεις κάθε χρόνο με ετήσια αύξηση 6%.

1.2. Λειτουργία μπαταρίας

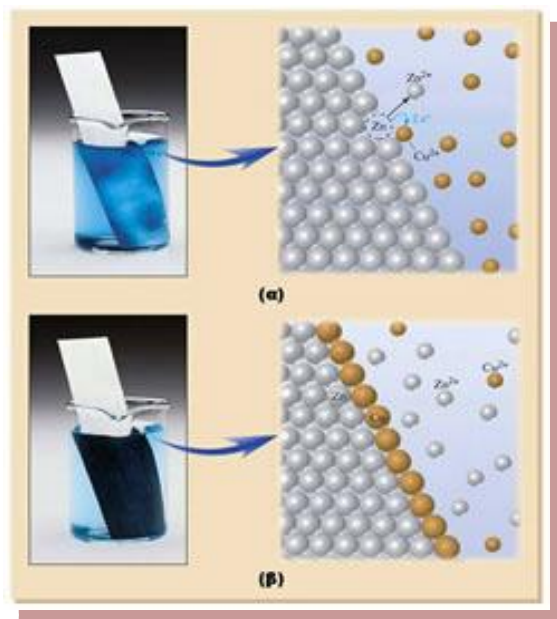
Ξεκινώντας την ανάλυση της λειτουργίας της μπαταρίας πρέπει να σταθούμε πρώτα σε δύο σημαντικές έννοιες για την δομή και για τις διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα σε μια μπαταρία. Λόγος λοιπόν γίνεται για την σημασία των όρων της ηλεκτροχημείας και των γαλβανικών στοιχείων στην συνολική λειτουργία της μπαταρίας.

1.2.1. Τι είναι λοιπόν η ηλεκτροχημεία;

Στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων από το αναγωγικό στο οξειδωτικό σώμα. Όταν το αναγωγικό και το οξειδωτικό σώμα βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους, η μεταφορά ηλεκτρονίων είναι άμεση, τότε έχουμε μια κλασική οξειδοαναγωγική αντίδραση. Για παράδειγμα, έλασμα ψευδαργύρου (Zn) βυθίζεται μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα ιόντων χαλκού (Cu²⁺). Ο Zn σαν πιο αναγωγικό σώμα από το Cu, οξειδώνεται οπότε ιόντα ψευδαργύρου (Zn²⁺) απελευθερώνονται στο διάλυμα και τα ηλεκτρόνια που παράγονται καταναλώνονται στην αναγωγή των ιόντων του χαλκού (Cu²⁺). Η συνολική οξειδοαναγωγική αντίδραση (1.1) που συμβαίνει είναι:



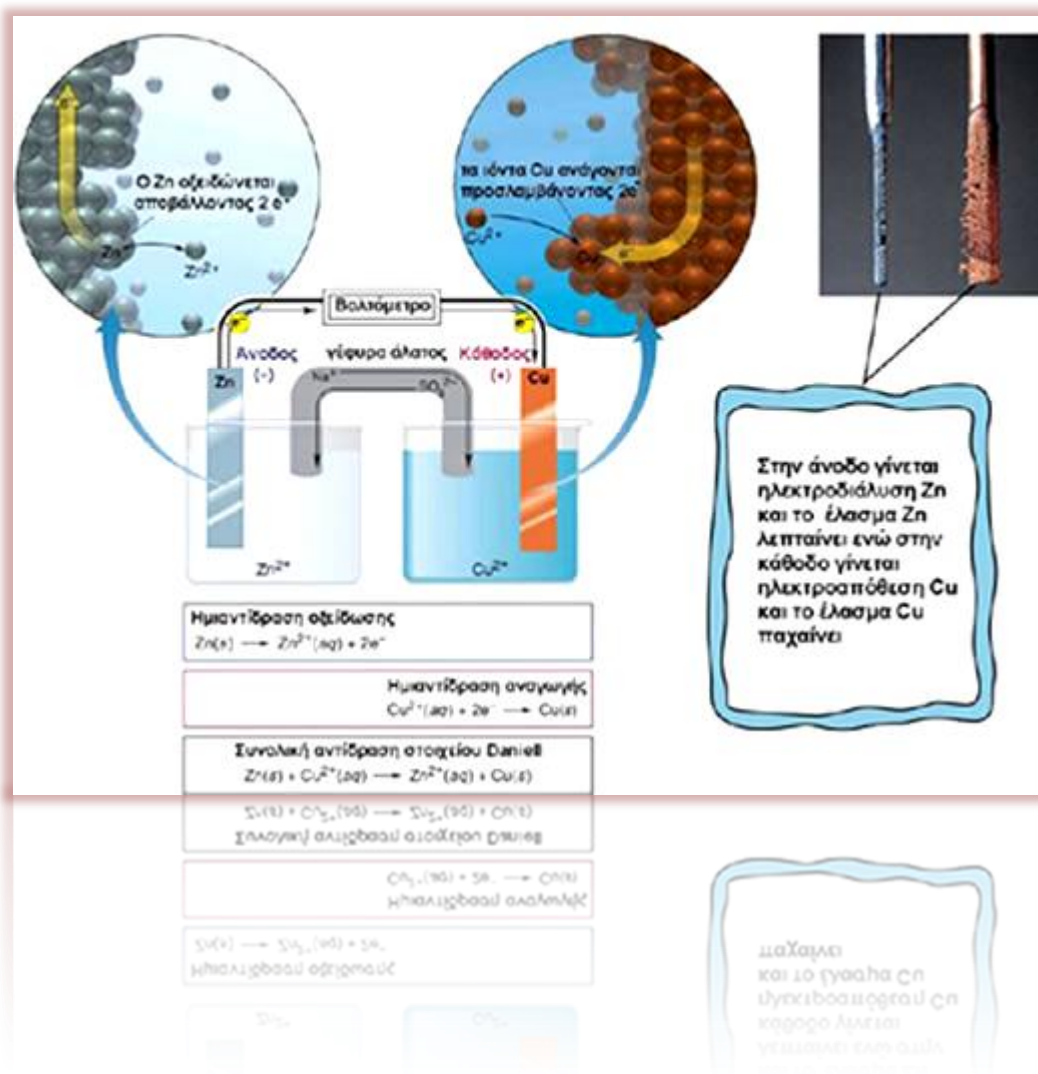
ενώ η μεταφορά των ηλεκτρονίων είναι άμεση καθώς τα δύο αντιδρώντα βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους, βλέπε *εικόνα 1.3*. [4]



Εικόνα 1.3 : Αναγωγικό και οξειδωτικό σώμα βρίσκονται σε άμεση επαφή.

Ο Zn οξειδώνεται και ο Cu ανάγεται. Ιόντα Zn^{2+} απελευθερώνονται στο διάλυμα, ενώ άτομα Cu επικάθονται στην επιφάνεια του μεταλλικού ελάσματος του Zn. (Εικόνα 1.3α) Μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος εξ' αιτίας αυτού του φαινομένου δηλαδή της ελάττωσης των ιόντων Cu^{2+} από το διάλυμα, στα οποία οφείλεται το χαρακτηριστικό χρώμα του διαλύματος. (Εικόνα 1.3 β)

Όταν όμως το αναγωγικό και το οξειδωτικό σώμα δε βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους και η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται μέσω ενός τρίτου σώματος, όπως ένας μεταλλικός αγωγός, τότε μιλάμε για μια ηλεκτροχημική αντίδραση, όπως φαίνεται στο *εικόνα 1.4*. [5]

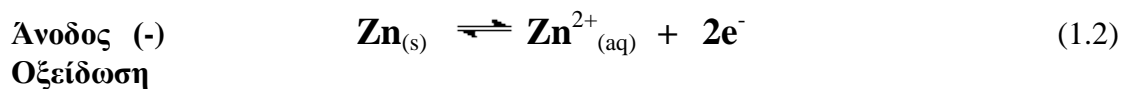


Εικόνα 1.4: Το αναγωγικό και το οξειδωτικό σώμα δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή.

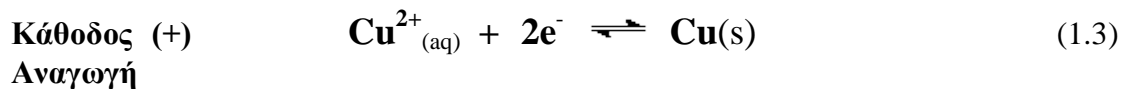
1.2.2. Τι είναι τα γαλβανικά στοιχεία;

Τα γαλβανικά στοιχεία είναι πειραματικές διατάξεις, όπου παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα με τη βοήθεια μιας αυθόρμητης οξειδαναγωγικής αντίδρασης. Έχουμε δηλαδή μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Τα στοιχεία αυτά αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια ή ημιστοιχεία που συνδέονται μεταξύ τους μέσω ηλεκτρολυτικού συνδέσμου (γέφυρα άλατος), που επιτρέπει τη μετακίνηση των ιόντων των διαλυμάτων, χωρίς όμως να επιτρέπει την ανάμιξη αυτών. Το ημιστοιχείο, στο οποίο πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της οξείδωσης αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου και ονομάζεται άνοδος, ενώ το ημιστοιχείο στο οποίο πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της αναγωγής αποτελεί το θετικό πόλο του

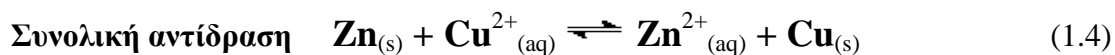
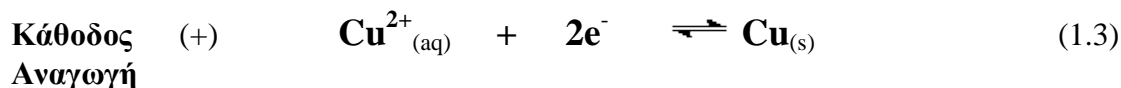
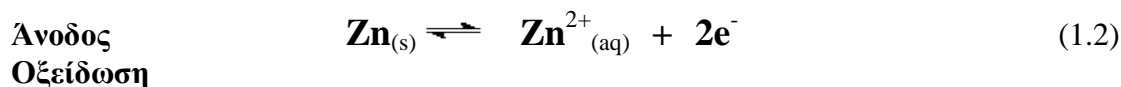
γαλβανικού στοιχείου και ονομάζεται κάθοδος. Αν ο θετικός και ο αρνητικός πόλος συνδεθούν με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, το συνολικό κύκλωμα διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας διάταξης είναι το **στοιχείο Daniell**. Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 1.5, η άνοδος είναι μια ράβδος Zn βυθισμένη σε διάλυμα ιόντων Zn^{2+} (διάλυμα νιτρικού ψευδαργύρου $Zn(NO_3)_2$) και αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο (**ημιστοιχείο ανόδου**), όπου συμβαίνει διαδικασία οξείδωσης σύμφωνα με την αντίδραση (1.2) [6] :

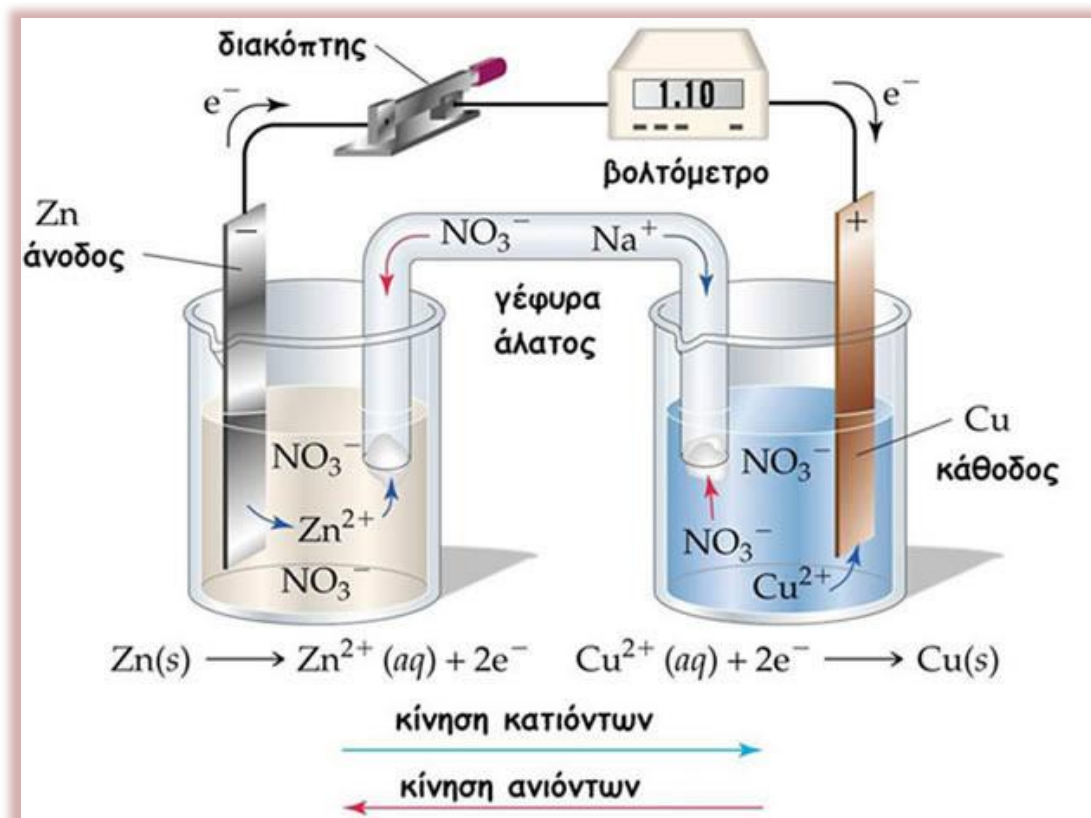


Εδώ γεννιούνται τα ηλεκτρόνια τα οποία μετακινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο. Η κάθοδος είναι μια ράβδος Cu βυθισμένη σε διάλυμα ιόντων Cu^{2+} (διάλυμα $Cu(NO_3)_2$) και αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο (**ημιστοιχείο καθόδου**), όπου συμβαίνει διαδικασία αναγωγής σύμφωνα με την αντίδραση (1.3):



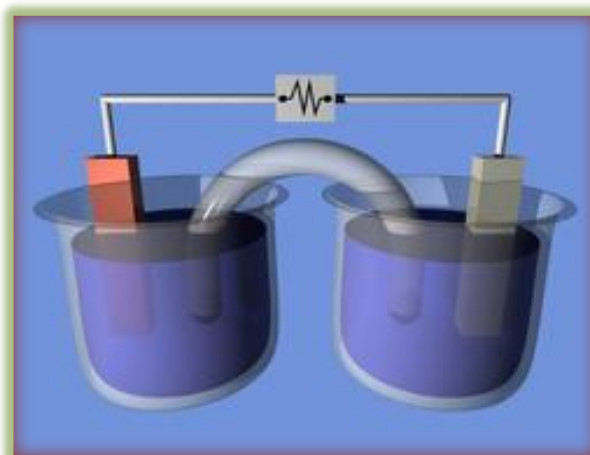
Η συνολική οξειδαναγωγική αντίδραση (1.4), που συμβαίνει προκύπτει από το άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων:



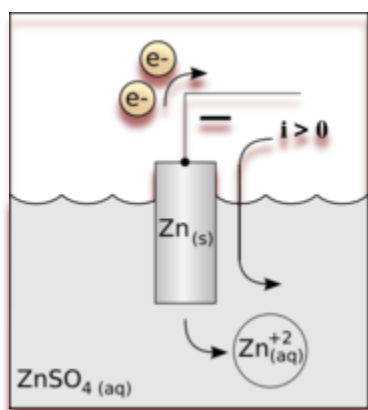


Εικόνα 1.5: Γαλβανικό στοιχείο Daniell

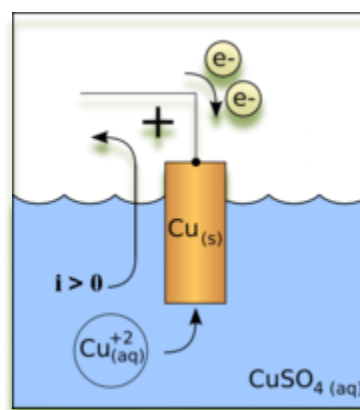
- ❖ Επομένως, ανακεφαλαιώνοντας μια μπαταρία είναι μια συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια άμεσα σε ηλεκτρική ενέργεια. Αποτελείται από ένα ή περισσότερα βολταϊκά στοιχεία, όπου κάθε βολταϊκό στοιχείο αποτελείται από δύο ημιστοιχεία, που συνδέονται σωρηδόν με έναν αγώγιμο ηλεκτρολύτη που περιέχει τα ανιόντα και τα κατιόντα (σχήμα 1.2) [7]. Το ένα ημιστοιχείο, περιλαμβάνει τον ηλεκτρολύτη και το ηλεκτρόδιο, άνοδος ή αρνητικό ηλεκτρόδιο, στους οποίους τα ανιόντα (αρνητικά-positively-φορτισμένα ιόντα) μεταναστεύουν, (σχήμα 1.3) και το άλλο μισό-κύτταρο περιλαμβάνει τον ηλεκτρολύτη και το ηλεκτρόδιο, κάθοδος ή θετικό ηλεκτρόδιο, στους οποίους τα κατιόντα (θετικά-positively-φορτισμένα ιόντα) μεταναστεύουν, (σχήμα 1.4). [8]



Σχήμα 1.2: Ένα βολταϊκό κελί. Σε αυτό το παράδειγμα τα δύο ημιστοιχεία συνδέονται από μία γέφυρα άλατος-ηλεκτρολύτη, που επιτρέπει τη μεταφορά των ιόντων, αλλά όχι και των μορίων νερού.



Σχήμα 1.3: άνοδος μπαταρίας, κίνηση ηλεκτρονίων και ιόντων.

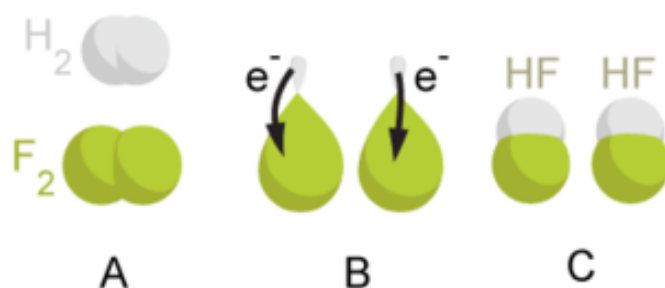


Σχήμα 1.4: κάθοδος μπαταρίας

Δεν πρέπει να παραληφθεί, όταν θα μιλήσουμε παρακάτω για τις δευτερεύουσες μπαταρίες, ένα σημαντικό–ερευνητικό κεφάλαιο των οποίων είναι η διαδικασία επαναφόρτισης, ότι η άνοδος παίζει το ρόλο του θετικού ακροδέκτη και αντίστοιχα η κάθοδος, αυτού του αρνητικού ακροδέκτη. Αυτό συμβαίνει, λοιπόν όταν ροή ηλεκτρονίων διαπερνά την μπαταρία, προερχόμενη από εξωτερική γεννήτρια(πηγή). Συνεπώς το ρεύμα αυτό, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επαναφόρτισης έχει αντίθετη κατεύθυνση ροής από αυτή, που έχει κατά την εκφόρτιση της μπαταρίας.

1.2.3. Οξειδαναγωγή

Το πιο σημαντικό κεφάλαιο της ενότητας "λειτουργία μπαταρίας" ,αποτελούν οι οξειδοαναγωγικές διεργασίες. Γενικώς η οξειδοαναγωγή περιγράφει όλες τις χημικές αντιδράσεις στις οποίες τα άτομα αλλάζουν τον αριθμό οξείδωσής τους (Α.Ο), όπως φαίνεται στο *σχήμα 1.5*. [9]



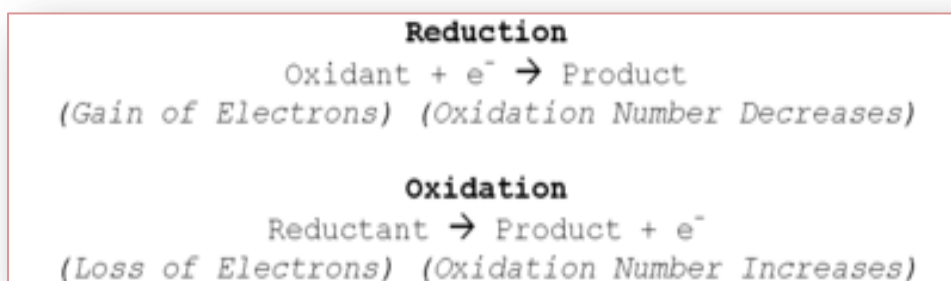
Σχήμα 1.5: Μεταβολή αριθμού οξείδωσης ατόμων.

Αποτελεί το κύριο συστατικό πολλών φαινομένων με μεγάλη σημασία για τη ζωή του ανθρώπου, όπως η αναπνοή των αερόβιων οργανισμών, η φωτοσύνθεση, η δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου από τις ρίζες των ψυχανθών και η μετατροπή του σε παράγωγα της αμμωνίας, η οξείδωση της ζάχαρης στο ανθρώπινο σώμα μέσω μιας σειράς πολύ σύνθετων διαδικασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ακόμα μπορεί να είναι μια απλή οξειδοαναγωγική διαδικασία όπως η οξείδωση του άνθρακα για να παραγάγει το διοξείδιο του άνθρακα, είτε η αναγωγή του άνθρακα από το υδρογόνο για να παραγάγει το μεθάνιο (CH₄), οι διάφορες μεταλλουργικές διεργασίες, η διάβρωση των μετάλλων. Η οξειδοαναγωγή προέρχεται από τις δύο έννοιες της αναγωγής και της οξείδωσης. Οι παραπάνω έννοιες αναλύονται απλά από τον ακόλουθο πίνακα 1.1:

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικά διαδικασιών αναγωγής και οξείδωσης.

ΟΞΕΙΔΩΣΗ	ΑΝΑΓΩΓΗ
Η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μία ένωση.	Η ένωση ενός στοιχείου με το υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μία ένωση.
Η αποβολή ηλεκτρονίων	Η πρόσληψη ηλεκτρονίων
Η αύξηση του αριθμού οξείδωσης (Α.Ο)	Η μείωση του αριθμού οξείδωσης (Α.Ο)

Κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής αποτελεί στην πράξη έναν συνδυασμό δύο αντιδράσεων, της ημιαντίδρασης οξείδωσης και της ημιαντίδρασης αναγωγής, οι οποίες περιγράφουν ουσιαστικά τον αριθμό των ηλεκτρονίων που αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν τα άτομα. Στην ημιαντίδραση οξείδωσης απελευθερώνονται ηλεκτρόνια, τα οποία στη συνέχεια καταναλώνονται στην ημιαντίδραση αναγωγής, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που δίνει το αναγωγικό σώμα στη πρώτη είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων, που προσλαμβάνει το οξειδωτικό μέσο στην δεύτερη. Συνεπώς η οξειδοαναγωγική αντίδραση αποτελεί το άθροισμα των δύο προαναφερθέντων ημιαντιδράσεων. Τα παραπάνω αποτυπώνονται στο ακόλουθο σχήμα 1.6 [10]:



Σχήμα 1.6 : ημιαντίδραση οξείδωσης και ημιαντίδραση αναγωγής.

Τέλος δύο έννοιες, που χαρακτηρίζουν τον ρόλο των χημικών στοιχείων, που συμμετέχουν στις οξειδοαναγωγικές διεργασίες είναι αυτές των οξειδωτικών και αναγωγικών σωμάτων. Αναλύονται ως εξής:

- a) Ένα σώμα (στοιχείο, χημική ένωση ή ιόν) λέγεται οξειδωτικό όταν προκαλεί οξείδωση ενώ το ίδιο ανάγεται. Τα οξειδωτικά σώματα περιέχουν άτομα που μπορούν να αναχθούν δηλαδή να μειώσουν τον αριθμό οξείδωσής τους.
- b) Ένα σώμα (στοιχείο, χημική ένωση ή ιόν) λέγεται αναγωγικό όταν προκαλεί αναγωγή ενώ το ίδιο οξειδώνεται. Τα αναγωγικά σώματα περιέχουν άτομα που μπορούν να οξειδωθούν δηλαδή να αυξήσουν τον αριθμό οξείδωσής τους.

Εν προκειμένω, λόγω αυθόρμητων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, η μπαταρία επιτελεί το σκοπό της, όπου αναγωγή (πρόσληψη ηλεκτρονίων) συντελείται στην κάθοδο, ενώ οξείδωση (αποβολή ηλεκτρονίων) πραγματοποιείται στην άνοδο. Τα ηλεκτρόδια δεν αγγίζουν το ένα το άλλο αλλά συνδέονται ηλεκτρικά με τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος μπορεί να είναι είτε στερεός είτε υγρός. Πολλά στοιχεία χρησιμοποιούν δύο ημιστοιχεία με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες.

1.2.4. Ηλεκτρολύτης

Ένας ηλεκτρολύτης είναι οποιαδήποτε ουσία που περιέχει ελεύθερα ιόντα και συμπεριφέρεται ως ηλεκτρικά αγώγιμο μέσο. Επειδή αποτελούνται γενικά από τα ιόντα σε διάλυμα, οι ηλεκτρολύτες είναι επίσης γνωστοί ως ιοντικά διαλύματα, αλλά οι λειωμένοι ηλεκτρολύτες και οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι επίσης σημαντικοί. Οι ηλεκτρολύτες υπάρχουν συνήθως ως διαλύματα των οξέων, των βάσεων ή των αλάτων. Επιπλέον, μερικά αέρια μπορούν να ενεργήσουν ως ηλεκτρολύτες υπό τους όρους της υψηλής θερμοκρασίας ή χαμηλής πίεσης. Τα διαλύματα ηλεκτρολυτών μπορούν επίσης να προκύψουν από τη διάλυση μερικών βιολογικών και συνθετικών πολυμερών σωμάτων.

Επί της διαδικασίας, όταν τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε έναν ηλεκτρολύτη και εφαρμόζεται τάση, ο ηλεκτρολύτης θα διευθύνει την ηλεκτρική ενέργεια. Τα απομονωμένα ηλεκτρόνια δεν μπορούν κανονικά να περάσουν μέσω του

ηλεκτρολύτη αντ' αυτού, μια χημική αντίδραση εμφανίζεται στην κάθοδο καταναλώνοντας ηλεκτρόνια, και μια άλλη αντίδραση εμφανίζεται στην άνοδο παράγοντας τα ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από την πρώτη. Κατά συνέπεια, ένα αρνητικά φορτισμένο νέφος αναπτύσσεται στον ηλεκτρολύτη γύρω από την κάθοδο, και ένα αντίστοιχα θετικό αναπτύσσεται γύρω από την άνοδο. Τα ιόντα στον ηλεκτρολύτη κινούνται για να εξισορροπήσουν αυτές τις φορτίσεις τόσο στην άνοδο, με την αύξηση των θετικών ιόντων λόγω της διαδικασίας της οξειδωσης, όσο και στην κάθοδο με την μείωση των θετικών ιόντων λόγω της διαδικασίας της αναγωγής. Αν δεν γινόταν αυτή η μετακίνηση ιόντων, τα φορτία που θα συσσωρεύονταν στα δύο δοχεία (συσσώρευση θετικού φορτίου στην άνοδο και αρνητικού φορτίου στην κάθοδο), θα προκαλούσαν άμεση διακοπή στη ροή ηλεκτρονίων και άρα στη λειτουργία του στοιχείου. Συνεπώς ο ηλεκτρολύτης δε συμμετέχει απλά στη συνολική χημική αντίδραση, αλλά είναι απαραίτητος για τη λειτουργία του στοιχείου:

- ✓ Κλείνει το κύκλωμα επιτρέποντας την κίνηση του φορτίου από το έναν ακροδέκτη στον άλλο.
- ✓ Προμηθεύει κατιόντα και ανιόντα τα οποία αντικαθιστούν αυτά που καταναλώνονται στα ηλεκτρόδια.

1.2.5. Δυναμικό γαλβανικού στοιχείου ή Ηλεκτρεγερτική δύναμη(emf)

Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι κάθε γαλβανικό στοιχείο περιγράφει όλα εκείνα τα φαινόμενα, που λαμβάνουν χώρα σε κάθε οξειδοαναγωγή αντίδραση. Συνάμα, στους ακροδέκτες του στοιχείου αναπτύσσεται μια διαφορά δυναμικού, που ονομάζεται δυναμικό γαλβανικού στοιχείου ή ηλεκτρεγερτική^[11] δύναμη στοιχείου. Υπάρχει επομένως, μια άμεση συσχέτιση ανάμεσα σε κάθε οξειδαναγωγική αντίδραση και το δυναμικό, το οποίο αποτελεί μέτρο της σχετικής ικανότητας των συστατικών του οξειδαναγωγικού συστήματος για πρόσληψη και αποβολή ηλεκτρονίων. Συνεπώς, μεγάλη τιμή της ηλεκτρεγερτικής δύναμης αποδεικνύει την ύπαρξη μεγάλης τάσης για οξειδαναγωγή αντίδραση στο σύστημα, ενώ μηδενική τιμή σημαίνει ότι δεν υπάρχει καμία τάση για διεξαγωγή οξειδαναγωγικού φαινομένου ή ολοκλήρωση της οξειδαναγωγικής αντίδρασης με παράλληλη αποκατάσταση της ισορροπίας του συστήματος.

Δυναμικό γαλβανικού στοιχείου (E) καλείται η διαφορά δυναμικού, που εμφανίζεται στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.

Πρότυπο ή κανονικό δυναμικό στοιχείου (E^0 στοιχείου) ονομάζεται το δυναμικό του στοιχείου σε πρότυπη κατάσταση. Δηλαδή είναι η διαφορά δυναμικού (τάση) που εμφανίζεται στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα και όλες οι ουσίες που συμμετέχουν στο στοιχείο βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση.

Πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε $P = 1 \text{ atm}$, $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ή $T = 298 \text{ K}$, $C = 1 \text{ M}$.

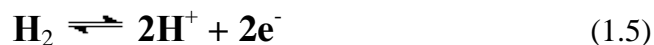
Τα E^0 ημιστοιχείων, που χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό του E^0 ενός γαλβανικού στοιχείου, αποτελούν πρότυπα δυναμικά οξειδοαναγωγής και συμμετέχουν στον τύπο 1.1:

E^0 στοιχείου = E^0 οξειδοαναγωγής καθόδου - E^0 οξειδοαναγωγής ανόδου (1.1).

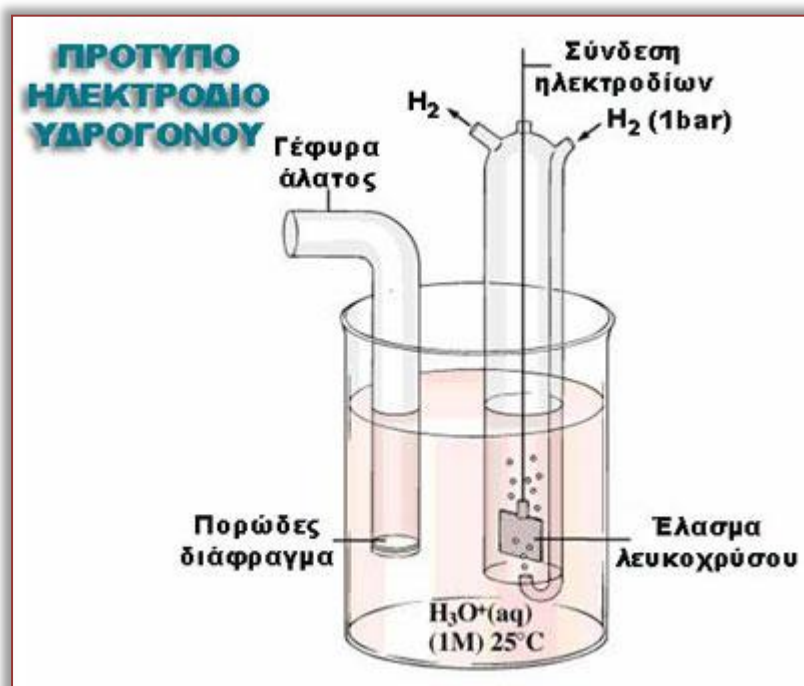
Όπου :

- E^0 οξειδοαναγωγής καθόδου : εκφράζει το πρότυπο δυναμικό του στοιχείου, που ανάγεται.
- E^0 οξειδοαναγωγής ανόδου : εκφράζει το πρότυπο δυναμικό του στοιχείου, που οξειδώνεται.

Επομένως, η εύρεση του δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου, ανάγεται σε πρόβλημα υπολογισμού του δυναμικού κάθε ημιστοιχείου. Πρέπει, όμως να ληφθεί υπόψη, ότι το δυναμικό είναι, ως φυσικό μέγεθος, έννοια σχετική, φυσικό ακόλουθο του οποίου είναι να μην μετρείται το απόλυτο δυναμικό αλλά η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο προς μέτρηση ηλεκτρόδιο και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο θεωρούμε πάντα, ότι έχει μηδενικό δυναμικό. Εν προκειμένω, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς θεωρείται το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου ή ημιστοιχείο υδρογόνου. Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται, από ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου(Pt) μέσα σε γυάλινο σωλήνα, ο οποίος περιέχει αέριο υδρογόνο(H_2) πίεσης 1atm σε θερμοκρασία δωματίου($25^{\circ}C$), όπως φαίνεται στο *εικόνα 1.6*. Επίσης το ημιστοιχείο υδρογόνου είναι βυθισμένο σε διάλυμα ισχυρού οξέος, συγκέντρωσης 1M. Επί της διαδικασίας, το αδρανές ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου απορροφά στην επιφάνεια το αέριο υδρογόνο και αποκαθίσταται στο διάλυμα η ισορροπία, όπως παρατηρούμε στην ακόλουθη αντίδραση (1.5) :

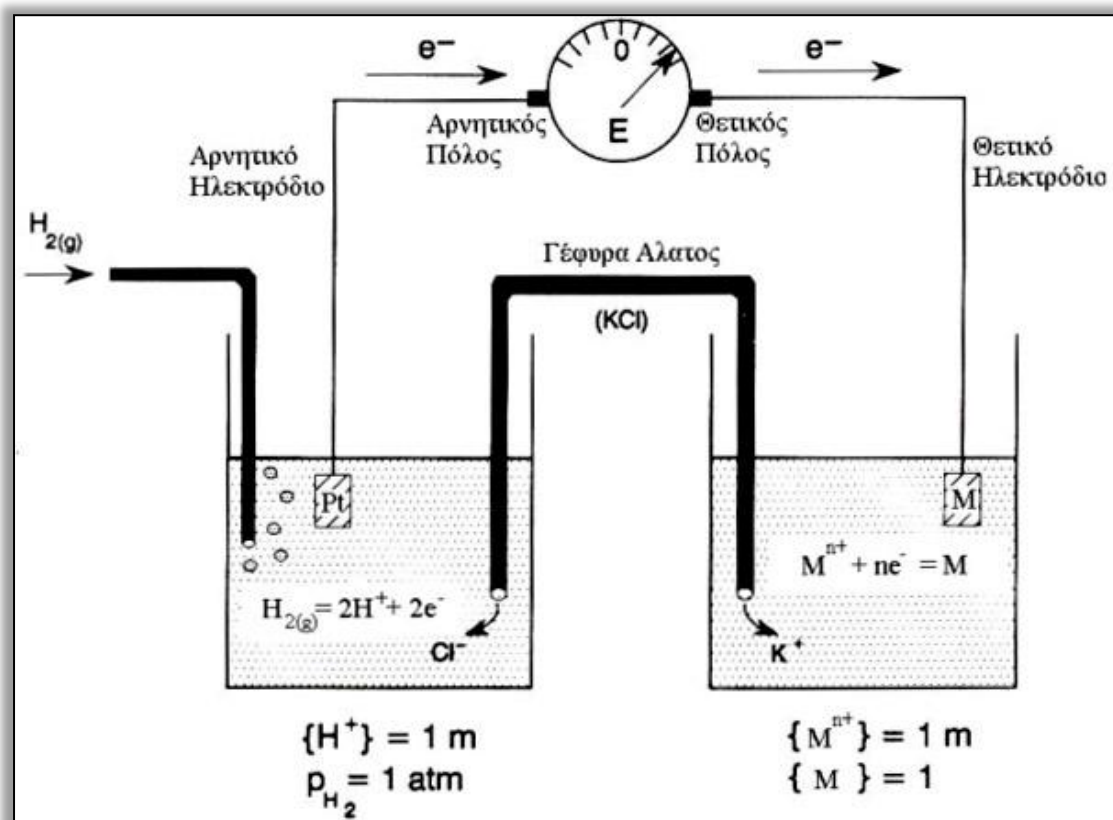


Τέλος, για την ισορροπία αυτή το δυναμικό οξειδαναγωγής καθορίστηκε αυθαίρετα ίσο με το μηδέν και η επιλογή του ηλεκτροδίου υδρογόνου, προκρίθηκε επειδή το δυναμικό οξειδαναγωγής του βρίσκεται περίπου στη μέση των δυναμικών αναγωγής όλων των άλλων ηλεκτροδίων.



Εικόνα 1.6 : Το ημιστοιχείο του υδρογόνου $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+$

Για την μέτρηση του δυναμικού κάθε ημιστοιχείου χρησιμοποιείται μια διάταξη, που ονομάζουμε γαλβανικό στοιχείο. Αποτελείται από το πρότυπο ή κανονικό ημιστοιχείο υδρογόνου και το ημιστοιχείο του οξειδοαναγωγικού συστήματος του οποίου το E^0 ημιστοιχείου θέλουμε να βρούμε ($\text{M}_{(s)} / \text{M}^{\text{X}+}_{(\text{aq})}$). Τα δύο αυτά ημιστοιχεία συνδέονται μεταξύ τους με ένα εξωτερικό κύκλωμα, στο οποίο παρεμβάλλεται ένα βολτόμετρο, καταγράφοντας την τάση του ρεύματος, που δίνει το γαλβανικό στοιχείο. Ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ή γέφυρα άλατος κλείνει το κύκλωμα και αποτελείται από διάλυμα άλατος. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι μετρήσεις του δυναμικού κάθε ημιστοιχείου διενεργούνται υπό **πρότυπες συνθήκες**, θερμοκρασίας 25°C , πίεσης αερίων 1atm και συγκέντρωσης διαλυμένων ουσιών 1M. Συνεπώς, η τάση που καταγράφεται από το βολτόμετρο (διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ημιστοιχείων), καθορίζει το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής του ημιστοιχείου του συστήματος $\text{M}_{(s)} / \text{M}^{\text{X}+}_{(\text{aq})}$, αφού το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής του ημιστοιχείου του υδρογόνου θεωρείται συμβατικά μηδέν (σχήμα 1.7) [12]. Έτσι από την εξίσωση $E^0 \text{στοιχείου} = E^0 \text{οξειδοαναγωγής καθόδου} - E^0 \text{οξειδοαναγωγής ανόδου}$ βρίσκουμε το E^0 του ημιστοιχείου, που μας ενδιαφέρει.



Σχήμα 1.7 : η διάταξη, γαλβανικό στοιχείο, που χρησιμοποιείται για την μέτρηση του δυναμικού κάθε ημιστοιχείου.

Συμπερασματικά, το κανονικό ή πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτροδίου εκφράζει τη δυνατότητα προσέλκυσης ηλεκτρονίων και άρα την ικανότητα επιτέλεσης μιας αναγωγικής αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, όταν το κανονικό ή πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής του ενός ηλεκτροδίου, είναι χαμηλότερο από το κανονικό ή πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής του άλλου ηλεκτροδίου, από το πρώτο ηλεκτρόδιο θα απομακρύνονται ηλεκτρόνια (οξείδωση) και θα προσλαμβάνονται από το δεύτερο (αναγωγή). Στο πρώτο λοιπόν ηλεκτρόδιο θα γίνεται διαδικασία οξείδωσης και στο δεύτερο διαδικασία αναγωγής. Όσο πιο μικρό λοιπόν είναι το E^0 ενός ηλεκτροδίου τόσο πιο ισχυρό αναγωγικό σώμα είναι και άρα τόσο πιο έντονα οξειδώνεται, ενώ όσο πιο μεγάλο είναι το E^0 ενός ηλεκτροδίου τόσο πιο ισχυρό οξειδωτικό σώμα είναι και άρα τόσο πιο έντονα ανάγεται. Τέλος, όσον αφορά το πρότυπο ή κανονικό δυναμικό (E^0) στοιχείου εκφράζει την πιθανότητα, που έχει μια αντίδραση να πραγματοποιηθεί και όχι την ποσότητα των σωμάτων, που

αντιδρούν. Αυτό σημαίνει, ότι το E^0 στοιχείου είναι ανεξάρτητο από τον αριθμό των ηλεκτρονίων, που μεταφέρονται και μας δίνει πληροφορίες για την ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης πάντοτε υπό πρότυπες συνθήκες, με πιθανή μεταβολή στην πίεση ή στην θερμοκρασία ή στη συγκέντρωση να συνεπάγεται αλλαγή της τιμής του E^0 στοιχείου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν τα συμπεράσματα, που αντλούμε ανάλογα το πρόσημο κυρίως, του πρότυπου δυναμικού στοιχείου :

1) Όταν το E^0 στοιχείου > 0 τότε :

- Η αντίδραση πραγματοποιείται αυθόρμητα (χωρίς παροχή ηλεκτρικού ρεύματος).
- Το δεξί ηλεκτρόδιο [κάθοδος (+)] έχει θετικότερο δυναμικό από το αριστερό ηλεκτρόδιο [άνοδος (-)].
- Στο δεξί ηλεκτρόδιο [κάθοδος (+)] γίνεται αναγωγή και στο αριστερό ηλεκτρόδιο [άνοδος (-)] γίνεται οξείδωση.
- Η ροή των ηλεκτρονίων e^- στο εξωτερικό κύκλωμα γίνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά, δηλαδή από την άνοδο προς την κάθοδο, δηλαδή από το χαμηλότερο δυναμικό προς το υψηλότερο δυναμικό.

2) Εάν το E^0 στοιχείου < 0 τότε :

- Η αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα από μόνη της.
- Για να πραγματοποιηθεί, χρειάζεται να επιδράσει εξωτερική πηγή ηλεκτρισμού π.χ. μια μπαταρία, με προσφορά τάσης μεγαλύτερη από την απόλυτη τιμή του E^0 στοιχείου. Η σύνδεση της μπαταρίας πρέπει να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε ο αρνητικός πόλος της να συνδεθεί με το ηλεκτρόδιο που θέλουμε να λειτουργεί ως κάθοδος. Αυτό σημαίνει ότι το σώμα που πριν οξειδωνόταν στην άνοδο, τώρα θα ανάγεται στην κάθοδο. Επίσης το σώμα που πριν αναγόταν στην κάθοδο, τώρα θα οξειδώνεται στην άνοδο.

3) Σε κατάσταση ισορροπίας του συστήματος το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου είναι μηδέν.

1.3. Είδη μπαταρίας

Οι δύο γενικοί τύποι μπαταρίας είναι η πρωτοβάθμια μπαταρία και η δευτεροβάθμια μπαταρία. Συγκεκριμένα, η πρωτοβάθμια μπαταρία παραδίδει το ρεύμα ως αποτέλεσμα μιας χημικής αντίδρασης που δεν είναι αποτελεσματικά αντιστρέψιμη. Σχεδόν, αυτό καθιστά την αρχική μπαταρία μη-επαναφορτιζόμενη. Μόνο μια διαλείπουσα ή συνεχής αποφόρτιση μπορεί να εξασφαλιστεί, προτού καταναλωθούν οι χημικές ουσίες που τοποθετούνται στην μπαταρία κατά τη διάρκεια της κατασκευής. Κατόπιν η εκφορτισμένη πρωτοβάθμια μπαταρία πρέπει να αντικατασταθεί. Σε αντιδιαστολή η δευτεροβάθμια ή μπαταρία αποθήκευσης είναι επαναφορτιζόμενη επειδή παραδίδει το ρεύμα ως αποτέλεσμα μιας χημικής αντίδρασης που είναι εύκολα αντιστρέψιμη. Η τρέχουσα ροή ηλεκτρικού ρεύματος της φόρτισης μέσω των ακροδεκτών της μπαταρίας κινείται σε κατεύθυνση αντίθετη από την τρέχουσα ροή κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης και επομένως, τα ενεργά υλικά στη δευτεροβάθμια μπαταρία ανακτούν περίπου τις αρχικές ενεργειακές αποδόσεις τους.

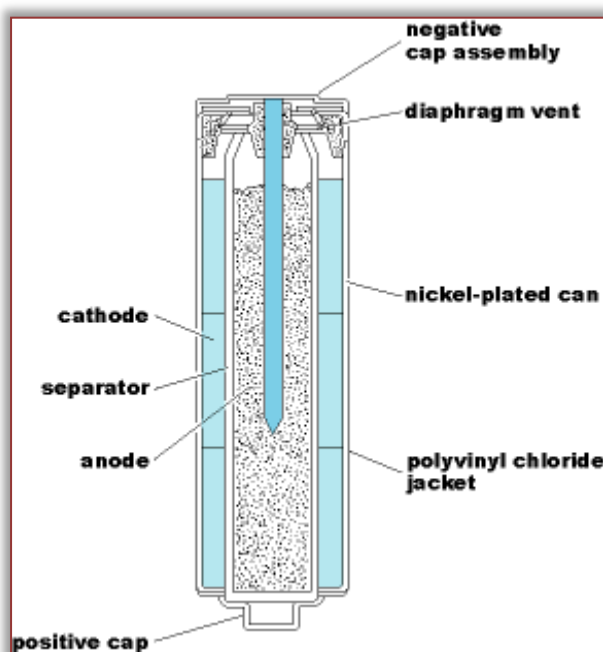
1.3.1. Πρωτοβάθμιες μπαταρίες (primary battery)

Οι πρωτοβάθμιες μπαταρίες χρησιμοποιούνται ως πηγή συνεχούς ισχύος όπου οι ακόλουθες αξιώσεις είναι σημαντικές:

1. Ο ηλεκτρικός εξοπλισμός φόρτισης δεν είναι εύκολα - διαθέσιμος.
2. Η ποικιλία των μεγεθών της είναι σπουδαίας σημασίας χαρακτηριστικό όπως για ένα φακό τσέπης.
3. Η παραμένουσα ισχύς αποτελεί ένα σημαντικό χαρακτηριστικό, λόγω της απουσίας οποιασδήποτε υποβάθμισης της απόδοσης του κελιού κατά τη διάρκεια των περιόδων (ημέρες, έτη) μη χρησιμοποίησης του.
4. Το κόστος μιας αποφόρτισης δεν είναι πρωτεύουσας σημασίας.

Ένα πρωτοβάθμιο κελί ή μια μπαταρία δεν προορίζεται να επαναφορτιστεί και έτσι απορρίπτεται όταν παραδώσει όλη την ηλεκτρική ενέργειά του. Διάφορα είδη αρχικού κελιού χρησιμοποιούνται ευρέως, ιδιαίτερα στις φορητές συσκευές και τον εξοπλισμό, που παρέχουν την αυτονομία από την εξάρτηση του εναλλασσόμενου

ρεύματος στη γραμμή ισχύος. Είναι κατάλληλες, ελαφριές, και συνήθως σχετικά ανέξοδες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας που παρέχουν υψηλή πυκνότητα ενέργειας (μακριά ζωή υπηρεσιών) από τα χαμηλά ως τα υψηλά ποσοστά αποφόρτισης και εύκολες στη χρήση απαιτώντας ελάχιστη ή καθόλου συντήρηση. Τα πρωτοβάθμια κελιά, όπως παρατηρείται στο *σχήμα 1.8* [13], ταξινομούνται από τον ηλεκτρολύτη τους, ο οποίος μπορεί να περιγραφεί ως υδάτινος, μη υδατικός, ή στερεός. Στα περισσότερα πρωτοβάθμια κελιά ο ηλεκτρολύτης περικλείεται από ένα παχύρευστο (gelling) μέσο, με τον όρο «ξηρό κελί» που εφαρμόζεται συνήθως στη κυψέλη Leclanche ψευδάργυρου-άνθρακα και μερικές φορές σε άλλους τύπους. Ένας υδάτινος ηλεκτρολύτης ή ένα σύστημα ηλεκτρολυτών χρησιμοποιείται σε κατηγορίες μπαταριών όπως, του ψευδάργυρου-άνθρακα, του μαγνησίου, στις αλκαλικές-διοξειδίου του μαγγανίου, του mercuric οξειδίου και των στοιχείων ψευδάργυρου-αέρα. Τα μη υδατικά συστήματα ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες λιθίου.



Σχήμα 2.8: Δομή μιας πρωτοβάθμιας μπαταρίας.

1.3.2. Δευτεροβάθμιες μπαταρίες (secondary battery)

Οι δευτεροβάθμιες μπαταρίες χρησιμοποιούνται ως πηγή συνεχούς ισχύος όπου οι ακόλουθες αξιώσεις είναι σημαντικές:

1. Η μπαταρία είναι η κυριότερη πηγή ισχύος και απαιτούνται πολυάριθμοι κύκλοι φόρτισης - αποφόρτισης, όπως στα αυτοκινητάκια του γκολφ, τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και τα φορητά, τις βάρκες και τα υποβρύχια.

2. Η μπαταρία χρησιμοποιείται για να προμηθεύει τις μεγάλες, βραχυπρόθεσμες (ή σχετικά μικρές, μεγαλύτερης διάρκειας), επαναλαμβανόμενες απαιτήσεις ισχύος, όπως στις μπαταρίες αυτοκινήτων και αεροσκαφών, που τροφοδοτούν την έναρξη των μηχανών εσωτερικής καύσης.

3. όταν απαιτείται εφεδρική δύναμη ισχύος, η μπαταρία συνδέεται διαρκώς με ένα συνεχές κύκλωμα ελεγχόμενο από τάση. Η μπαταρία καλείται «να επιπλεύσει» με την παρουσία μόνο ικανού ρεύματος προκειμένου να αντισταθμίσει αυτόματα, τις εσωτερικές αυτο-αποφορτίσεις της. Ονομάζεται “ floating battery ” και είναι συνδεδεμένη παράλληλα με μια γεννήτρια ώστε να μοιράζονται τα φορτία. Τέτοιες μπαταρίες-γεννήτριες χρειάζονται τα δίκτυα υπολογιστών και επικοινωνιών καθώς και οι ανάγκες του ανθρώπου για αποθηκευμένη ενέργεια, όπως οι μπαταρίες έκτακτου φωτός και ισχύος.

4. Η πολύ μεγάλη ηλεκτρική χωρητικότητα(Farads) αποτελεί πλεονέκτημα των δευτεροβάθμιων μπαταριών.

Συνεπώς οι δευτεροβάθμιες μπαταρίες (επίσης γνωστές ως συσσωρευτές) είναι επαναφορτιζόμενες. Αυτό σημαίνει ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στο κελί πρέπει να είναι αντιστρέψιμες έτσι ώστε εάν το φορτίο στο εξωτερικό κύκλωμα αντικατασταθεί από μια παροχή ηλεκτρικού ρεύματος, οι αντιδράσεις να μπορούν να κινηθούν με αντίθετη κατεύθυνση. Με αυτόν τον τρόπο αποκαθίσταται η κινητήρια δύναμη για την αντίδραση και ως εκ τούτου επαναφορτίζεται το κελί. Αντίθετα, οι πρωτοβάθμιες μπαταρίες δεν μπορούν να επαναφορτιστούν επειδή οι αντιδράσεις που παράγουν το ρεύμα δεν μπορούν να αναστραφούν. Επίσης στις δευτεροβάθμιες μπαταρίες εμφανίζονται διαφορετικές αντιδράσεις, όταν φορτίζεται βίαια το κελί και σε μερικές περιπτώσεις τα προϊόντα αντίδρασης είναι επικίνδυνα, χαρακτηρίζοντας τα ως εκρηκτικά ή τοξικά. Το μοντέλο σχεδίασης μπαταριών συνεπάγεται τον προσδιορισμό μιας χημικής αντίδρασης με μια ισχυρή κινητήρια δύναμη και στη συνέχεια την διαμόρφωση ενός μηχανισμού, που ωθεί την αντίδραση να προχωρήσει με παράλληλη μεταφορά ηλεκτρονίων, καθιστώντας τα ηλεκτρόνια με αυτόν τον τρόπο διαθέσιμα σε ένα φορτίο στο εξωτερικό κύκλωμα. Το μέγεθος της κινητήριας

δύναμης θα καθορίσει την τάση της μπαταρίας (διαφορά δυναμικού) και η κινητική της αντίδρασης θα καθορίσει το ρεύμα της.

Ακολούθως πρέπει να επισημανθεί ότι υπάρχουν πολλές χημείες που θα χρησιμεύσουν ως βάση κατανόησης των δευτεροβάθμιων μπαταριών. Οι διακρίσεις μπορούν να γίνουν βάσει των ακόλουθων μετρικών: τάση, ρεύμα (μέγιστο, σταθερή κατάσταση, και αιχμή), ενεργειακή πυκνότητα (Wh/kg και Wh/L), πυκνότητα ισχύος (W/kg και W/L), ζωή λειτουργίας (κύκλοι στην διακοπή), και κόστος (€/kWh). Ο παρακάτω πίνακας 1.2 συνοψίζει τα χαρακτηριστικά απόδοσης των κυριότερων τύπων δευτεροβάθμιας μπαταρίας, όπως Pb-acid(γνωστές ως μπαταρίες αυτοκινήτου), νικελίου-καδμίου(Ni-Cd), νικελίου-υδριδίου μετάλλου(Ni-MH), λιθίου- πολυμερών(Li-Polymer) και τέλος των μπαταριών, που θα μελετηθούν εκτενώς παρακάτω, **τεχνολογίας λιθίου-ιόντος(Li-ion)**.

Πίνακας 1.2: Χαρακτηριστικά απόδοσης

Characteristics	Pb-acid	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion	Li-Polymer
Nominal voltage, V	2	1.2	1.2	3.6	3.6
Specific energy, Wh/kg	35	40	90	125	500
Specific energy, kJ/kg	126	144	324	450	1800
Volumetric energy, Wh/L	70	100	245	440	900
Volumetric energy, kJ/L	252	360	882	1584	3240

Τέτοιες συγκρίσεις γίνονται δύσκολες λόγω του γεγονότος ότι πολλά χαρακτηριστικά απόδοσης είναι συναρτήσεις του μεγέθους της μπαταρίας και των συνθηκών λειτουργίας. Παραδείγματος χάριν, η ζωή λειτουργίας επηρεάζεται πολύ από το βάθος της αποφόρτισης και του ρεύματος αποφόρτισης. Εντούτοις, και οι δύο αυτές λειτουργικές παράμετροι μπορούν να είναι πολύ διαφορετικές για δύο διαφορετικούς τύπους μπαταριών που σχεδιάστηκαν για ακόμα διαφορετικότερες εφαρμογές. Ένα

άλλο σχέδιο ταξινόμησης εξετάζει την κατάσταση της συγκέντρωσης των κύριων δομικών υλικών του κελιού, δηλ., εάν ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό ή ένα υγρό και εάν το ενεργό υλικό ηλεκτροδίων είναι ένα στερεό, ένα υγρό, ή ένα αέριο. Οι περισσότερες μπαταρίες αποτελούνται από στερεά ηλεκτρόδια και έναν υγρό ηλεκτρολύτη. Εντούτοις, υπάρχουν παραδείγματα μπαταριών στα οποία η άνοδος και η κάθοδος συντίθενται από υγρό υλικό και ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός.

1.4. Επιλογή και εφαρμογές μπαταρίας

Οι μπαταρίες είναι πιθανώς η πιο αξιόπιστη πηγή ισχύος, που υπάρχει μέχρι σήμερα. Τα πιο κρίσιμα ηλεκτρικά κυκλώματα προστατεύονται με κάποιο τρόπο από την ισχύ μπαταριών. Δεδομένου ότι μια μπαταρία δεν έχει κανένα κινούμενο μέρος, οι δοκιμές, οι υπολογισμοί ή οι συγκρίσεις γίνονται για να προβλέψουν τις συνθήκες των στοιχείων σε μερικές μπαταρίες. Η αυξανόμενη χρήση μπαταριών απεικονίζει την αυξανόμενη απαίτηση στους φορητούς υπολογιστές, την κινητή τηλεφωνία, τα δεδομένα, τις τηλεοπτικές επικοινωνίες και έναν καθημερινά αυξανόμενο αριθμό άλλων συσκευών. Η περαιτέρω αύξηση μπορεί να προκύψει από τις σημαντικές αναβαθμίσεις της λειτουργικής τάσης των συνεχών συστημάτων, όπως από 12V σε 24V ή 48V, οι οποίες μπορούν να παρέχουν πολύ υψηλότερη ισχύ γενικά με μικρότερο βάρος, διευρύνοντας πολύ τη σειρά των πιθανών εφαρμογών. Για τις περισσότερες εφαρμογές, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά που επιδρούν στην επιλογή μπαταρίας περιλαμβάνουν τη μέγιστη και ελάχιστη τάση, τον αγωγό ρεύματος, το παλμό ρεύματος (ενδεχομένως), τη διάρκεια και τη συχνότητα του περιστατικού. Άλλοι παράγοντες όπως η απόδοση που απαιτεί μια συγκεκριμένη εφαρμογή, το λειτουργικό περιβάλλον και η τελική συσκευασία της μπαταρίας πρέπει επίσης να εξεταστούν.

Τέλος, δύο καθοριστικά ονομαστικά δεδομένα, που εκτιμούν ικανοποιητικά την απόδοση ενός στοιχείου είναι η τάση(V) και η ηλεκτρική χωρητικότητα (Ah). Η τάση καθορίζεται από το χημικό σύστημα που δημιουργείται από τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται για τα αρνητικά και θετικά ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος). Η ηλεκτρική χωρητικότητα (Ah) καθορίζεται από το ποσό και το είδος των ενεργών υλικών που περιλαμβάνονται στο στοιχείο. Το προϊόν αυτών των όρων είναι η

ενεργειακή απόδοση ή η χωρητικότητα(Wh) της μπαταρίας. Στην πραγματικότητα, μόνο ένα ποσοστό της θεωρητικής χωρητικότητας μπορεί να είναι διαθέσιμο. Η απόδοση των μπαταριών ποικίλλει ανάλογα με τη θερμοκρασία, τον αγωγό ρεύματος, την τάση αποκοπής, το λειτουργικό χρονοπρόγραμμα, τις συνθήκες αποθήκευσης πριν από τη χρήση και με την ιδιαίτερη σχεδίαση.

1.5. Δομή και λειτουργία μπαταρίας λιθίου – ιόντος (Li – ion)

Ολοκληρώνοντας την προσπάθεια περιήγησης στον κόσμο των αρχών λειτουργίας της μπαταρίας και των διαφόρων διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα σε αυτήν, αρχίζει η προσέγγιση, του πολλά υποσχόμενου κόσμου, της μπαταρίας Li-ion. Οι μπαταρίες λιθίου-ιόντος, είναι ένας τύπος επαναφορτιζόμενης μπαταρίας, στην οποία ένα ιόν λιθίου κινείται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Το ιόν λιθίου κινείται από την άνοδο προς την κάθοδο, όπως φαίνεται στο *σχήμα 1.10* [14], κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης και αντίστροφα, από την κάθοδο προς την άνοδο, κατά τη διαδικασία της φόρτισης.

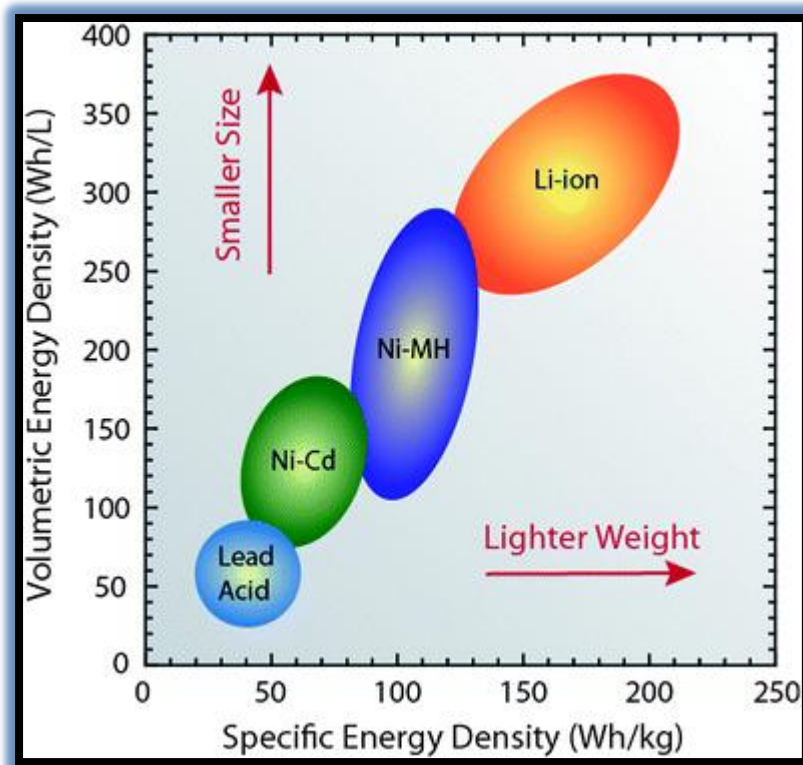
Είναι ένας από τους δημοφιλέστερους τύπους μπαταριών για τη φορητή ηλεκτρονική, λόγω της αρκετά καλής αναλογίας ενέργειας - βάρους, δηλαδή της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας (*σχήμα 1.9*), της απουσίας του φαινομένου της “μνήμης”, και της αργής απώλειας δαπάνης, όταν η μπαταρία δεν βρίσκεται σε λειτουργία. Όμως, σε ορισμένες περιπτώσεις κακής μεταχείρισης, λόγω ότι το Li είναι ένα πολύ δραστικό στοιχείο, μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη την προκείμενη μπαταρία.

✚ **Η ενεργειακή πυκνότητα** είναι το ποσό ενέργειας, που αποθηκεύεται σε ένα δεδομένο σύστημα ανά μονάδα όγκου ή ανά μονάδα μάζας, ανάλογα με το υπο διερεύνηση σύστημα. Σε μερικές περιπτώσεις, είναι προφανές ποια ποσότητα είναι πιο χρήσιμη: για παράδειγμα, στην πυραυλική, η ενέργεια ανά μονάδα μάζας είναι η σημαντικότερη παράμετρος, ενώ κατά τη μελέτη του υπο πίεση αερίου, η ενέργεια ανά μονάδα όγκου είναι πιο κατάλληλη. Επιπλέον, σε μερικές εφαρμογές (που συγκρίνουμε, για παράδειγμα, την αποτελεσματικότητα των καυσίμων υδρογόνου με τη βενζίνη) και οι δύο αριθμοί είναι κατάλληλοι και πρέπει να απαιτηθούν ρητά. (Το υδρογόνο έχει μια υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα μάζας από τη βενζίνη, αλλά μια πολύ χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου).

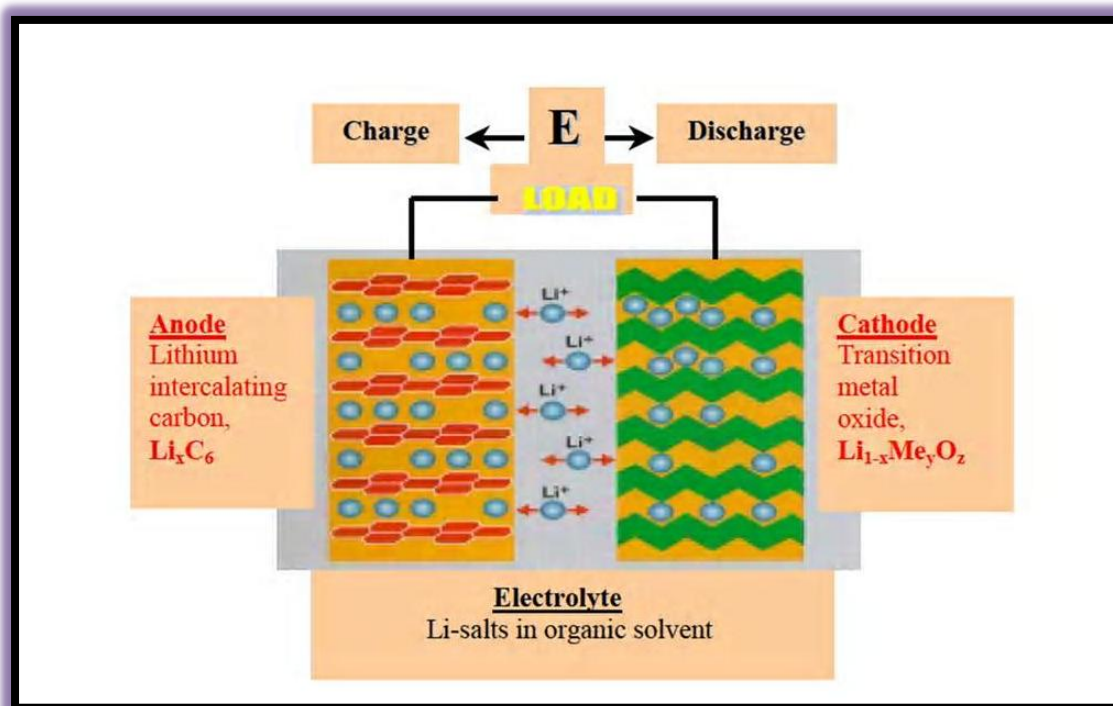
✚ **Φαινόμενο της “μνήμης”**, καλείται μια παρενέργεια, που παρουσιάζεται στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και λαμβάνει χώρα, όταν ο χρήστης τις φορτίζει σε άτακτα χρονικά διαστήματα, διακεκομμένα και χωρίς να έχουν αποφορτιστεί εντελώς. Το πρόβλημα εντοπίζεται στα υλικά, από τα οποία αποτελείται η μπαταρία, και τα οποία, αν παραμείνουν ανενεργά για κάποιο

χρονικό διάστημα, κρυσταλλοποιούνται, δεσμεύοντας μόνιμα στη δομή του υλικού τους τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία δεν μπορούν πλέον να μετακινηθούν από την κάθοδο στην άνοδο. Όταν λοιπόν μία μπαταρία, για μεγάλα χρονικά διαστήματα, δεν αποφορτίζεται εντελώς, τότε τα ηλεκτρόνια, που δεν έχουν κινηθεί, ενσωματώνονται και δημιουργούν οξείδια, τα οποία καθιστούν τις πλάκες ανενεργές. Το πρόβλημα ονομάστηκε «φαινόμενο μνήμης», για να υπενθυμίζει στους χρήστες, ότι η μπαταρία «θυμάται» την κακή της χρήση και εκδικείται.

- ✚ Η **αυτο-αποφόρτιση** είναι ένα φαινόμενο στις μπαταρίες, στις οποίες οι εσωτερικές χημικές αντιδράσεις μειώνουν την αποθηκευμένη δαπάνη της μπαταρίας, χωρίς οποιαδήποτε σύνδεση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Μειώνει τη ζωή των μπαταριών και τις υποχρεώνει να έχουν λιγότερη δαπάνη από το αναμενόμενο, όταν τίθενται πραγματικά στη χρήση. Πόσο γρήγορα εμφανίζεται η αυτο-αποφόρτιση σε μια μπαταρία, εξαρτάται από τον τύπο μπαταρίας. Χαρακτηριστικά, οι μπαταρίες λίθιου υφίστανται το λιγότερο ποσό αυτο-αποφόρτιση (απαλλαγή περίπου 2-3% το μήνα), ενώ οι βασισμένες σε νικέλιο μπαταρίες επηρεάζονται σοβαρότερα από το φαινόμενο (νικελίου-καδμίου 15-20% το μήνα, υδρίδιο μετάλλων- νικελίου 30% το μήνα). Ακόμα η αυτο-αποφόρτιση είναι μια χημική αντίδραση, όπου επηρεάζεται και τείνει να εμφανιστεί γρηγορότερα στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Η αποθήκευση των μπαταριών, λοιπόν, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνει το ποσοστό self-discharge και συντηρεί την αρχική ενέργεια που αποθηκεύεται στην μπαταρία. Τέλος, ένας ακόμα παράγοντας, που μειώνει το ποσοστό αυτο-αποφόρτισης, είναι η πάροδος το χρόνου, όταν μια ταινία παθητικότητας αναπτύσσεται στα ηλεκτρόδια.



Σχήμα 1.9: Διάγραμμα, που συγκρίνει τις τεχνολογίες επαναφορτιζόμενης μπαταρίας, όπως η συνάρτηση της ογκομετρικής και ειδικής ενεργειακής πυκνότητας. Τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση εμφάνισης της μείωσης του μεγέθους και του βάρους της μπαταρίας.
Σχήμα 1.10 (κάτω): κίνηση ιόντων λιθίου από την άνοδο προς την κάθοδο και αντίστροφα.



1.5.1. Ιστορία

Η τεχνολογία της μπαταρίας Li – ion, ξεκίνησε την πορεία της, τις τελευταίες δεκαετίες του προηγούμενου αιώνα και η εξέλιξη της αποτελεί επιστημονικό στοίχημα για τους ερευνητές, για έναν πράσινο πλανήτη. Στο πέρας, λοιπόν, αυτών των χρόνων υπήρξαν σοβαρές προσπάθειες, την διαδρομή των οποίων θα φωτίσουμε, με ένα σύντομο χρονικό^[15]:

- ✓ Οι ιονικές μπαταρίες λίθιου προτάθηκαν αρχικά, από τον M.S. Whittingham (πανεπιστήμιο Binghamton), έπειτα στο Exxon, τη δεκαετία του '70. Ο Whittingham χρησιμοποίησε σουλφίδιο τιτανίου(II), ως κάθοδο και μεταλλικό λίθιο, ως άνοδο.
- ✓ Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες της παρεμβολής λίθιου στο γραφίτη ανακαλύφθηκαν αρχικά, το 1980 από το Rachid Yazami και τους συνεργάτες του, στο εθνικό πολυτεχνικό ίδρυμα της Γκρενόμπλ (INPG) και το εθνικό κέντρο για τη επιστημονική έρευνα (CNRS) στη Γαλλία. Επίσης, παρουσίασαν την αντιστρέψιμη παρεμβολή του λίθιου στο γραφίτη, σε έναν ηλεκτρολύτη λίθιου/πολυμερών σωμάτων και σε ένα ηλεκτρόδιο (half-cell) αποτελούμενο από γραφίτη. Η εργασία αυτή, κάλυψε και τη θερμοδυναμική (οργάνωση) και τις επιμέρους κινητικές (διάχυση), προσανατολισμένες στην παρεμβολή λιθίου στο γραφίτη μαζί με την αντιστρεψιμότητα.
- ✓ Στη συνέχεια, έγινε σαφές, ότι οι μπαταρίες λίθιου, στις οποίες η άνοδος κατασκευάζεται από το μεταλλικό λίθιο, θέτουν αυστηρά ζητήματα ασφάλειας. Κατά συνέπεια, οι μπαταρίες λιθίου-ιόντος αναπτύχθηκαν, στις οποίες η άνοδος, όπως και η κάθοδος, αποτελείται από ένα υλικό που περιέχει τα ιόντα λιθίου. Οι μπαταρίες λιθίου-ιόντος, λοιπόν, έγιναν μια πραγματικότητα, όταν οι **Bell Laboratories** ανέπτυξαν μια εφαρμόσιμη από γραφίτη άνοδο, παρέχοντας μια εναλλακτική λύση στη (άνοδος μεταλλικού λιθίου) μπαταρία λιθίου. Ακολούθησε, έρευνα για την κάθοδο, από μια ομάδα, καθοδηγούμενη από τον John Goodenough, με αποτέλεσμα τη δημιουργία της πρώτης εμπορικής μπαταρίας λιθίου – ιόντος, από τη Sony το 1991. Στα στοιχεία χρησιμοποιήθηκε, η βαλμένη σε στρώσεις, χημεία οξειδίων και συγκεκριμένα το οξείδιο κοβαλτίου – λιθίου(LiCoO₂). Αυτές, οι μπαταρίες αποτέλεσαν επανάσταση στα ηλεκτρονικά είδη.

- ✓ Το 1983, ο Michael Thackeray, ο John Goodenough και οι συνάδελφοί τους προσδιόρισαν το spinel μαγγάνιου, ως καθοδικό υλικό. Το spinel αποτέλεσε πολλά υποσχόμενο υλικό, δεδομένου ότι έχει χαμηλό κόστος, έχει καλή ηλεκτρονική και λιθιο-ιοντική αγωγιμότητα και κατέχει μια τρισδιάστατη δομή, που του προσδίδει καλή δομική σταθερότητα. Αν και το καθαρό spinel μαγγάνιου εξασθενεί με την ανακύκλωση, αυτό μπορεί να υπερνικηθεί με την πρόσθετη χημική τροποποίηση του υλικού.
- ✓ Το 1989, ο Arumugam Manthiram και ο John Goodenough, στο Πανεπιστήμιο του Τέξας στο Ώστιν έδειξαν, ότι οι κάθοδοι που περιέχουν τα πολυανιόντα (polyanions), π.χ. θειικά άλατα, παράγουν υψηλότερη τάση από τα οξειδία λόγω της επαγωγικής επίδρασης του πολυανιόντος (polyanion).
- ✓ Το 1996, ο Padhi Goodenough και οι συνάδελφοί τους προσδιόρισαν το φωσφορικό άλας σιδήρου λιθίου (LiFePO_4) και άλλα phospho-olivines (φωσφορικά άλατα μετάλλων λίθιου με την olivine-δομή), ως υλικά καθόδων για τις μπαταρίες λιθίου - ιόντος. Εξ' αιτίας, της τεράστιας ανωτερότητάς του από τα άλλα υλικά καθόδου, από την άποψη του κόστους, της ασφάλειας, της σταθερότητας και της απόδοσης. Το LiFePO_4 , λοιπόν, χρησιμοποιείται αυτήν την περίοδο ή αναπτύσσεται για τις περισσότερες μπαταρίες Li – ion, για να τροφοδοτήσει τις φορητές συσκευές, όπως οι φορητοί προσωπικοί υπολογιστές και τα εργαλεία, που απαιτούν μεγάλη ισχύ. Επίσης, το LiFePO_4 είναι καταλληλότερο για τις μεγάλες μπαταρίες για τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και άλλες εφαρμογές ενεργειακής αποθήκευσης, όπως η αποταμίευση φορτίων, όπου η ασφάλεια είναι εξαιρετικά σημαντική.
- ✓ Το 2002, ο Yet-Ming Chiang και η ομάδα του στο MIT δημοσίευσαν ένα paper, στο οποίο παρουσίαζαν δραματική βελτίωση της απόδοσης των μπαταριών λιθίου, με την ώθηση της αγωγιμότητας του υλικού, λόγω της νόθευσης του με το αργίλιο, το νιόβιο και το ζirkόνιο, αν και τότε, ο ακριβής μηχανισμός που προκάλεσε την καταγραφόμενη αύξηση έγινε το θέμα μιας έντονης αντιπαράθεσης.
- ✓ Το 2004, Chiang αύξησε πάλι την απόδοση, χρησιμοποιώντας μόρια σιδήρου-φωσφορικού άλατος, μεγέθους μικρότερο από 100 νανόμετρα. Αυτή η μεταβολή, αύξησε την περιοχή επιφάνειας του ηλεκτροδίου και βελτίωσε τη δυνατότητα της μπαταρίας να αποθηκεύει και να παραδίδει ενέργεια. Η εμπορευματοποίηση της τεχνολογίας σιδήρου-φωσφορικού άλατος οδήγησε

σε μια ανταγωνιστική αγορά και μια μάχη διπλώματος ευρεσιτεχνίας μεταξύ Chiang και Goodenough, δύο από τους κύριους υπεύθυνους ανάπτυξης της τεχνολογίας.

- ✓ Τον Απρίλιο του 2006, μια ομάδα επιστημόνων του MIT ανήγγειλε μια διαδικασία που χρησιμοποιεί τους ιούς για να διαμορφώσει τα νανο-ταξινομημένα καλώδια. Αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χτίσουν τις πολύ λεπτές (ultrathin) λίθιο-ιοντικές μπαταρίες με τρεις φορές την κανονική ενεργειακή πυκνότητα.
- ✓ Από τον Ιούνιο του 2006, οι ερευνητές στη Γαλλία έχουν δημιουργήσει τα ηλεκτρόδια μπαταριών με αρκετές φορές την ενεργειακή ικανότητα, σε βάρος και σε όγκο, των συμβατικών ηλεκτροδίων.
- ✓ Το Μάρτιο του 2009, ο Γκέρμπραντ Σέντερ του Τεχνολογικού Ινστιτούτου Μασαχουσέτης, ανήγγειλε τη δημιουργία μιας «ντοπαρισμένης» μπαταρίας λιθίου, που ανέπτυξε μαζί με ερευνητές στο MIT και υπόσχεται να οδηγήσει σε λίγα χρόνια σε κινητά τηλέφωνα, που φορτίζονται σε λίγα δευτερόλεπτα, φορητούς υπολογιστές που «γεμίζουν» σε ένα λεπτό και ηλεκτρικά αυτοκίνητα που χρειάζεται να μένουν στην πρίζα μόνο πέντε λεπτά. Η νέα μπαταρία, που παρουσιάζεται στο κορυφαίο βρετανικό περιοδικό Nature, είναι κατασκευασμένη από υλικά που χρησιμοποιούνται ήδη στη μαζική παραγωγή μπαταριών -αυτό σημαίνει ότι η νέα τεχνολογία θα μπορούσε να αξιοποιηθεί εμπορικά μέσα σε δύο έως τρία χρόνια. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται σήμερα σε ένα τεράστιο εύρος ηλεκτρικών συσκευών, από τα κινητά τηλέφωνα μέχρι τα υβριδικά οχήματα. Αν και μπορούν να αποθηκεύουν μεγάλα ποσά ενέργειας ανά μονάδα βάρους, παρουσιάζουν το μειονέκτημα ότι αργούν να επαναφορτιστούν. Το πρόβλημα οφείλεται στη μικρή ταχύτητα, με την οποία τα ιόντα λιθίου μετακινούνται μέσα στη συσκευή. Οι μπαταρίες λιθίου «ουσιαστικά είναι συσκευές που μετακινούν ιόντα λιθίου ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια» εξηγεί στον δικτυακό τόπο του Nature ο Γκέρμπραντ Σέντερ. Οι μπαταρίες δημιουργούν ηλεκτρικό ρεύμα όταν τα ιόντα απελευθερώνονται από το ηλεκτρόδιο ανόδου, περνούν μέσα από έναν ηλεκτρολύτη και τελικά δεσμεύονται από το αντίθετο ηλεκτρόδιο καθόδου. Για την επαναφόρτιση της μπαταρίας, η διαδικασία αυτή απλά αντιστρέφεται. Οι ερευνητές κατάφεραν να επιταχύνουν εντυπωσιακά τη διαδικασία με μια μικρή τροποποίηση στο υλικό που

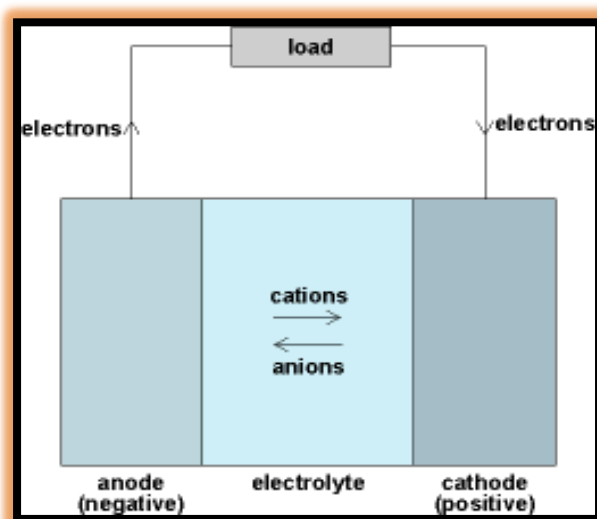
χρησιμοποιείται ήδη στο ηλεκτρόδιο καθόδου ορισμένων μπαταριών λιθίου (φωσφορικός σίδηρος-λίθιο). Η επίστρωση του ηλεκτροδίου με ένα λεπτό στρώμα φωσφορικού λιθίου διευκολύνει την είσοδο των ιόντων στις μικροσκοπικές σήραγγες που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή του υλικού και περιορίζει έτσι δραστικά το χρόνο επαναφόρτισης. Χρησιμοποιώντας αυτή τη νέα τεχνική, οι ερευνητές δημιούργησαν πρωτότυπα μπαταριών που φορτίζονται πλήρως μέσα σε 9 έως 20 δευτερόλεπτα. Δεδομένου ότι δεν χρησιμοποίησαν «εξωτικά» υλικά, δηλώνουν βέβαιοι ότι η τεχνική θα μπορούσε εύκολα να προσαρμοστεί για εμπορική χρήση. Το μόνο πρόβλημα, επισημαίνεται από τους ερευνητές, είναι ότι οι καλωδιώσεις που χρησιμοποιούνται για την επαναφόρτιση θα πρέπει να ενισχυθούν ώστε μην λιώνουν από την επιπλέον ισχύ. [16]

1.5.2. Εξέλιξη των μπαταριών λιθίου (Li) - Στρώματα παρεμβολής

Προχωρώντας στην ανάλυση της μπαταρίας Li-ion, πρέπει καταρχάς να διακριθεί ο ξεχωριστός ρόλος του μεταλλικού λιθίου για τις πρωτοβάθμιες μπαταρίες Li από τις ξεχωριστές θέσεις παρεμβολής του στις δευτεροβάθμιες μπαταρίες λιθίου και την αναβαθμισμένη, πια λειτουργία των ιόντων λιθίου στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Li-ion. Οι μπαταρίες λιθίου έχουν γίνει εμπορικά, σημαντικές πηγές ισχύος επειδή μπορούν να παρέχουν πολύ περισσότερη ενέργεια για έναν δεδομένο όγκο ή ένα βάρος κελιού σε σύγκριση με τα συμβατικά κελιά, όπως ο αλκαλικός ψευδάργυρος ή νικελίου-καδμίου. Ο λόγος είναι ότι το λίθιο είναι το ελαφρύτερο μέταλλο και έχει ένα από τα υψηλότερα δυναμικά ηλεκτροδίων. Ένα χιλιόγραμμα του λιθίου μπορεί να παρέχει 3860 ampere-hours ηλεκτρικής ενέργειας σε σύγκριση με 820 Ah για τον ψευδάργυρο ή 260 Ah για το μόλυβδο. Εντούτοις, επειδή το λίθιο είναι ένα τέτοιο ενεργό μέταλλο, αντιδρά με το νερό. Επομένως, οι ηλεκτρολύτες μπαταριών λιθίου πρέπει να βασιστούν στους μη υδατικούς διαλύτες ή τα πολυμερή σώματα, η κατασκευή πρέπει να πραγματοποιηθεί στα ειδικά κατασκευασμένα ξηρά δωμάτια, και οι προφυλάξεις ασφάλειας είναι απαραίτητες και για τη χρήση και για τη διάθεση των μπαταριών λιθίου.

Μια μπαταρία λιθίου αποτελείται από μια άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) ή την πηγή λιθίου και μια κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο) ή τον αποδέκτη λιθίου, που χωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη ιοντικά-αγώγιμο (σχήμα 1.11). Όταν αποφορτίζεται μέσω

ενός φορτίου, μια πλήρης χημική αντίδραση πραγματοποιείται. Κατά συνέπεια, εάν η άνοδος, για παράδειγμα είναι μέταλλο λιθίου και η κάθοδος αποτελείται από το οξείδιο χαλκού, η αντίδραση διεξάγεται με τον παρακάτω τρόπο. Στην άνοδο, άτομα λιθίου επάνω στην μεταλλική επιφάνεια οξειδώνονται και εισάγονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ως Li^+ ιόντα, ενώ ηλεκτρόνια διαρρέουν μέσω του φορτίου, την κάθοδο. Εδώ το οξείδιο χαλκού ανάγεται σε χαλκό, ενώ τα ιόντα οξειδίων διαμορφώνουν το στερεό οξείδιο λιθίου με τα ιόντα λιθίου (Li^+), που εξάγονται από τον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 1.11: Ροή ιόντων και ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια αποφόρτισης ενός ηλεκτρικού στοιχείου.

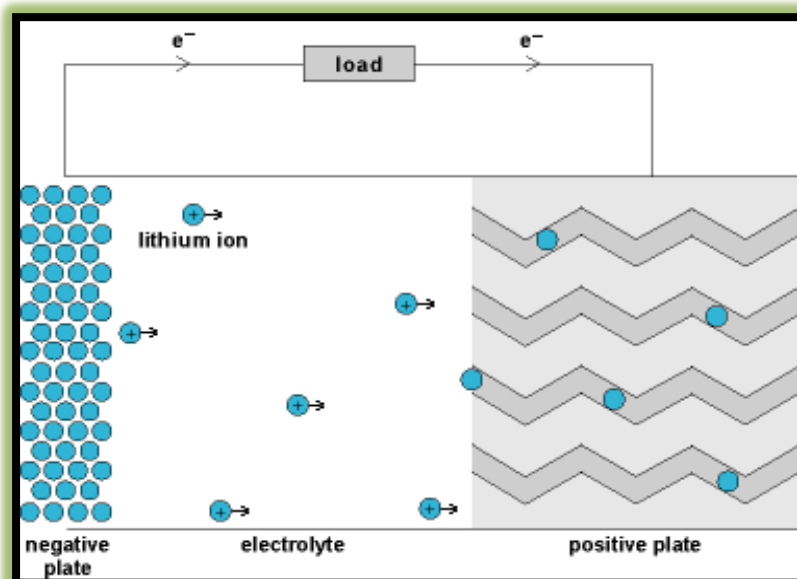
Μια ευρεία ποικιλία των υλικών καθόδου χρησιμοποιείται πρακτικά στα αρχικά κελιά, συμπεριλαμβανομένων polycarbon αλάτων υδροφθορικού οξέος, μεταλλικών οξειδίων και σουλφιδίων. Παρά, λοιπόν, την πολύ υψηλή ικανότητα αμέσου αντιδράσεως του, το λίθιο έχει βρεθεί στην πράξη να είναι πολύ σταθερό όταν έρχεται σε επαφή με τα κατάλληλα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, έτσι ώστε οι αυτο-αποφορτίσεις να είναι ελάχιστες. Ο λόγος είναι ότι, μια νέα επιφάνεια λιθίου αντιδρά γρήγορα με τα συστατικά μέρη του ηλεκτρολυτικού διαλύματος για να διαμορφώσει ένα λεπτό, προσφυές, μονωμένο ηλεκτρονικά φιλμ, που παθητικοποιεί το ηλεκτρόδιο και σταματά την περαιτέρω αντίδραση [17]. Στο διάγραμμα ηλεκτρικού ρεύματος του στοιχείου, ένα καλά σχεδιασμένο στρώμα παθητικοποίησης διασπάται γρήγορα (η ξαφνική και μεγάλη αύξηση του ρεύματος, που διέρχεται από ένα μονωτικό υλικό),

παρεμποδίζοντας ελάχιστα τη διαδικασία αποφόρτισης, αλλά διορθώνεται όποτε η αποφόρτιση διακόπτεται.

Τα κυριότερα ηλεκτρολυτικά διαλύματα αποτελούνται από ένα μίγμα πολικών οργανικών υγρών, συμπεριλαμβανομένων των αιθέρων και των κυκλικών και μη κυκλικών εστέρων, περιέχοντας επίσης, ένα διαλυμένο άλας λιθίου. Η βελτιστοποίηση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων αποτελεί ένα κρίσιμο μέρος της ανάπτυξης μπαταριών, δεδομένου ότι ένας συμβιβασμός πρέπει να βρεθεί μεταξύ της καλής απόδοσης του ηλεκτρολύτη, της σταθερότητας και της χαμηλής ηλεκτρικής αντίστασης και του σχηματισμού του καλύτερου δυνατού φιλμ παθητικοποίησης.

Συμπερασματικά, λοιπόν, οι μπαταρίες ταξινομούνται είτε ως πρωτοβάθμιες, που καταστρέφονται μόλις καταναλωθούν τα αντιδραστήριά τους, είτε ως δευτεροβάθμιες, που μπορούν να επαναφορτιστούν, συνήθως πολλές εκατοντάδες φορές, προτού η απόδοσή τους καταστεί υποβιβασμένη. Οι πρωτοβάθμιες μπαταρίες λιθίου είναι εμπορικά εκμεταλλεύσιμες από το αρχές της δεκαετίας του '70, ενώ τα δευτεροβάθμιες είναι πió πρόσφατα.

Η βασική ανακάλυψη, που οδήγησε στην επιτυχή ανάπτυξη των δευτεροβάθμιων μπαταριών λιθίου ήταν τα στερεού διαλύματος ηλεκτρόδια. Σε αυτά τα ηλεκτρόδια, ένας αριθμός οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ή σουλφιδίων και άλλων υλικών, βρέθηκαν να ενεργούν ως οικοδεσπότες για το λίθιο και ήταν σε θέση να ενσωματώσουν ή να παρεμβάλουν τα άτομα λιθίου στις κενές περιοχές, των κρυσταλλικών τους πλεγμάτων, χωρίς ουσιαστική αλλαγή των δομών τους. Κατά τη διάρκεια, της αποφόρτισης ενός δευτεροβάθμιου κελιού λιθίου (σχήμα 1.12), τα άτομα λιθίου στην επιφάνεια λιθίου-μέταλλο του αρνητικού πόλου ιονίζονται και εισάγονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Στην κάθοδο, στη συνέχεια, ανάγονται και παρεμβάλλονται στη πλεγματική δομή. Στην επαναφόρτιση, ολόκληρη η διαδικασία αντιστρέφεται, με το λίθιο που αφέθηκε στην κάθοδο, να διαβαίνει τον ηλεκτρολύτη και να αποτίθεται τελικώς στο αρνητικό ηλεκτρόδιο.

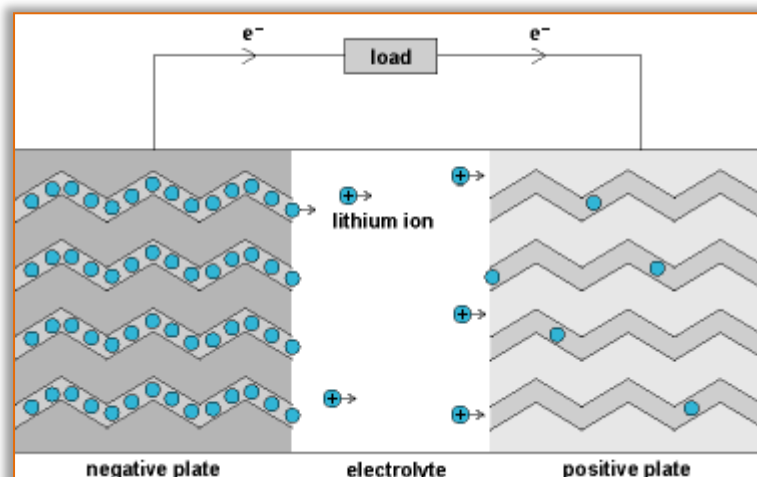


Σχήμα 1.12: Διαδικασία αποφόρτισης μιας δευτεροβάθμιας μπαταρίας λιθίου.

Ενώ το λίθιο μπορεί να πλαισιώνει την υψηλή αποδοτικότητα, υπάρχουν σημαντικά προβλήματα, στην παραγωγή των πρακτικών δευτεροβάθμιων μπαταριών, με τα αρνητικά ηλεκτρόδια από μεταλλικό λίθιο, λόγω της πολύ υψηλής ικανότητας άμεσης αντιδράσεως του με τα συστατικά του ηλεκτρολύτη. Αυτό το φαινόμενο παθητικότητας, που είναι αρμόδιο για την άριστη ζωή του προϊόντος των πρωτοβάθμιων μπαταριών λιθίου, προκαλεί διάφορα ανεπιθύμητα αποτελέσματα στις δευτεροβάθμιες. Δύο λύσεις, για αυτό το πρόβλημα έχουν βρεθεί: **(1)** προσεκτικό σχέδιο του ηλεκτρολυτικού συστήματος για να βελτιστοποιήσει το σχηματισμό του στρώματος παθητικοποίησης, ιδιαίτερα με την χρήση των πολυμερών ηλεκτρολυτών και **(2)** αντικατάσταση του ηλεκτροδίου μεταλλικού λιθίου από έναν δεύτερο οικοδεσπότη εισαγωγής, συνήθως τον graphitic άνθρακα, και την επεξεργασία του, που καλείται κελί λιθίου – ιόντος.[18]

Επομένως, όταν μια μπαταρία λιθίου-ιόντος φορτίζεται πλήρως (σχήμα 1.13), το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων λιθίου εισάγεται μέσα στη πλεγματική δομή αυτού του αρνητικού οικοδεσπότη. Κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης, τα ιόντα λιθίου μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη, στο θετικό οικοδεσπότη. Πάλι ολόκληρη η διαδικασία αντιστρέφεται στη φόρτιση. Τα ιόντα καλούνται, μερικές φορές να ταλαντευθούν μεταξύ της υψηλής ενέργειας του αρνητικού οικοδεσπότη και της

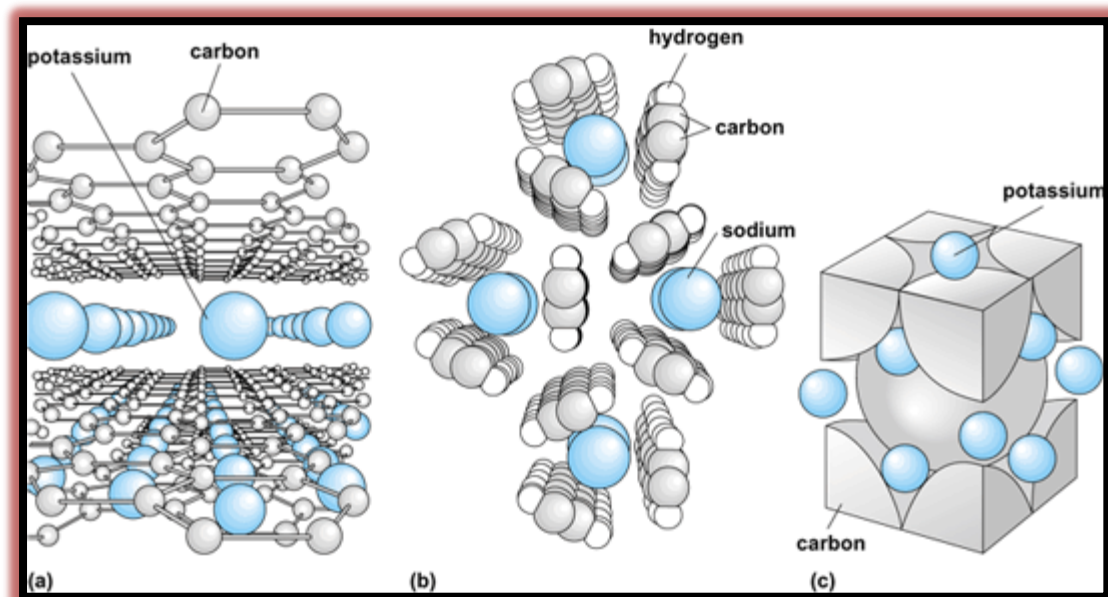
χαμηλής ενέργειας του θετικού οικοδεσπότη. Πρέπει να σημειωθεί, ότι δεν υπάρχει κανένα μεταλλικό λίθιο παρόν σε οποιοδήποτε στάδιο, αυτού του είδους μπαταρίας.



Σχήμα 1.13: Διαδικασία αποφόρτισης δευτεροβάθμιας μπαταρίας λιθίου ιόντος.

Για να γίνει περισσότερο κατανοήτη, η ιδιαίτερη επινοήση των θέσεων παρεμβολής του λιθίου στην πλεγματική δομή του graphitic άνθρακα, στο αρνητικό ηλεκτρόδιο πρέπει να αναφερθούν τα παρακάτω. Τα κρυσταλλικά ή μερικώς κρυσταλλικά στερεά, που αποτελούνται από ένα κύριο πλέγμα, περιέχουν τα κενά, στα οποία τα φιλοξενούμενα άτομα ή μόρια παρεμβάλλονται. Τα ισοτροπικά, τρισδιάστατα πλέγματα (συμπεριλαμβανομένων πολλών οξειδίων και ζεόλιθων) περιέχουν τα μεγάλα κενά, που μπορούν να δεχτούν τα πολλαπλάσια φιλοξενούμενα άτομα ή μόρια. Ο τύπος στρώματος, των δισδιάστατων πλεγμάτων (γραφίτης και άργιλοι) διογκώνεται κάθετα στα στρώματα, όταν εισάγονται τα φιλοξενούμενα άτομα (εικόνα 1.7a). Οι αλυσίδες στις μονοδιάστατες δομές (πολυμερή σώματα όπως polyacetylene) περιστρέφονται συνεταιρικά από τους άξονές τους, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παρεμβολής, για να διαμορφωθούν τα κανάλια, που καταλαμβάνονται από τα φιλοξενούμενα άτομα (εικόνα 1.7b). Στην οικογένεια παρεμβολής βασίζεται το στερεό C₆₀ (buckminsterfullerene), το μηδέν-διαστατικό πλέγμα οικοδεσπότη αποτελείται από 60 συστάδες ατόμων άνθρακα με την ισχυρή εσωτερική σύνδεση. Το πακέτο αυτών των συστάδων μαζί, μοιάζουν με σκληρές σφαίρες διαμέτρου ενός νανόμετρου(nm), δημιουργούν τα διάμεσα κενά, που είναι αρκετά μεγάλα να δεχτούν τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (εικόνα 1.7c). [19]

Τα ποσοστά των φιλοξενούμενων και οικοδεσποτών ατόμων μπορούν να ποικίλουν συνεχώς σε πολλά από αυτά τα υλικά. Το φιλοξενούμενο υλικό μπορεί να είναι ένα άτομο ή ένα ανόργανο μόριο (όπως τα αλκάλια-μέταλλα, τα αλογόνα, ή ένα αλογονίδιο μετάλλων), ένα οργανικό μόριο (για παράδειγμα, ένα αρωματικό όπως το βενζόλιο, ή η αμμωνία), ή και τα δύο.



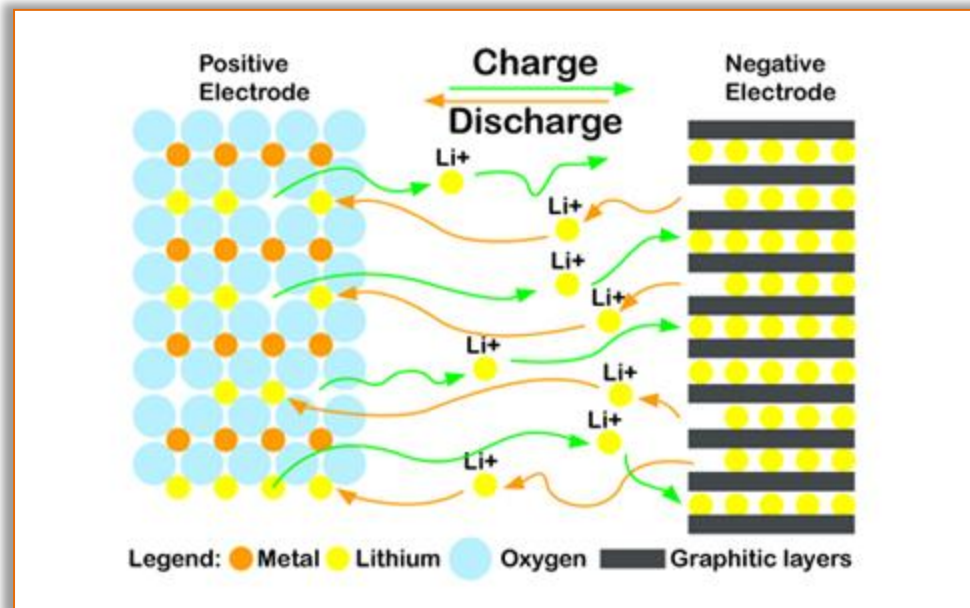
Εικόνα 1.7: ενώσεις παρεμβολής (a) Κάλιο σε γραφίτη, KC_8 , ένα πρωτότυπο στρώμα παρεμβάλεται. (b) Νάτριο σε πολυακετυλένη, $(Na_{0.13}(CH))_x$, όπου το x δείχνει τις απείρως επαναλαμβανόμενες πολυμερείς αλυσίδες. (c) Κάλιο στο στερεό C_{60} , K_3C_{60} .

Τέλος, οι κυψέλες Li-ion διαμορφώνονται συνήθως, χρησιμοποιώντας την σπειροειδή-τυλιγμένη κατασκευή με τα θετικά και αρνητικά στρώματα, που επιστρώνονται ομοιόμορφα και στις δύο πλευρές των φύλλων αλουμινίου και χαλκού, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συνδέσμους. Ένας μικροπορώδης (microporous) διαχωριστής πολυαιθυλενίου περιέχει το μίγμα διαλύτη βασισμένο σε υγρούς ηλεκτρολύτες. Οι κυψέλες λιθίου-ίοντος έχουν τάσεις εργασίας περίπου 3.6 V, ενεργειακή πυκνότητα πάνω από 120 Wh kg^{-1} και ζωή κύκλων, τουλάχιστον 500 απόλυτων αποφορτίσεων. Σήμερα η παγκόσμια παραγωγή πλησιάζει τα 500 εκατομμύρια δολάρια το χρόνο. Εκτός από τις εφαρμογές στα κινητά τηλέφωνα, τις βιντεοκάμερες, τους φορητούς υπολογιστές, οι μπαταρίες λιθίου-ίοντος αρχίζουν να μπαίνουν δειλά στην παραγωγή των πρώτων ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων. Ένα από το πιο προηγμένα συστήματα λιθίου-ίοντος σε ηλεκτρικό αυτοκίνητο, παρέχει 35 KWH ενέργειας, ζυγίζει 385kg (850 λίβρες)

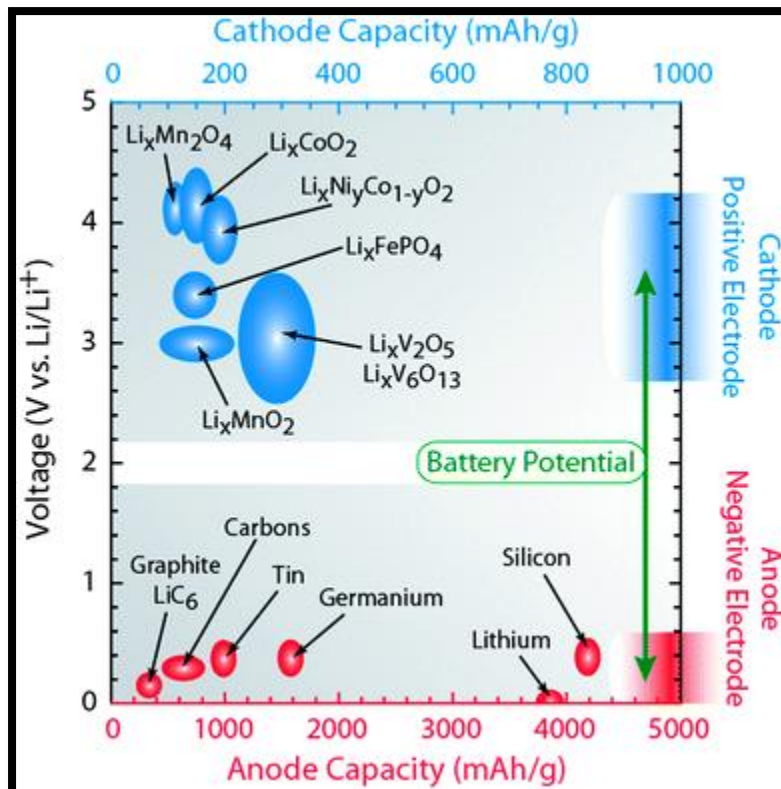
και αποτελείται από δώδεκα ενότητες, όπου κάθε μία περιέχει οκτώ κυλινδρικά στοιχεία λιθίου - ιόντος.

1.5.3 Χαρακτηριστικά μπαταρίας Li – ion

Τα τρία αρχικά λειτουργικά συστατικά, όπως εντοπίζονται σε προηγούμενες παραγράφους, μιας μπαταρίας και κατ' επέκταση μιας μπαταρίας λιθίου - ιόντος είναι η **άνοδος**, η **κάθοδος** και ο **ηλεκτρολύτης**, για τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικίλα υλικά. Και η άνοδος και η κάθοδος είναι υλικά, στα οποία και από τα οποία, το λίθιο μπορεί να μεταναστεύσει. Η διαδικασία κίνησης του λιθίου προς την άνοδο ή την κάθοδο, όπως παρατηρείται στο *σχήμα 1.14*, αναφέρεται ως **εισαγωγή (ή παρεμβολή)**, ενώ η αντίστροφη διαδικασία, στην οποία το λίθιο κινείται από την άνοδο ή την κάθοδο αναφέρεται ως **εξαγωγή**. Όταν ένα στοιχείο, λοιπόν, αποφορτίζεται, το λίθιο εξάγεται από την άνοδο και παρεμβάλλεται στην κάθοδο. Ενώ, όταν φορτίζεται, η αντίστροφη διαδικασία εμφανίζεται: το λίθιο εξάγεται από την κάθοδο και παρεμβάλλεται στην άνοδο. Ανάλογα, λοιπόν, με την επιλογή του υλικού (*σχήμα 1.15*)_[20] για την άνοδο, τη κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη, μπορούν να μεταβληθούν εντυπωσιακά η τάση, η χωρητικότητα, η ζωή και η ασφάλεια μιας μπαταρίας λιθίου-ιόντος. Διάφορες νέες αρχιτεκτονικές έχουν υιοθετηθεί για να βελτιώσουν την απόδοση αυτών των μπαταριών. Οι μπαταρίες λιθίου - ιόντος δεν πρέπει να συγχέονται με τις μπαταρίες λιθίου, δεδομένου ότι οι δευτερες είναι πρωτοβάθμιες μπαταρίες, που περιέχουν το μεταλλικό λίθιο ενώ οι Li-ion μπαταρίες είναι δευτεροβάθμιες μπαταρίες, που περιέχουν ένα υλικό παρεμβολής ανόδου.



Σχήμα 1.14: Σχηματική αναπαράσταση των διαδικασιών φόρτισης και εκφόρτισης, καθώς και αποτύπωση των θέσεων παρεμβολής του Li στην άνοδο και κάθοδο.



Σχήμα 1.15: Διάγραμμα, που επεξηγεί την λιθιο-ιοντική χωρητικότητα και τις ηλεκτροχημικές αναγωγικές δυνατότητες, όσον αφορά το μεταλλικό λίθιο για τη συμβατική άνοδο (κόκκινος άξονας) και τα υλικά καθόδου (μπλε άξονας). Το δυναμικό της μπαταρίας είναι η σχετική διαφορά μεταξύ της τάσης των επίλεγματων υλικών των θετικών ηλεκτροδίων (μπλε οvals) και της τάσης των αντίστοιχων υλικών των αρνητικών ηλεκτροδίων (κόκκινα οvals).

1.5.3.1 Άνοδος

Ξεκινώντας, την περιήγηση στη λειτουργία της ανόδου μιας μπαταρίας λιθίου-ίοντος, πρέπει να σημειωθεί ότι, ενώ υπάρχουν διάφορα υλικά, άλλα δοκιμασμένα, άλλα στο στάδιο της έρευνας, αυτή τη στιγμή οι άνθρακες αποτελούν το επικρατέστερο υλικό κατασκευής του αρνητικού ηλεκτροδίου των δευτεροβάθμιων μπαταριών Li-ion. Συνάμα, είναι και το υλικό, όπου αρχικά θα παρουσιαστεί σε αυτό το κεφάλαιο και στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή και στον δομικό χαρακτηρισμό της ανόδου της μπαταρίας. Αυτή, λοιπόν, η επιλογή πηγάζει απο το γεγονός, ότι οι άνθρακες:

- Παρουσιάζουν και υψηλά ειδικά φορτία και πιο αρνητικές οξειδοαναγωγικές δυνατότητες από τα περισσότερα μεταλλικά οξείδια και πολυμερή σώματα.
- Λόγω της διαστατικής σταθερότητάς τους, παρουσιάζουν καλύτερη “κυκλική” απόδοση από τα Li alloys.

Επομένως, η εισαγωγή του λιθίου στον άνθρακα, που ονομάζεται “παρεμβολή”, πραγματοποιείται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (1.6):



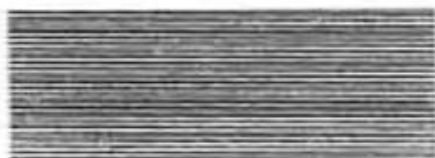
Κατά τη διάρκεια, λοιπόν, της ηλεκτροχημικής αναγωγής (φόρτιση), τα ιόντα λιθίου μέσω του ηλεκτρολύτη διαπερνούν στον άνθρακα και σχηματίζουν μια ένωση παρεμβολής Li/C, τη Li_xC_n . Η αντίδραση, όπως παρατηρείται, είναι αντιστρέψιμη και συντελείται κατα τη διαδικασία της αποφόρτισης.

Η ποιότητα των ικανών περιοχών στέγασης του λιθίου εξαρτάται από τη κρυσταλλικότητα, τη μικροδομή και τη μικρομορφολογία του ανθρακούχου υλικού. Έτσι, το είδος του άνθρακα καθορίζει τη ροή ηλεκτρονίων(ρεύμα)/τάση (δυναμικό), δηλαδή τα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής αντίδρασης παρεμβολής και επίσης τον κίνδυνο διαλυτικής ομο-παρεμβολής. Ανθρακούχα υλικά, κατάλληλα για την παρεμβολή λιθίου είναι διαθέσιμα στο εμπόριο σε εκατοντάδες τύπους και ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών και συνθετικών γραφιτών, των Μαύρων ανθράκων, των ενεργών ανθράκων, των ινών άνθρακα, των κοκ και άλλων. Επίσης, πολλοί exotic άνθρακες έχουν συντεθεί στα εργαστήρια, από την

πυρόλυση των διάφορων προδρόμων, μερικοί απ' αυτούς με ένα εντυπωσιακά υψηλό ειδικό φορτίο.

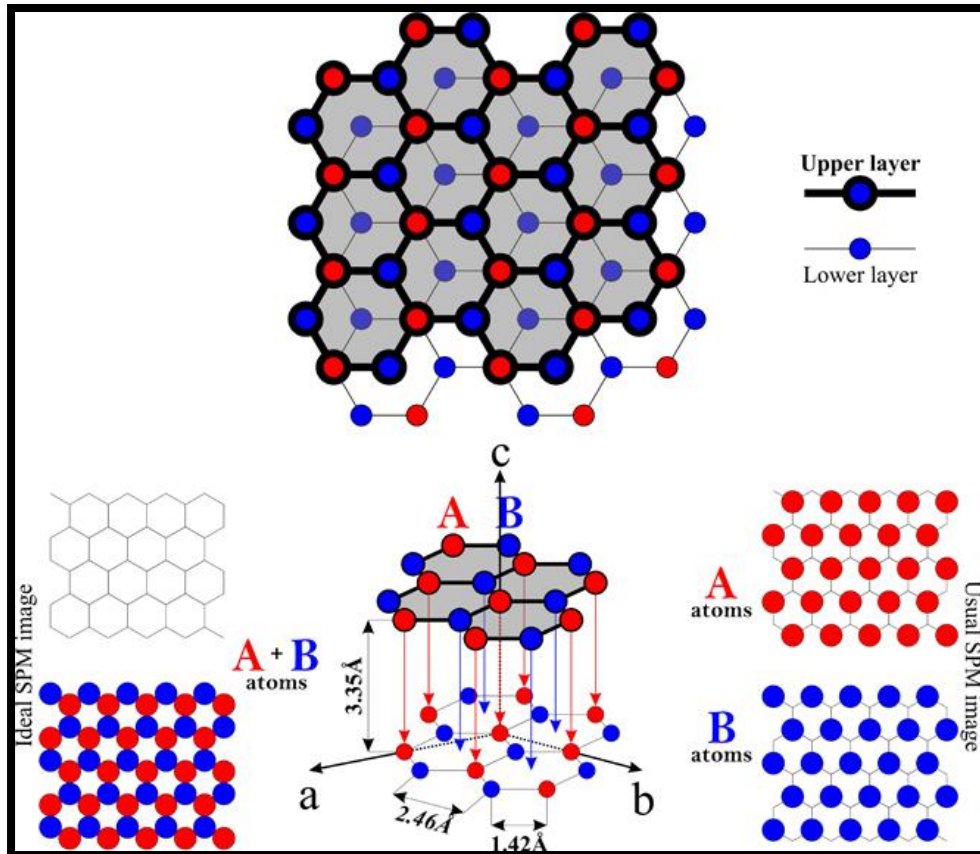
Σε αυτό το σημείο, θα αναφερθεί ποιές κατηγορίες ανθράκων είναι οι κατάλληλες, ώστε να χρησιμοποιηθούν, ως “οικοδεσπότες”, των “φιλοξενούμενων” ιόντων λιθίου. Οι άνθρακες, λοιπόν, που είναι ικανοί, για την εφαρμογή της αντιστρέψιμης παρεμβολής λιθίου, μπορούν κατά προσέγγιση να ταξινομηθούν σε **graphitic** (σχήμα 1.16) και **no-graphitic** (διαταραγμένος).

Οι **graphitic άνθρακες** είναι ανθρακούχα υλικά, που αποτελούνται από μια στρωματική δομή, αλλά με διάφορες δομικές ατέλειες. Από κρυσταλλογραφική άποψη ο όρος “γραφίτης” ισχύει μόνο στους άνθρακες, που έχουν κρυσταλλικό

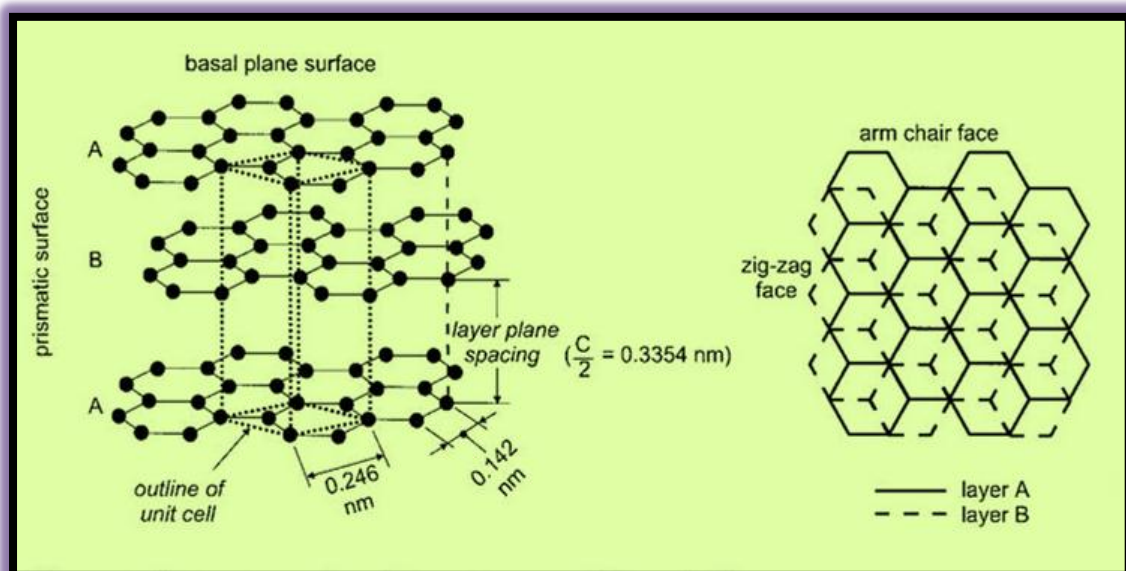


Σχήμα 1.16: Γραφίτης.

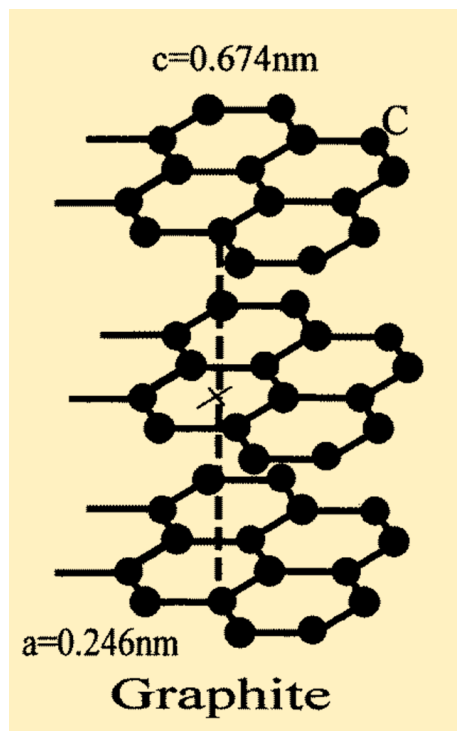
πλέγμα τοποθετημένο σε στρώσεις (σχήμα 1.19), με μια τέλεια τάξη συσσώρευσης των στρωμάτων graphene, είτε του επικρατώντος AB(εξαγωνικός γραφίτης), όπως παρατηρείται στα σχ. 1.17, 1.18_[21], είτε του λιγότερο κοινού ABC (ρομβοεδρικός γραφίτης). Επίσης, λόγω της μικρής ενέργειας μετασχηματισμού, για την συσσώρευση του AB σε ABC (και αντίστροφα), τα τέλεια συσσωρευμένα, από γραφίτη κρύσταλλα δεν είναι εύκολα διαθέσιμα. Επομένως, ο όρος “γραφίτης” χρησιμοποιείται συχνά, ανεξάρτητα από την τάξη συσσώρευσης._[22]



Σχήμα 1.18: Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του εξαγωνικού γραφίτη.

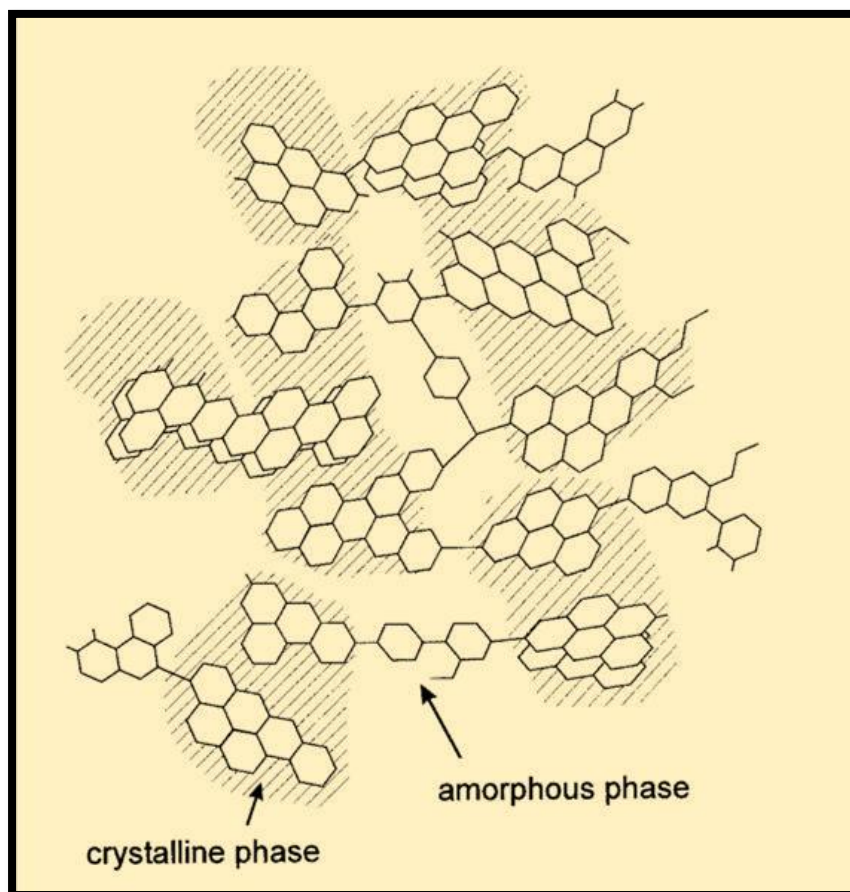


Σχήμα 1.17: ΑΡΙΣΤΕΡΑ: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του εξαγωνικού γραφίτη, παρουσιάζει στρώμα AB. ΔΕΞΙΑ: κατακόρυφη άποψη του βασικού επιπέδου του εξαγωνικού γραφίτη. Οι πρισματικές επιφάνειες μπορούν να υποδιαιρεθούν σε arm-chair και zig-zag επιφάνειες.



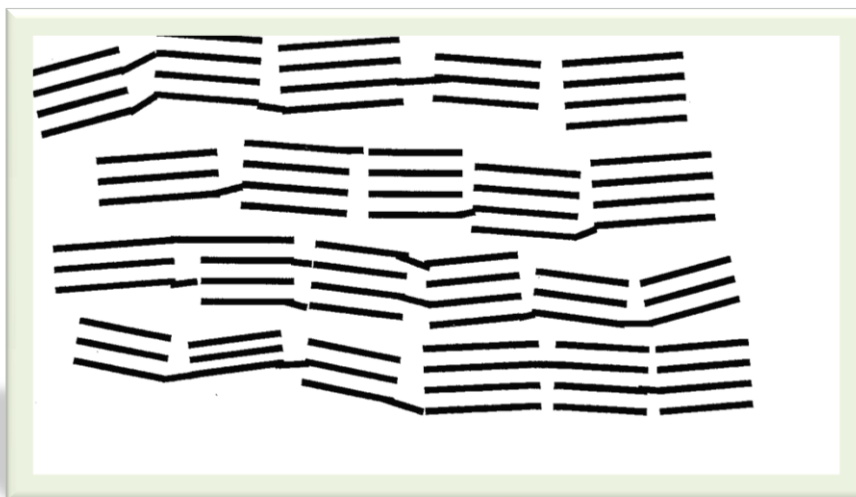
Σχήμα 1.19: Γραφίτης

Τα **no-graphitic ανθρακούχα υλικά**^[23] αποτελούνται από άτομα άνθρακα, που τακτοποιούνται κυρίως σε ένα επίπεδο εξαγωνικού δικτύου, αλλά χωρίς εκτεταμένη κρυσταλλογραφική τάξη, στην *c*-κατεύθυνση. Η δομή, αυτών των ανθράκων χαρακτηρίζεται από τις άμορφες περιοχές που ενσωματώνουν και διασυνδέουν περισσότερους graphitic άνθρακες (σχήμα 1.20). Η θερμότητα επεξεργασίας, των περισσότερων no-graphitic (διαταραγμένων) ανθράκων στις θερμοκρασίες, μεταξύ των 1500 - 3000 °C, αποτελεί κριτήριο διάκρισης δύο διαφορετικών τύπων άνθρακα. Οι **graphitizing άνθρακες** αναπτύσσουν διαρκώς, την δομή γραφίτη, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θέρμανσης, καθώς η διασύνδεση μεταξύ των στρωμάτων άνθρακα είναι αδύνατη και επομένως, τα στρώματα είναι αρκετά ευκίνητα να διαμορφώσουν τους κρυσταλλίτες-γραφίτη.^[24]

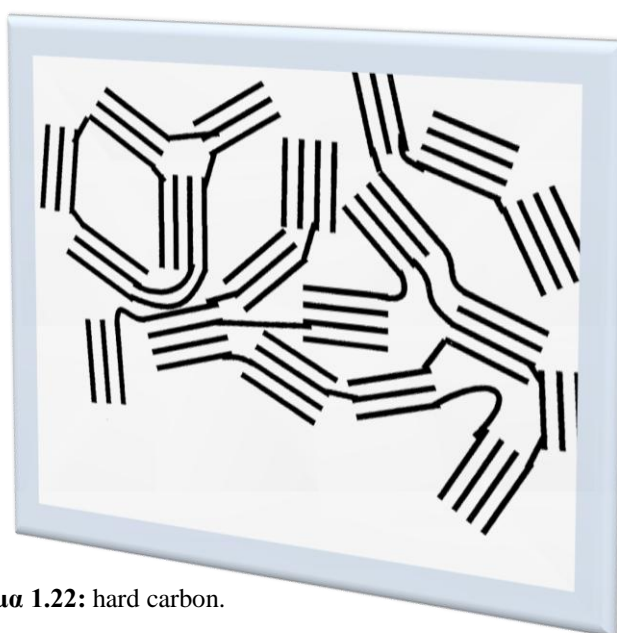


Σχήμα 1.20: Σχηματική αναπαράσταση ενός μη-γραφιτικού (διαταραγμένου) ανθρακούχου υλικού.

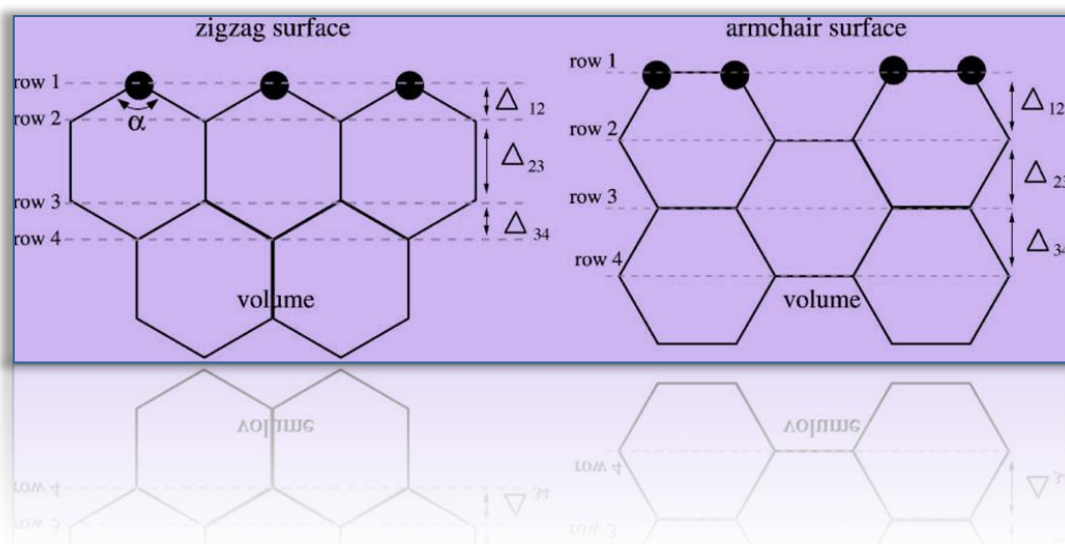
Οι non-graphitizing άνθρακες δεν παρουσιάζουν αληθινή ανάπτυξη της γραφιτικής δομής ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες (2500 – 3000 °C), δεδομένου ότι τα στρώματα άνθρακα ακινητοποιούνται με τη διασύνδεση. Έτσι προκύπτει, ότι οι non-graphitizing άνθρακες είναι μηχανικά σκληρότεροι από τους αντίστοιχους graphitizing και συνήθως διαχωρίζονται σε “**hard**” και “**soft**” άνθρακες, όπως διακρίνεται στα σχ. 1.22 και 1.21 αντίστοιχα. Επειδή πολλά δείγματα άνθρακα περιέχουν και τις graphitic και no-graphitic δομικές μονάδες, η ταξινόμηση στους graphitic και no-graphitic τύπους είναι πολλές φορές αυθαίρετη.



Σχήμα 1.21: soft carbon.



Σχήμα 1.22: hard carbon.

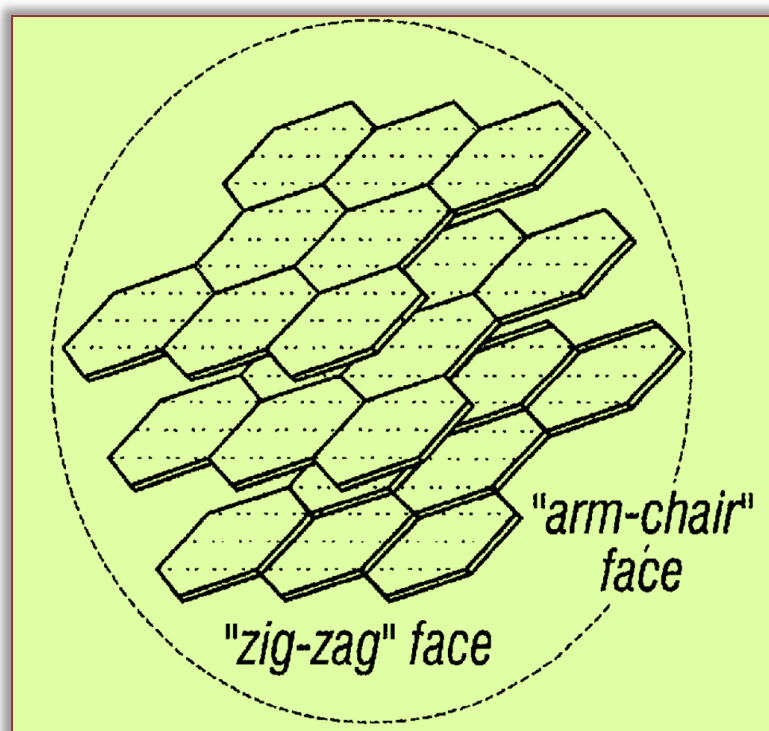


Σχήμα 1.23: Πρισματικές επιφάνειες zig-zag και arm-chair.

Επομένως, λοιπόν, η έρευνα για τη δομή των ανθράκων διαφορετικής προέλευσης, επεξεργάσιμοι στις θερμοκρασίες μεταξύ 1000 και 3000 βαθμών Κελσίου, έδειξε ότι οι graphitizing και no-graphitizing άνθρακες διαμορφώνουν δύο ευδιάκριτες και καθορισμένες με σαφήνεια κατηγορίες. Οι διαφορές στη δομή είναι προφανείς από τα αρχικά στάδια της ανθράκωσης και μπορούν να αποδοθούν κυρίως στο σχηματισμό στις χαμηλές θερμοκρασίες, στους no-graphitizing άνθρακες, ενός ισχυρού συστήματος διασύνδεσης των κρυσταλλιτών. Αυτό οδηγεί σε τυχαία προσανατολισμένους κρυσταλλίτες σε μια άκαμπτη, λεπτά πορώδη μάζα. Στους graphitizing άνθρακες η διασύνδεση είναι πολύ πιο αδύνατη, η δομή είναι συμπαγέστερη και οι γειτονικοί κρυσταλλίτες έχουν μια ισχυρή τάση να βρεθούν σχεδόν στον παράλληλο προσανατολισμό. Διαφαίνεται, ότι η αύξηση κρυσταλλίτη εμφανίζεται από τη βαθμιαία μετατόπιση ολόκληρων στρωμάτων-επιπέδων ή ακόμα και ομάδων στρωμάτων-επιπέδων. Ο προ-προσανατολισμός, που υπάρχει στους graphitizing άνθρακες διευκολύνει αυτήν την διαδικασία, επιτρέποντας στην αναδιάταξη των στρωμάτων-επιπέδων να πραγματοποιηθεί από τα μικρά στάδια. Είναι ο κύριος παράγοντας που ευνοεί την αύξηση κρυσταλλίτη στους graphitizing άνθρακες σε αντίθεση, με τους no-graphitizing άνθρακες, όπου η αύξηση κρυσταλλίτη εμποδίζεται από την ισχυρή διασύνδεση μεταξύ των γειτονικών κρυσταλλιτών και από τον τυχαίο προσανατολισμό τους.

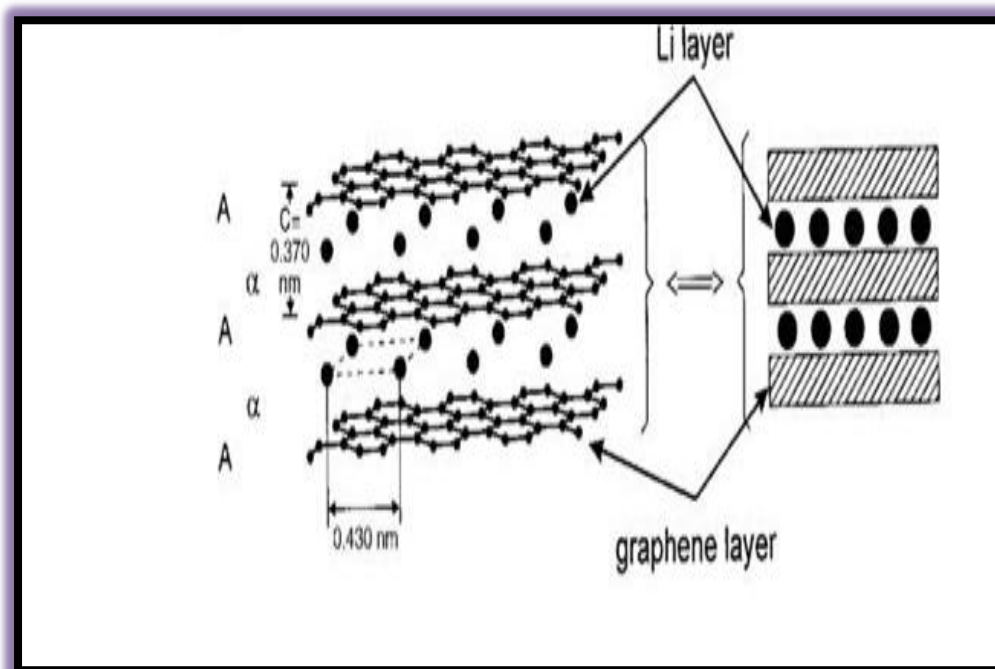
Παρεμβολή λιθίου στον graphitic άνθρακα της ανόδου

Η σύνθεση των ενώσεων παρεμβολής λιθίου–γραφίτη, Li_xC_n , ήταν γνωστή από τα μέσα της δεκαετία του '50. Η μέγιστη λιθιακή περιεκτικότητα του ενός φιλοξενούμενου ατόμου-Li ανά έξι άτομα άνθρακα, μπορεί να επιτευχθεί για τους ιδιαίτερα κρυσταλλικούς graphitic άνθρακες ($n \geq 6$ για το LiC_n ή $x \leq 1$ για το Li_xC_6). Επίσης, η αντίδραση παρεμβολής εμφανίζεται μόνο στις πρισματικές επιφάνειες (arm-chair και zig-zag επιφάνειες), όπως αυτές απεικονίζονται στα σχ. 1.23 και 1.24.



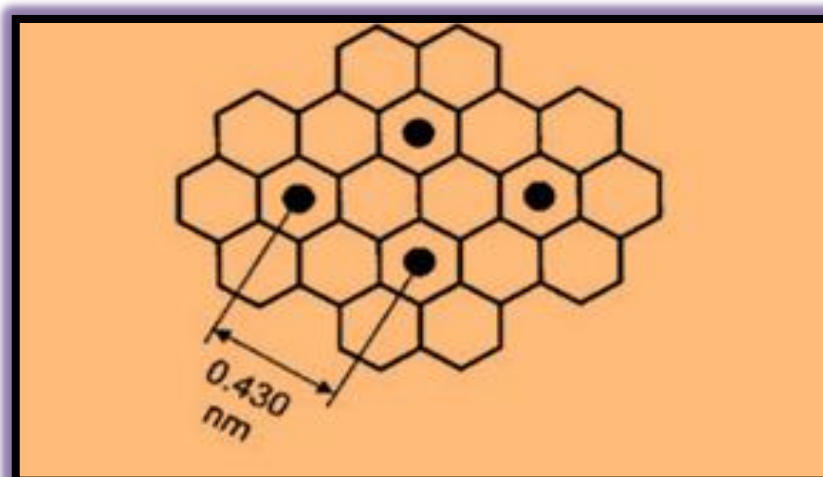
Σχήμα 1.24: Σχηματική αναπαράσταση zig-zag και arm-chair πρισματικών επιφανειών.

Μέσω των βασικών επιπέδων, η παρεμβολή είναι δυνατή μόνο στις θέσεις ατελειών (αταξίας). Κατά συνέπεια, κατά τη διάρκεια της παρεμβολής στο γραφίτη η τάξη(εντολή) συσσώρευσης των στρωμάτων άνθρακα (που ονομάζονται στρώματα graphene) μετατοπίζεται στο AA. Έτσι, δύο γειτονικά στρώματα graphene στο LiC_6 , έχουν κατεύθυνση το ένα απέναντι από το άλλο (σχήμα 1.25).^[25]



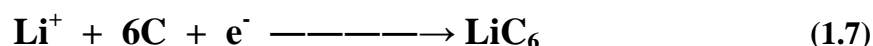
Σχήμα 1.25: Δομή LiC₆ - Σχηματική αναπαράσταση στρώματος AA, που συσσωρεύει την αλληλουχία και την τάξη ενδιάμεσων στρωμάτων αα στο λίθιο παρεμβολής.

Επομένως, εξαιτίας της παρεμβολής λιθίου, η ενδοστρωματική απόσταση μεταξύ των στρωμάτων graphene αυξάνεται συγκρατημένα (10.3% έχει υπολογιστεί για το LiC₆). Ακολούθως, η τάξη συσώρευσης των ενδοστρωμάτων λίθιου είναι αα (μια Li-C₆-Li-C₆-Li αλυσίδα υπάρχει κατά μήκος του c-άξονα). Στο LiC₆, το λίθιο κατανέμεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να αποφεύγει την κατάληψη των κοντινών, γειτονικών θέσεων (σχήμα 1.26).



Σχήμα 1.26: Απλουστευμένη απεικόνιση - κατακόρυφη άποψη του βασικού επιπέδου του LiC₆.

Η θεωρητική χωρητικότητα του γραφίτη είναι 372 mAh/g, βασισμένη στην αντίδραση (1.7), που σχηματίζει την ένωση LiC₆ :



Η συμπεριφορά εισαγωγής λίθιου στα ηλεκτρόδια σκληρού άνθρακα, όπως το κοκ, διαφοροποιείται κάπως από αυτήν, που παρατηρείται στα ηλεκτρόδια γραφίτη. Σε αντίθεση με το γραφίτη, χαρακτηρίζονται από τις συνεχείς κεκλιμένες καμπύλες φόρτισης/αποφόρτισης, που εκτείνονται μεταξύ 1.2V και 0.2V, συσχετιζόμενες με την παρεμβολή λίθιου. Θεωρείται, ότι η εισαγωγή του στα ηλεκτρόδια σκληρού άνθρακα αντιστοιχεί στην πλήρωση μικροπόρων στον άνθρακα από συστάδες λίθιου. Αυτός ο μηχανισμός, λοιπόν αναμένεται να παράγει αδύναμα συνδεδεμένο λίθιο, σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα, που έχουν διενεργηθεί. Τα υλικά σκληρού άνθρακα αποτελούνται πρώτιστα από μικρά ενιαία στρώματα άνθρακα, που τακτοποιούνται λίγο πολύ όπως "ένα σπίτι από κάρτες" (σχήμα 1.22). Το λίθιο θα μπορούσε να απορροφηθεί και στις δύο επιφάνειες, αυτών των ενιαίων φύλλων-

στρωμάτων, που οδηγούν σε περισσότερο λίθιο ανά άνθρακα, απ'ό, τι στο γραφίτη, έχοντας τη θεωρητικά μέγιστη χωρητικότητα του Li_2C_6 ή 740 mAh/g. Στα δομικά διαταραγμένα ηλεκτρόδια κοκ, η διαδικασία παρεμβολής δεν προωθεί το σχηματισμό των φάσεων οργάνωσης και λόγω της έλλειψης κρυσταλλικότητας, αυτά τα ηλεκτρόδια δεν είναι τόσο ευαίσθητα στη φύση του ηλεκτρολύτη, όπως συμβαίνει για τα ηλεκτρόδια από γραφίτη. Στην πραγματικότητα, τα ηλεκτρόδια κοκ χρησιμοποιούνται επιτυχώς, στις εμπορικές μπαταρίες λιθίου - ιόντος.[26]

Επιπροσθέτως, πρέπει να τονιστεί ότι ένα ακόμη πολύ σημαντικό κριτήριο επιλογής των ανόδων άνθρακα, είναι η διαφαινόμενη δυνατότητα του λιθίου(ιόντων) να παρεμβάλλεται χωρίς υπερβολική ογκομετρική επέκταση. Η υψηλή ογκομετρική επέκταση προκαλεί την υποβάθμιση της μπαταρίας, δηλαδή μη ανακτησιμότητα μεγάλου ποσού ενέργειας, που καθιστά την μπαταρία άχρηστη για οποιαδήποτε εφαρμογή, με μια ανάγκη για τακτική επαναφορτιζόμενη ενεργειακή αποθήκευση. Ωστόσο το μικρό ποσοστό παρεμβολής ιόντων λιθίου στα ανθρακούχα ηλεκτρόδια περιορίζει την τελική χωρητικότητα των μπαταριών και οι βασισμένες στον άνθρακα άνοδοι έχουν μια βαρυτομετρική ικανότητα 372 mAh/g για LiC_6 (πίνακας 1.3). Επομένως, τα υλικά ανόδων άνθρακα είναι ακόμα υπό εντατική έρευνα για να βελτιώσουν την χωρητικότητα τους και τη διάρκεια ζωής τους. Μερικοί έξοχοι άνθρακες, που προετοιμάζονται από την πυρόλυση ειδικών πρόδρομων, έχουν επιδείξει μια ικανότητα περισσότερων από 1000 mAh/g, αλλά με μια σύντομη ζωή κύκλων[27]. Επίσης, οι νανο-κρυσταλλικοί άνθρακες, όπου η έρευνα και η πρακτική εφαρμογή τους βρίσκεται ακόμη σε εργαστηριακό έλεγχο, μπορούν να αποδώσουν λιθιακής παρεμβολής χωρητικότητα, της τάξεως των 2500 mAh/g στην πρώτη φόρτιση. Ένα παράδειγμα νανο-κρυσταλλικών ανθράκων αποτελεί η αλλοτροπική οικογένεια άνθρακα Fullerene, μόρια που αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από τον άνθρακα, υπό μορφή σφαίρας, έλλειψης, ή σωλήνα. Τα σφαιρικά fullerenes καλούνται επίσης buckyballs, που αποτελούν τη μικρότερη κατηγορία της οικογένειας και τα κυλινδρικά καλούνται νανο-σωλήνες άνθρακα ή buckytubes[28]. Δυστυχώς, όμως ακόμα, μόνο η μισή από την προαναφερθείσα χωρητικότητα (-2500 mAh/g) είναι ανακτήσιμη, κατά τη διάρκεια της πρώτης αποφόρτισης. Τέτοια μεγάλη αμετάκλητη χωρητικότητα στον πρώτο κύκλο είναι απαράδεκτη για οποιαδήποτε πρακτική εφαρμογή. Εντούτοις, αναμένεται ότι τα υλικά άνθρακα θα φθάσουν σε μια ικανότητα 600 - 700 mAh/g, με ικανοποιητική ζωή κύκλων και

ανακτήσιμη χωρητικότητα. Συμπληρωματικά, πρέπει να αναφερθεί, ότι υπάρχουν εκτός από τον άνθρακα και άλλα υλικά κατασκευής ανόδου, με αξιοσημείωτη την παρουσία και απόδοση του πυριτίου(Si).

Πίνακας 1.3: Σύγκριση ανοδικών υλικών.

ΥΛΙΚΟ ΑΝΟΔΟΥ	ΜΕΣΗ ΤΑΣΗ	ΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ
Graphite (LiC ₆)	0.1-0.2 V	372 mAh/g	0.037-0.074 kWatth/kg
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1-2 V	160 mAh/g	0.16-0.32 kWatth/kg
Si (Li _{4.4} Si)	0.5-1 V	4212 mAh/g	2.106-4.212 kWatth/kg
Ge(Li _{4.4} Ge)	0.7-1.2 V	1624 mAh/g	1.137-1.949 kWatth/kg

Θεωρητικά, η παρεμβολή ιόντων λιθίου (Li⁺) στους άνθρακες είναι πλήρως αντιστρέψιμη. Στην πράξη, εντούτοις, το φορτίο, που καταναλώνεται στον πρώτο κύκλο υπερβαίνει σημαντικά το θεωρητικά συγκεκριμένο φορτίο, για τη πρώτη φάση του LiC₆, των 372 Ah/kg (όσον αφορά τη μάζα του άνθρακα). Η επόμενη απο-παρεμβολή ιόντων Li ανακτά μόνο το 80-95% αυτού το φορτίου. Στους δεύτερους και επόμενους κύκλους, εντούτοις, η κατανάλωση φορτίου για την παρεμβολή των ιόντων Li είναι χαμηλότερη και η ανάκτηση φόρτισης, πλησιάζει το 100%. Οι εμπορικοί γραφίτες μπορεί να περιέχουν έναν σημαντικό αριθμό από ρομβοεδρικές δομικές μονάδες. Έχει αναφερθεί, ότι ο μηχανισμός της παρεμβολής λιθίου και η ικανότητα αποθήκευσης είναι παρόμοιοι για τις ρομβοεδρικές και εξαγωνικές δομές γραφίτη.

Το υπερβολικό φορτίο, που καταναλώνεται στον πρώτο κύκλο, αποδίδεται γενικά στο σχηματισμό της στερεάς διεπαφής ηλεκτρολύτη(SolidElectrolyteInterface) και στην οξείδωση αντιδράσεων, όπως Li_xC₆. Όπως το μεταλλικό λίθιο και το λίθιο στα Li-alloys, έτσι και οι ενώσεις παρεμβολής λιθίου(ιόντων)/άνθρακα είναι θερμοδυναμικά ασταθείς σε όλους τους γνωστούς ηλεκτρολύτες και επομένως οι επιφάνειες τους, που εκτείνονται στον ηλεκτρολύτη, προστατεύονται κινητικά, από

τα SEI φίλμς. Η διάλυση του ηλεκτρολύτη, λοιπόν, έχει αποδοθεί στην αποφλοίωση του γραφίτη, προκαλώντας κατά συνέπεια, μη-ανακτήσιμη χωρητικότητα. Επομένως, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να επιλεγεί προσεκτικά για να αποφύγουμε τέτοιες καταστροφικές επιρροές στο ηλεκτρόδιο. Σε αντίθεση με τον αυθόρμητο σχηματισμό φίλμ, στο μεταλλικό λίθιο, στη διεπαφή με τον ηλεκτρολύτη, ο σχηματισμός φίλμ στις επιφάνειες του Li_xC_6 πραγματοποιείται ως δευτερεύουσα αντίδραση κατανάλωσης φορτίου, μέσα στους πρώτους κύκλους της λιθιο-ιοντικής (Li^+) παρεμβολής/απο-παρεμβολής, ειδικότερα κατά τη διάρκεια της πρώτης αντίδρασης αναγωγής του ανθρακούχου οικοδεσπότη-υλικού. Αυτό, επομένως, το στρώμα SEI μονώνει ηλεκτρονικά, αλλά διευθύνει ιονικά, αποτρέποντας την περαιτέρω διάλυση του ηλεκτρολύτη και συγχρόνως ευνοώντας την ιοντική μεταφορά μέσα στο διάλυμα. Ακόμα, όμως και μετά το σχηματισμό του SEI φίλμ, το ποσοστό αυτο-αποφόρτισης των ηλεκτροδίων Li_xC_6 οφείλεται ιδιαίτερα στην ικανότητα αμέσου αντιδράσεως του Li_xC_6 με τον οργανικό ηλεκτρολύτη. Δεδομένου, λοιπόν, ότι το θετικό ηλεκτρόδιο είναι η πηγή ιόντων λιθίου, οι απώλειες φορτίου και λιθίου(ιόντων) είναι καταστρεπτικές για την ενέργεια ολόκληρου του στοιχείου και πρέπει να ελαχιστοποιούνται, ώστε να βελτιωθεί η απόδοση της μπαταρίας.

Συμπερασματικά, λοιπόν, οι άνθρακες είναι και ακόμα θεωρούνται το υλικό ανόδου, για τις υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, δευτεροβάθμιες μπαταρίες λιθίου, λόγω ενός συνεργιακού συνδυασμού ιδιοτήτων ευεργετικών για την απόδοση και την παραγωγή. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν: υψηλές αποθηκευτικές χωρητικότητες λιθίου, αρνητικές οξειδοαναγωγικές δυνατότητες έναντι της καθόδου, μακρόβια απόδοση ανακύκλωσης, χαμηλότερο κόστος και μεγάλη αφθονία. Οποιοδήποτε άλλο υλικό ανόδου μπορεί να διαθέτει αρκετές από αυτές τις ιδιότητες, αλλά όχι όλο το “πακέτο” των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών. Εντούτοις, οι τροποποιήσεις ή η χρήση των συνθετικών υλικών φαίνεται να συνιστά προοπτική για τα μελλοντικά υλικά ανόδου από άνθρακα.

Δύο «εξέχων χαρακτηριστικά» του άνθρακα συνδέονται με την ιστορία της επιτυχίας των ανόδων άνθρακα. Το πρώτο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό συσχετίζεται έντονα με τις ιδιότητες του μεταλλικού λιθίου. Εκτός, ότι κατέχει την υψηλότερη χωρητικότητα, μεταξύ των ελαφριών μετάλλων $M = \text{Li}, \text{Na}$ και Mg , παρουσιάζει αποκλειστικά μία χημική και ηλεκτροχημική συμπεριφορά, που ευνοεί τη χρήση του στις υψηλής ενεργειακής πυκνότητας μπαταρίες, επειδή films επιφάνειας, με τις μοναδικές

ιδιότητες SEI, διαμορφώνονται. Αντίθετα, τα προϊόντα της αποσύνθεσης (διάλυσης) ηλεκτρολύτη των αλκαλίων μετάλλων, εκτός από το λίθιο, είναι χαρακτηριστικά μερικώς διαλυτά και επομένως δεν διαμορφώνουν τις προστατευτικές ταινίες. Οι άριστες προστατευτικές ιδιότητες των films, που διαμορφώθηκαν σε lithiated άνθρακες μπορούν να συσχετιστούν άμεσα με τα εξαιρετικά φιλμ, που διαμορφώθηκαν στο μεταλλικό λίθιο.

Το δεύτερο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό είναι η προφανώς «τέλεια προσαρμογή» των κατιόντων λιθίου μέσα στον άνθρακα. Δεν υπάρχει κανένα άλλο είδος φιλοξενούμενων κατιόντων, το οποίο να μπορεί, να παρεμβληθεί στον άνθρακα σε τέτοιες υψηλές συγκεντρώσεις, με τέτοια υψηλά ποσοστά και σε μια χαμηλή ηλεκτρική τάση έναντι ενός υλικού καθόδου. Το νάτριο, για παράδειγμα μετά βίας παρεμβάλλεται στα graphitic υλικά, σε αντίθεση με τους διαταραγμένους μαλακούς και σκληρούς άνθρακες. Όμως, σε αυτήν την περίπτωση οι αποθηκευτικές χωρητικότητες νατρίου είναι σημαντικά χαμηλότερες από τις χωρητικότητες λιθίου στο ίδιο υλικό και η ανακτησιμότητα είναι φτωχή, το οποίο βέβαια μπορεί να αποδοθεί στα ανεπαρκώς προστατευτικά φιλμ επιφάνειας. Τελικώς, μπορεί να παραδεχτεί κανείς, ότι ο lithiated άνθρακας αποτελεί και μια «τυχερή ανακάλυψη» στην επιστήμη και τεχνολογία μπαταρίας, δεδομένου ότι εμπεριέχει όλες τις απαραίτητες ιδιότητες, που πρέπει να πληρούνται για την επιλογή ενός υλικού ανόδου.

1.5.3.2. Κάθοδος

Στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου-ιόντος, ο οικοδεσπότης-κάθοδος παρέχει την πηγή ιόντων λιθίου για την αντίδραση παρεμβολής. Έτσι, οι φυσικές, δομικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των υλικών καθόδου, όπως η σύνθεση, οι τεχνικές, οι μηχανισμοί αντίδρασης, η επίδραση του μεγέθους μορίων, η διεπαφή, οι δομικές τροποποιήσεις, η επίδραση της νόθευσης, η ηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα, είναι κρίσιμες για την απόδοση ολόκληρης της μπαταρίας. Οι κύριες ιδιότητες, που πρέπει να χαρακτηρίζουν τα υλικά καθόδου είναι οι ακόλουθες:

1. Η αντίδραση αποφόρτισης πρέπει να έχει μεγάλη αρνητική ελεύθερη ενέργεια Gibbs (υψηλή τάση αποφόρτισης).

Σημείωση: Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs (G) ονομάζεται μια θερμοδυναμική συνάρτηση, μια συνάρτηση κατάστασης, που καλείται έτσι προς τιμήν του J. Willard Gibbs, ο οποίος ανέπτυξε την εφαρμογή θερμοδυναμικών εννοιών στη Χημεία. Με γνώμονα την ενέργεια αυτή καθορίζεται η αυθόρμητη κίνηση μιας αντίδρασης και ειδικότερα συνοψίζεται το τελικό κριτήριο για αυθόρμητες αντιδράσεις, βασισμένο αποκλειστικά στις ιδιότητες του συστήματος (σταθερή θερμοκρασία και πίεση) :

- Αν $\Delta G < 0$, η αντίδραση είναι αυθόρμητη.
 - Αν $\Delta G > 0$, η αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη.
 - Αν $\Delta G = 0$, το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία.
2. Η κάθοδος πρέπει να παρεμβάλει (εάν δομείται σε στρώσεις) ή να εισάγει (για τις μονο- και τρι-διαστατικές δομές) ιόντα λιθίου.
 3. Η δομή του οικοδεσπότη-υλικού πρέπει να έχει χαμηλό μοριακό βάρος, ώστε να μπορεί να παρεμβληθεί μεγάλο ποσοστό ιόντων λιθίου (υψηλή ενεργειακή χωρητικότητα).
 4. Η δομή του οικοδεσπότη-υλικού πρέπει να έχει υψηλό χημικό συντελεστή διάχυσης λιθίου (υψηλή πυκνότητα ισχύος).
 5. Οι δομικές τροποποιήσεις κατά τη διάρκεια της παρεμβολής και απο-παρεμβολής πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες (μεγάλη διάρκεια ζωής).
 6. Τα υλικά πρέπει να είναι χημικώς σταθερά, μη τοξικά και ανέξοδα.
 7. Ο χειρισμός των υλικών πρέπει να είναι εύκολος (ευκολία στη σύνθεση).
 8. Η κάθοδος πρέπει να είναι σταθερή προς τον ηλεκτρολύτη πέρα από το λειτουργικό εύρος τάσης.
 9. Η σύνθεση πρέπει να είναι όχι μόνο απλή, αλλά και αναπαραγώγιμη και πρέπει να επιτρέπει την παραγωγή ενός υλικού με το επιθυμητό μέγεθος μορίων (το τελευταίο χαρακτηριστικό γνώρισμα που είναι ύψιστης σημασίας).
 10. Πρέπει να είναι δυνατό να προετοιμαστεί ένα υλικό, που ενθυλακώνεται (ενθηκεύεται) από ένα άλλο, με σκοπό να το προστατεύσει από τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις με τον ηλεκτρολύτη.

11. Το υλικό πρέπει να μπορεί να επεξεργαστεί εύκολα σε ένα πρακτικό ηλεκτρόδιο. Υπάρχουν πράγματι, μερικά υλικά, που δύσκολα κατεργάζονται ως φύλλα.

Όταν τα υλικά εισαγωγής προτάθηκαν ως καλύτερη λύση για τις επαναφορτιζόμενες μη υδατικές μπαταρίες, το πρώτο προτεινόμενο υλικό ήταν το δισουλφίδιο τιτανίου(TiS_2). Ένας μεγάλος αριθμός υλικών ερευνήθηκε, όπως τα οξειδία χρωμίου και τα οξειδία βαναδίου. Εντούτοις, ο αριθμός διαφορετικών ενώσεων, που είναι κατάλληλες ως οικοδεσπότες -κάθοδοι για τις μπαταρίες λιθίου-ιόντος είναι αρκετά περιορισμένος λόγω των κρίσιμων απαιτήσεων, όπως η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, ο αξιόπιστος ρυθμός ανακύκλωσης (cyclability) και η ασφάλεια. Τα ιόντα λιθίου παρεμβάλλονται στις ενώσεις, με τρόπο αντιστρεπτό και απο-παρεμβάλλονται από αυτές, δίνοντας πάνω από 3V έναντι Li/Li^+ .

Η κάθοδος, λοιπόν, αποτελείται κυρίως, από ένα από τα τρία υλικά:

- Ένα τοποθετημένο σε στρώσεις οξείδιο, όπως το οξείδιο κοβαλτίου λιθίου($LiCoO_2$).
- Ένα υλικό βασισμένο σε πολυανιόν(polyanion), όπως το φωσφορικό άλας σιδήρου λιθίου($LiFePO_4$).
- Ένα spinel, όπως το οξείδιο μαγγάνιου λιθίου($LiMn_2O_4$), αν και τα υλικά όπως TiS_2 (δισουλφίδιο τιτανίου) χρησιμοποιήθηκαν αρχικά.

ΥΛΙΚΟ ΚΑΘΟΔΟΥ	ΜΕΣΗ ΤΑΣΗ	ΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ
$LiCoO_2$	3.9-4.2 V	140 mAh/g	0.518 kWatth/kg
$LiMn_2O_4$	4.0 V	100 mAh/g	0.400 kWatth/kg
$LiFePO_4$	3.3-3.6 V	150-170 mAh/g	0.495 kWatth/kg

Πίνακας 1.4: Ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά υλικών καθόδου.

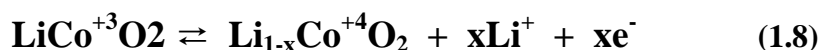
Πρέπει να σημειωθεί, ότι στην παρούσα διπλωματική θα παρουσιαστούν δύο υλικά κατασκευής καθόδου, το οξείδιο κοβαλτίου λιθίου($LiCoO_2$) και το polyanion του φωσφορικού άλατος σιδήρου λιθίου($LiFePO_4$). Το $LiCoO_2$ αποτελεί το πιο διαδεδομένο υλικό καθόδου, μιας μπαταρίας λιθίου-ιόντος και το $LiFePO_4$ έχει

συνδεθεί με τις προσπάθειες εξέλιξης, της προκείμενης μπαταριάς, αποτελώντας ένα σημαντικό υλικό καθόδου, λόγω των ποιοτικών του χαρακτηριστικών. Και τα δύο υλικά θα μελετηθούν κρυσταλλογραφικά. Επίσης, η μπαταρία λιθίου-ιόντος με κάθοδο το LiFePO_4 θα παρατηρηθεί και ηλεκτρονικά (φόρτιση-εκφόρτιση) ως προς τα συμπεράσματα, που θα εξαχθούν από τις μετρήσεις φόρτισης και αποφόρτισης. Τέλος, σε επόμενο κεφάλαιο θα παρουσιαστεί και η διαδικασία παραγωγής ενός θετικού ηλεκτροδίου, αποτελούμενο από το polyanion LiFePO_4 .

Υλικό καθόδου LiCoO_2

Το οξείδιο κοβαλτίου λιθίου (LiCoO_2) είναι μια χημική ένωση, που χρησιμοποιείται συνήθως στα θετικά ηλεκτρόδια των λίθιο-ιοντικών μπαταριών. Η δομή LiCoO_2 είναι γνωστή θεωρητικά και έχει επιβεβαιωθεί με τεχνικές όπως, της διάθλασης ακτίνων-X, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και της διάθλασης σκονών νετρονίων: αποτελείται από τα στρώματα του λιθίου, που βρίσκονται μεταξύ των οκταεδρικών στρωμάτων, που διαμορφώνονται από τα άτομα κοβαλτίου και οξυγόνου. Η εισαγωγή του λιθίου (παρεμβολή) στο υλικό καθόδου(διαδικασία αποφόρτισης), καθώς και η απο-παρεμβολή του από την κάθοδο-οικοδεσπότη (διαδικασία φόρτισης), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.27, περιγράφονται από την παρακάτω αντίδραση (1.8):

—→ φόρτιση

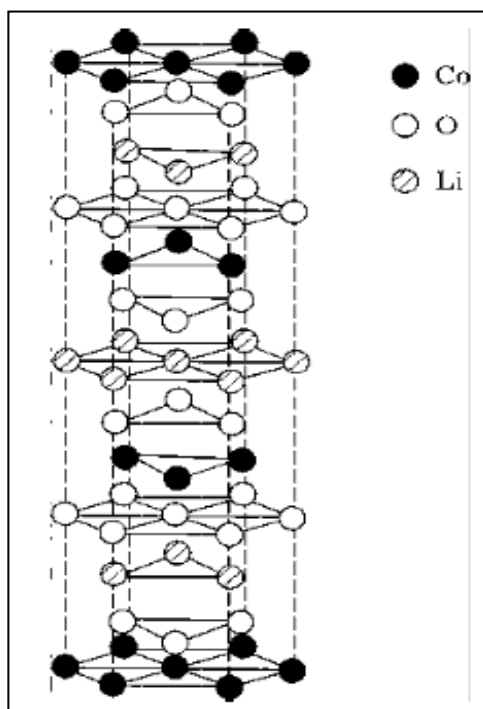


←— αποφόρτιση

Το οξείδιο κοβαλτίου λιθίου είναι τοξικό στην επαφή του με τον άνθρωπο και πρέπει να ληφθούν επαρκείς προφυλάξεις ασφάλειας κατά το χειρισμό του. Οι σκόινες LiCoO_2 προετοιμάζονται χαρακτηριστικά από ένα αντιδρόν μίγμα $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ και Co_3O_4 σε αναλογία mole 1.05:1 στους 900°C για 24h. Ένα υπερβολικό ποσό $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ χρησιμοποιείται για να αντισταθμίσει την απώλεια του λιθίου, κατά τη διάρκεια της υπερθέρμανσης.[29]

Τα στοιχεία λιθίου-ιόντος, που αποτελούνται από τον τύπο LiMeO_2 (όπου Me: ένα τριδίαστατο μεταλλικό στοιχείο μετάπτωσης) και τα υλικά άνθρακα είναι ενδιαφέροντα, λόγω της ικανότητάς τους να παραμένουν ασφαλή, ενώ χρησιμοποιούνται για χιλιάδες κύκλους λειτουργίας, διατηρώντας συνάμα μία υψηλή πυκνότητα ενέργειας. Τα υλικά με τον συγκεκριμένο τύπο, που εξετάζονται

εκτενέστερα για τα θετικά ηλεκτρόδια είναι το LiCoO_2 και το LiNiO_2 . Μεταξύ αυτών, περισσότερη έρευνα έχει διεξαχθεί για το LiCoO_2 λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας και της καλής ανακυκλώσιμης (cycling) εκτέλεσης. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των καθόδων είναι βασισμένες στο υλικό LiCoO_2 . Το LiCoO_2 έχει χρησιμεύσει, ως ένα αρχέτυπο υλικό καθόδων για τις δευτεροβάθμιες μπαταρίες λιθίου, από την στιγμή της ανακάλυψης, δηλαδή ότι το Li μπορεί αντιστρέψιμα να μετακινηθεί από το υλικό-οικοδεσπότη (απο-παρεμβολή) και να επανεισαχθεί στο Li_xCoO_2 (παρεμβολή). Η τοποθετημένη σε στρώσεις μορφή του LiCoO_2 , που διακρίνεται από μια ρομβοεδρική συμμετρία, είναι ιδανικά διαμορφωμένη για να προσαρμόσει τις μεγάλες αλλαγές της περιεκτικότητας σε λίθιο, x . Αυτή, λοιπόν, η κρυσταλλική δομή αποτελείται από τα στενώσ-συσκευασμένα στρώματα οξυγόνου, που συσσωρεύονται σε μια ακολουθία ABCABC με τα ιόντα κοβαλτίου και λιθίου, που κατοικούν στις οκταεδρικές περιοχές των εναλλασσόμενων στρωμάτων μεταξύ των επιπέδων οξυγόνου, (σχήμα 1.27). Δεδομένου, ότι η συγκέντρωση σε λίθιο μεταβάλλεται στο Li_xCoO_2 , τα κενά είτε δημιουργούνται είτε συμπληρώνονται μέσα στα επίπεδα Li. Η διαδρομή της τάσης ανοικτού κυκλώματος (OCV) έναντι της καμπύλης x είναι μονότονη, το οποίο θα μπορούσε να σημαίνει, ότι η διαδικασία παρεμβολής επηρεάζεται από μια μη-στοιχειομετρία στο υπό-πλέγμα λιθίου του Li_xCoO_2 .^[30]



Σχήμα 1.27: Δομή του LiCoO_2 .

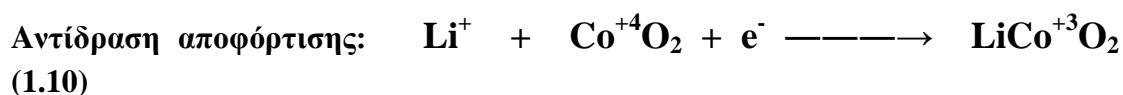
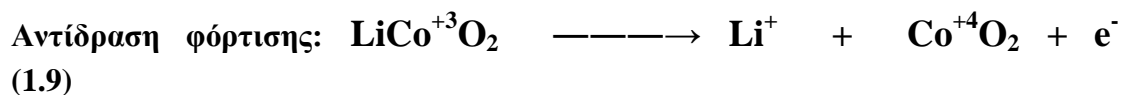
Το Li_xCoO_2 εκθέτει πολλές από τις ουσιαστικές ιδιότητες, που απαιτούνται για ένα αξιόπιστο υλικό καθόδων. Η τάση του Li_xCoO_2 είναι αρκετά υψηλή για να εγγυηθεί μια υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, χωρίς ταυτόχρονα να είναι πάρα πολύ υψηλή, ώστε να προκαλέσει την αποσύνθεση(διάλυση) του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, το Li_xCoO_2 υποβάλλεται σε μικρές δομικές αλλαγές, όταν το λίθιο απο-παρεμβάλεται, δηλαδή παρουσιάζει μια τιμή συγκέντρωσης, περίπου 0.5. Εκτός από τις ευνοϊκές ηλεκτροχημικές ιδιότητές του, το Li_xCoO_2 εκθέτει επίσης τους μετασχηματισμούς φάσης, που είναι χαρακτηριστικοί πολλών ενώσεων παρεμβολής. Ειδικότερα, με διαθλαστικές αναλύσεις ακτίνας- X του Li_xCoO_2 , παρατηρείται μια ακολουθία τριών ευδιάκριτων μεταβάσεων φάσης, καθώς μειώνεται το x από την τιμή 1 έως 0.4. Η πρώτη μετάβαση είναι της πρώτης τάξης, που οδηγεί στις προθύτερες φάσεις για τιμές $0.75 < x < 0.93$, ενώ οι άλλες δύο μεταβάσεις εμφανίζονται ελαφρώς μεταγενέστερα, έχοντας χαμηλότερη τιμή $x = 0.5$ και αποτελούν μεταβάσεις τάξης/αναταραχή(αταξίας) των ιόντων λιθίου. Η μετάβαση φάσης στη φάση τάξης του λιθίου, συνοδεύεται από παραμόρφωση, από την εξαγωνική στη μονοκλινική συμμετρία. Για το LiCoO_2 , που προετοιμάζεται σε υψηλές θερμοκρασίες (800-900 °C), η πρώτη-τάξη μετάβασης περιλαμβάνει μια αύξηση της παραμέτρου c-πλέγματος της μονάδας εξαγωνικού στοιχείου, μια διεύρυνση της απόστασης των ενδιάμεσων φύλλων από 4.7Å σε 4.8Å (~2%) καθώς και μια σημαντική μείωση στις αποστάσεις κοβαλτίου, Co. [31]

Η αύξηση της απόστασης ενδιάμεσων στρωμάτων μπορεί να εξηγηθεί από την αυξανόμενη ηλεκτροστατική απόθεση των παρακείμενων στρωμάτων οξυγόνου. Η μείωση, δε στις αποστάσεις κοβαλτίου(Co) οδηγεί σε μια διασπορά των ηλεκτρονικών ενεργειακών ζωνών, που ορίζονται στις κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονίου, των ατόμων κοβαλτίου. Αυτή η διασπορά αποτελεί μια επικάλυψη των ζωνών σθένους και αγωγής ή αγωγιμότητας, εξηγώντας την παρατηρηθείσα αλλαγή από ημιαγωγική σε μεταλλική αγωγιμότητα κατά τη διάρκεια αυτής της μετάβασης φάσης. [32]

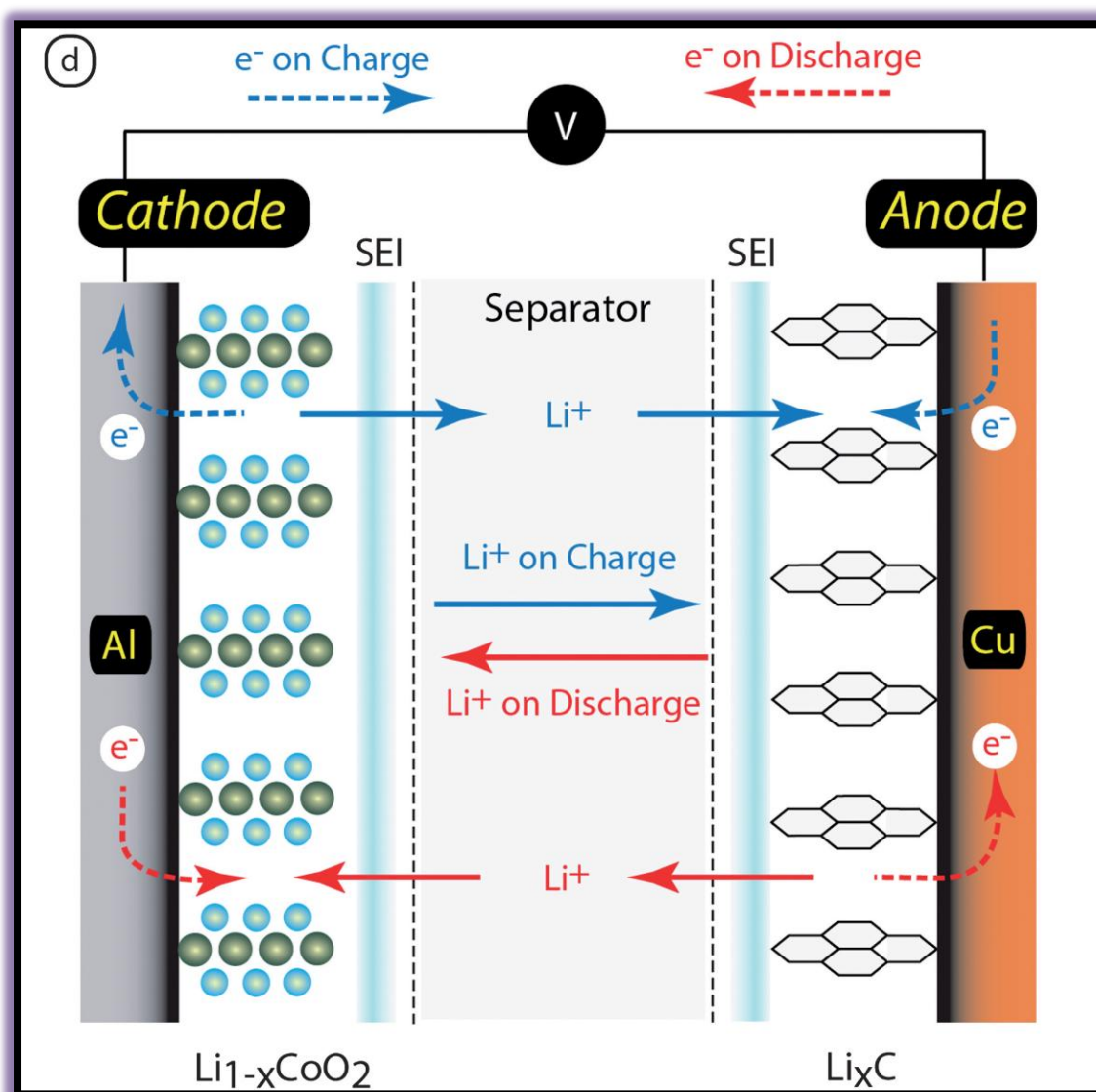
Οι μετρήσεις του συντελεστή διάχυσης λιθίου στο LiCoO_2 έδωσαν τιμές, που κυμαίνονται περίπου από $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ σε $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ στη θερμοκρασία δωματίου, βασισμένη στις διαφορετικές τεχνικές και τις προσεγγίσεις ερμηνείας. Αυτοί οι

συντελεστές διάχυσης είναι ελαφρώς υψηλότεροι από εκείνους, που μετρήθηκαν για το TiS_2 και έδωσαν στοιχεία μιας καλής κινητικότητας των ιόντων λιθίου.

Η θεωρητική χωρητικότητα μιας καθόδου LiCoO_2 είναι 274 mAh/g. Εντούτοις, στην πραγματικότητα, η χωρητικότητα παρουσιάζεται περιορισμένη, περίπου 140 mAh/g και είναι βασισμένη στις αντιδράσεις (1.9) και (1.10):



Σε μια μπαταρία λιθίου-ιόντος, βασισμένη στις παραπάνω αντιδράσεις, τα ιόντα λιθίου μεταφέρονται προς και από την κάθοδο ή την άνοδο, ενώ το μέταλλο μετάπτωσης, κοβάλτιο στο Li_xCoO_2 οξειδώνεται από Co^{3+} σε Co^{4+} κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης και ανάγεται από Co^{4+} σε Co^{3+} , κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης.



Σχήμα 1.28: Απεικόνιση μηχανισμού μπαταρίας Li-ion, που συμπεριλαμβάνει τη μετακίνηση ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων (συνεχής γραμμή) και τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο ολοκληρωμένο ηλεκτρικό κύκλωμα (διακεκομμένη γραμμή) κατά τη φόρτιση(μπλε) και αποφόρτιση(κόκκινη).

Το εύρος τιμών της συγκέντρωσης σε λίθιο κυμαίνεται $0.5 < x < 1$ στο Li_xCoO_2 , με την τάση διακοπής περίπου 4.2 V. Για να επιτύχει περισσότερο από το 50% της θεωρητικής χωρητικότητάς της, κάποια από τις διαδικασίες φόρτισης πρέπει να υπερβεί την τάση των 4.2 V. Αυτό όμως, θα προκαλέσει μια γρήγορη απώλεια χωρητικότητας, με τον αυξανόμενο αριθμό κύκλων. Ανακυκλώνοντας, με τάση μεγαλύτερη των 4.2 V θα οδηγηθούμε σε μια δραματική αύξηση εξασθένησης της χωρητικότητας, το οποίο κατ' επέκταση συνδέεται με δομικές αλλαγές, οι οποίες

περιλαμβάνουν μια μείωση στην μονάδα του όγκου-στοιχείων και μια αύξηση της διάλυσης κοβαλτίου στον ηλεκτρολύτη.

Αν και στην πράξη, όλο το λίθιο μπορεί να μετακινηθεί ηλεκτροχημικά μέσα στο LiCoO_2 , η αντιστρέψιμη ανακύκλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε μια περιορισμένη περιοχή των ενώσεων. Ο λόγος είναι η ιδιαίτερα υψηλή οξειδωτική ισχύς, του σχεδόν απο-λιθιακού Li_xCoO_2 , που προκαλεί την οξειδωμένη αποσύνθεση(διάλυση) του ηλεκτρολύτη κάτω από το σχηματισμό των πολυμερών ταινιών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και διάβρωση του ελλοχεύοντος ηλεκτρικού συλλέκτη.

Μια κάθοδος LiCoO_2 , όπως τα περισσότερα οξείδια, μπορεί να ανεχτεί κάποια ελαστική πίεση πριν από το σπάσιμο. Αυτό το γνώρισμα έχει αποδοθεί κυρίως, στη μηχανική αποτυχία, που συνδέεται με τη μεγάλη επέκταση του πλέγματος, κατά μήκος της κατεύθυνσης του c-άξονα.

Η οξείδωση(διάβρωση) και τα διαλυτικά προβλήματα αποσύνθεσης, που παρουσιάζονται στα υψηλά δυναμικά προκάλεσαν μια εντατική αναζήτηση για σταθερούς ηλεκτρολύτες, όπως και για τους ηλεκτρολύτες ή τις πρόσθετες ουσίες ηλεκτρολυτών, που θα μπορούσαν να διαμορφώσουν τις προστατευτικές, ιοντικά-διαπερατές ταινίες στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Οι διάφορες έρευνες έχουν καταδείξει ένα καλό ρυθμό ανακύκλωσης (cycle-ability) του LiCoO_2 μέχρι την τάση των 4.3 V έναντι Li/Li^+ σε υγρούς οργανικούς, πολυμερείς και στερεούς ηλεκτρολύτες. Η σταθερότητα ανακύκλωσης, λοιπόν ευνόησε την εφαρμογή του LiCoO_2 , ως υλικό θετικών ηλεκτροδίων, στις πρώτες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, μεταφοράς ιόντων λιθίου, με αρνητικά ηλεκτρόδια από άνθρακα.

Επιχειρήθηκε, λοιπόν, τα στοιχεία $\text{LiCoO}_2/$ υγρός ηλεκτρολύτης /Li να ανακυκλωθούν στο εύρος τάσεων 4.1 - 4.5 V. Τα στοιχεία έπειτα εγκαθίσταν σε κάθε τάση για δύο εβδομάδες, ώστε να επιτραπεί στο σύστημα να φθάσει στην ισορροπία. Τα στοιχεία αποσυντέθηκαν και αναλύθηκαν ποσοτικά για την παρουσία κοβαλτίου στην άνοδο μέσω της χρήσης της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Έχει παρατηρηθεί ότι για τις τάσεις 4.1 V και 4.2 V, η διάλυση κοβαλτίου στον υγρό ηλεκτρολύτη (1M LiPF_6 στο ανθρακικό άλας (ec) αιθυλενίου: διμεθυλικό ανθρακικό άλας (DMC) (67:33 vol.%)) είναι πολύ χαμηλή, καθώς συνάμα εξασθενεί η χωρητικότητα. Στη συνέχεια, μια χαρακτηριστική αύξηση αποτυπώνεται στην

απώλεια κοβαλτίου, όταν τα στοιχεία λειτουργούν σε τάση 4.3 V. Περαιτέρω αύξηση σε 4.4 V, οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση απώλειας κοβαλτίου, ενώ σε τάση 4.5 V, το διάγραμμα παρουσιάζει μια απότομη αύξηση του ποσού διάλυσης κοβαλτίου. Η διάλυση του κοβαλτίου, λοιπόν, συσχετίζεται άμεσα με την απώλεια χωρητικότητας, με λειτουργία κελιών πάνω από το παραδοσιακό αντιστρέψιμο όριο τάσης των 4.2 V.^[33]

Υλικό καθόδου LiFePO₄

Η αυξανόμενη ζήτηση - ανάγκη, για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές έχει οδηγήσει στην επιτυχή ανάπτυξη των μπαταριών λιθίου-ιόντος, με την υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Οι τρέχουσες μπαταρίες Li - ion είναι βασισμένες, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, στη χημεία της καθόδου LiCoO₂ και της ανόδου από άνθρακα. Λόγω, όμως της τοξικότητας, του υψηλού κόστους, και των προβλήματων ασφάλειας, τα υλικά καθόδου LiCoO₂ περιορίζονται στις εφαρμογές των “μικρών” μπαταριών λιθίου - ιόντος. Έτσι, τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει εντατική έρευνα για την ανάπτυξη νέων υλικών καθόδου, με συγκριτικά πλεονεκτήματα ως προς τα παραπάνω κριτήρια, χωρίς συνάμα να υστερούν σημαντικά στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες.

Τα υλικά καθόδου, που βασίζονται στο σίδηρο (Fe) παρουσιάζονται ιδανικά για την δημιουργία των μελλοντικών μπαταριών λιθίου - ιόντος, από την άποψη του χαμηλότερου κόστους και της περιβαλλοντικής ευαισθησίας. Ιδιαίτερα, χαρακτηρίζονται από μία αρκετά υψηλή χρηστικότητα, ως υλικά καθόδου για μεγάλου μεγέθους λίθιο-ιοντικές μπαταρίες, όπως στις εφαρμογές του ηλεκτρικού αυτοκινήτου (EVs), των υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων (HEVs) και των γεννητριών. Τοποθετημένο σε στρώσεις, το LiFeO₂ έχει συντεθεί για αντιστρέψιμη εξαγωγή/εισαγωγή λιθίου. Ωστόσο, το Li_xFeO₂ δεν είναι σταθερό και παρουσιάζει μια χαμηλή μέση τάση έναντι Li/Li⁺.

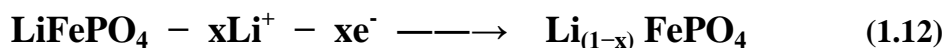
Μια ομάδα, που αποτελείται από λίθιο και σίδηρο περιεχόμενες ενώσεις και τα πολυανιόντα (polyanions) της χημικής κατηγορίας XO₄³⁻ (όπου X = S, P, As, Mo), έχει εξεταστεί πρόσφατα. Τα μεγάλα πολυανιόντα μπορούν να σταθεροποιήσουν τη δομή και να ρυθμίσουν την οξειδοαναγωγική δυνατότητα Fe³⁺/Fe²⁺, σε ένα χρήσιμο επίπεδο. Επιπροσθέτως, το LiFePO₄ παρουσιάζει μια θεωρητική χωρητικότητα 170 mAh/g, αποτελώντας το νέο υλικό καθόδου για τις μπαταρίες λιθίου - ιόντος. Η

αντίδραση (1.11), στην οποία είναι βασισμένη η θεωρητική χωρητικότητα είναι η εξής :



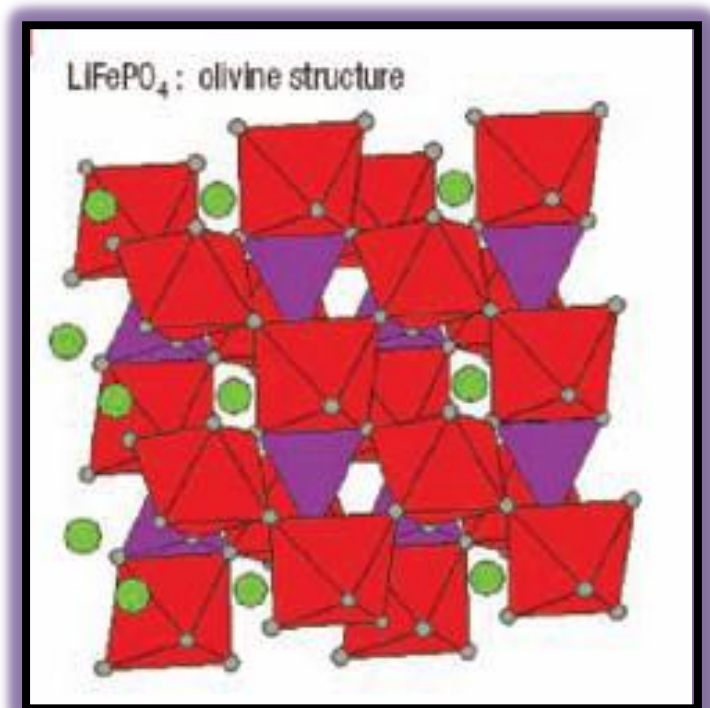
Όπου, σε μια μπαταρία λιθίου-ιόντος, βασισμένη στις παραπάνω αντιδράσεις, τα ιόντα λιθίου μεταφέρονται προς και από την κάθοδο ή την άνοδο, ενώ το μεταλλικό στοιχείο σιδήρου στο LiFePO_4 οξειδώνεται από Fe^{2+} σε Fe^{3+} , κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης και ανάγεται από Fe^{3+} σε Fe^{2+} , κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης.

Η εξαγωγή του λιθίου από το LiFePO_4 , κατά τη διαδικασία της φόρτισης, μας δίνει το FePO_4 και παρατηρείται μια συστολή(συρρίκνωση) των παραμέτρων a και b, αλλά και μια μικρή αύξηση της c- παραμέτρου. Ο όγκος μειώνεται κατα 6.81% ενώ η πυκνότητα αυξάνεται κατα 2.59%. Αν και οι αλλαγές στη δομή του FePO_4 είναι μετατοπισμένες, μη διαχυτικές, μια πρώτης-τάξης μετάβαση μεταξύ LiFePO_4 και FePO_4 αποτρέπει τη συνεχή αντίδραση εισαγωγής^[34] (1.12):

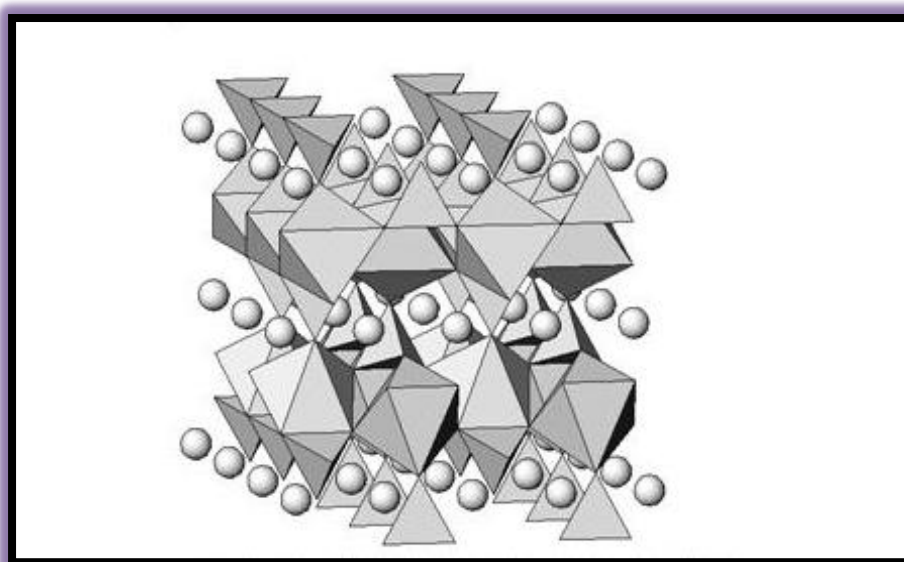


Αυτή, λοιπόν, η διακένωση της καθόδου αντισταθμίζει την ογκομετρική επέκταση της ανόδου άνθρακα, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης. Το LiFePO_4 διαθέτει μια olivine δομή, στην οποία τα άτομα του Li, του Fe και του P, αντίστοιχα, καταλαμβάνουν οκταεδρικές (octahedral) 4a, οκταεδρικές (octahedral) 4c και τις τετραεδρικές (tetrahedral) 4c περιοχές. Επίσης, τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται σε μία ελαφρώς παραμορφωμένη, εξαγωνική, στενά- συσκευασμένη διάταξη. Τα οκτάεδρα FeO_6 μοιράζονται τις κοινές γωνίες στο bc επίπεδο και τα οκτάεδρα LiO_6 διαμορφώνουν μια ακριανή-από κοινού αλυσίδα στην b-κατεύθυνση (σχήμα 1.28). Ο χωρισμός των οκτάεδρων FeO_6 από τα PO_4 πολυανιόντα (polyanions) μειώνει σημαντικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών, οδηγώντας σε ένα φτωχό ποσοστό χωρητικότητας και σε μια χαμηλή χρησιμοποίηση λιθίου στη δομή του οικοδεσπότη-υλικού ^[35] LiFePO_4 . Πολλές προσπάθειες έχουν καταβληθεί, ώστε να υπερνικήθει αυτό το πρόβλημα, συμπεριλαμβανομένου του επιστρώματος

άνθρακα(αγώγιμο στρώματος γύρω από τους κόκκους), των υπερ-σθενών (η ικανότητα ενός ατόμου στοιχείου να συνδυάζεται με άλλα άτομα) κατιόντων νόθευσης και της σύνθεση των μικρών κόκκων.



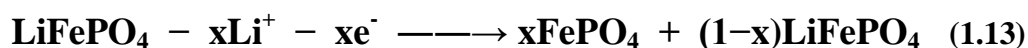
Σχήμα 1.29: Η olivine δομή LiFePO_4 έχει μία εξαγωνική-στενά-συσσωρευμένη παράταξη οξυγόνου, όπου υπάρχουν γωνιακά-μοιρασμένα FeO_6 οκτάεδρα (κόκκινα) και PO_4 τετράεδρα (πορφυρά). Τα ιόντα λιθίου συντονίζονται οκταεδρικά στο οξυγόνο (γκρίζοι κύκλοι) διαμορφώνοντας ακριανές-από κοινού αλυσίδες οκτάεδρων LiO_6 . Αυτή η δομή αποτελεί έναν φτωχό αγωγό ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.30: Όμοια, απεικόνιση olivine δομής LiFePO_4 .

Σε ένα κελί λιθίου – ιόντος (Li^+), η ηλεκτροχημική διαδικασία εξαγωγής του λιθίου από το LiFePO_4 συνοδεύεται από μια άμεση μετάβαση σε FePO_4 , στο οποίο τα Fe^{2+} ιόντα οξειδώνονται σε Fe^{3+} , διατηρώντας άθικτη την olivine FePO_4 δομή. Έτσι, κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της εκφόρτισης του, τα LiFePO_4 ηλεκτρόδια αποτελούνται πραγματικά από δύο χωριστές φάσεις, τη LiFePO_4 και τη FePO_4 , που είναι και οι δύο φτωχοί ηλεκτρικοί αγωγοί, επειδή κάθε μία περιέχει τα κατιόντα Fe, με μόνο μία κατάσταση οξείδωσης (2^+ ή 3^+ , αντίστοιχα). Η εμφάνιση και αύξηση της δεύτερης φάσης συντελείται εις βάρος του LiFePO_4 , καθώς όλο και περισσότερο λίθιο εξάγεται από την κάθοδο, ενώ αντίστοιχα η εμφάνιση και αύξηση της φάσης LiFePO_4 , εις βάρος του FePO_4 , διενεργείται κατά τη διαδικασία εισόδου των ιόντων λιθίου στο θετικό ηλεκτρόδιο. Επομένως, προκειμένου να ληφθούν η αποδεκτή ενέργεια και η ισχύς από τις κυψέλες λιθίου – ιόντος, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν τα μικρά μόρια LiFePO_4 , coated ή εφαπτόμενα ενδόμυχα με τον ηλεκτρικά αγωγίμο άνθρακα.

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός, λοιπόν, μιας καθόδου LFP, βασίζεται σε δύο αντιδράσεις εξαγωγής/εισαγωγής. Επομένως, η εξαγωγή του λιθίου(ιόντων) από το LiFePO_4 , κατά τη διαδικασία φόρτισης της μπαταρίας, αποτυπώνεται από την χημική αντίδραση καθόδου (1.13) :



Και ακολούθως, η εισαγωγή του λιθίου στο FePO_4 , κατα τη διαδικασία αποφόρτισης της μπαταρίας, περιγράφεται από την χημική αντίδραση καθόδου (1.14) :



Οι ηλεκτροχημικές καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης για το LiFePO_4 , έδειξαν ότι περίπου 0.6 άτομα λιθίου ανά μονάδα τύπου, μπορούν να εξαχθούν σε μια κλειστού κυκλώματος, τάση των 3.5 V και η ίδια ποσότητα μπορεί να παρεμβληθεί ανατρεπτικά πίσω στη δομή του καθοδικού υλικού, κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης. Η εξαγωγή και εισαγωγή των ιόντων λιθίου, στη δομή του LiFePO_4 υλικού, δεν είναι μόνο αντιστρέψιμες στην επαναλαμβανόμενη ανακύκλωση αλλά παρουσιάζουν και μια ελαφρώς πραγματική αύξηση της χωρητικότητας, στο πέρας των κύκλων λειτουργίας.[36]

Συμπερασματικά, λοιπόν, μπορούμε να πούμε, ότι το υλικό καθόδου LiFePO_4 χαρακτηρίζει τις νέες μπαταρίες λιθίου – ιόντος, με κάποια από τα χαρακτηριστικά υστέρησής του και κυρίως αυτό της χαμηλής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας, να αποτελούν σημείο μεγάλης ερευνητικής τριβής. Παρακάτω, λοιπόν παραθέτουμε τα πλεονεκτήματα αλλά και τα μειονεκτήματα του, σε σχέση με άλλα “καθοδικά” υλικά :

Πλεονεκτήματα

- ✓ Ασφαλής τεχνολογία, δεν θα πιάσει πυρκαγιά(υπερθέρμανση) ή δεν θα εκραγεί με την υπερφόρτιση, λόγω της υψηλότερης αντίστασης στην θερμική διαφυγή(απαγωγή) από αυτή, που χαρακτηρίζει το LiCoO_2 υλικό καθόδου.
- ✓ Μεγάλη διάρκεια ζωής, ενσωματώνοντας πάνω από 2000 κύκλους λειτουργίας.
- ✓ Χαρακτηρίζεται από μια επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης, παρέχοντας τη μέγιστη διαθέσιμη ισχύς μέχρι να αποφορτιστεί πλήρως η μπαταρία.

- ✓ Μπορούν να αφεθούν σε μια μερικώς αποφορτισμένη κατάσταση για ένα εκτεταμένο διάστημα χωρίς πρόκληση μόνιμης ζημίας.
- ✓ Εξαιρετικά - χαμηλό ποσοστό αυτο-αποφόρτισης.
- ✓ Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακίνδυνα σε υψηλές περιβαλλοντικές θερμοκρασίες, μέχρι 60C(κύκλους ζωής), χωρίς οποιαδήποτε υποβάθμιση στην απόδοση.
- ✓ Δεν περιέχει τοξικά βαριά μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ούτε διαβρωτικά οξέα ή αλκάλια, αποτελώντας τη φιλικότερη προς το περιβάλλον χημεία διαθέσιμων μπαταριών.
- ✓ Χαμηλό κόστος των υλικών σύνθεσης και κυρίως του σιδήρου (Fe) σε σχέση με το κοβάλτιο (Co).

Μειονεκτήματα

- ✗ Η ειδική ενέργεια (ενέργεια/όγκος) μιας νέας μπαταρίας LFP είναι χαμηλότερη, από αυτή μιας νέας μπαταρίας LiCoO₂. Πρέπει να τονιστεί σε αυτό το σημείο, ότι το στοίχημα της εξέλιξης των μπαταριών λιθίου – ιόντος αποτελεί η εύρεση της χρυσής τομής ανάμεσα στη μεγιστοποίηση της ενεργειακής αποθήκευσης και της χρηστικής μείωσης του βάρους και μεγέθους των προκείμενων μπαταριών.
- ✗ Ολοκαίνουργιες LFP μπαταρίες έχουν βρεθεί να αποτυγχάνουν, όταν «ανακυκλώνονται βαθιά» (αποφορτισμένες κάτω από το 33%) από πολύ νωρίς.
- ✗ Η ταχεία φόρτιση θα μικρύνει την διάρκεια ζωής των μπαταριών Li - ion (συμπεριλαμβανομένου των LFP μπαταριών).
- ✗ Πολλές εμπορικές LFP μπαταρίες χαρακτηρίζονται από ένα χαμηλό ρυθμό αποφόρτισης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες Lead-Acid ή LiCoO₂. Δεδομένου, ότι ο ρυθμός αποφόρτισης αποτελεί εκατοστιαίο ποσοστό της χωρητικότητας μπαταριών, το χαρακτηριστικό αυτό μπορεί να υπερνικηθεί με τη χρησιμοποίηση μιας μεγαλύτερης μπαταρίας (περισσότερες Amp-ώρες).

Τα LiFePO_4 υλικά κατασκευάζονται με διάφορες μεθόδους, όπως η μέθοδος αντίδρασης στερεάς κατάστασης, η μέθοδος coprecipitation, η υδροθερμική μέθοδος και η ηλεκτροχημική σύνθεση. Η υδροθερμική σύνθεση είναι μια χρήσιμη μέθοδος, που προετοιμάζει τα μικρομετρικά μόρια και διαθέτει μερικά πλεονεκτήματα, όπως η απλή διαδικασία σύνθεσης και η μικρή κατανάλωση ενέργειας, έναντι της υψηλής θερμοκρασίας και του μακροχρόνιου διαστήματος υπερθέρμανσης, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, η οποία χρησιμοποιείται συνήθως. [37]

Νανοτεχνολογία στην καθοδο LiFePO_4

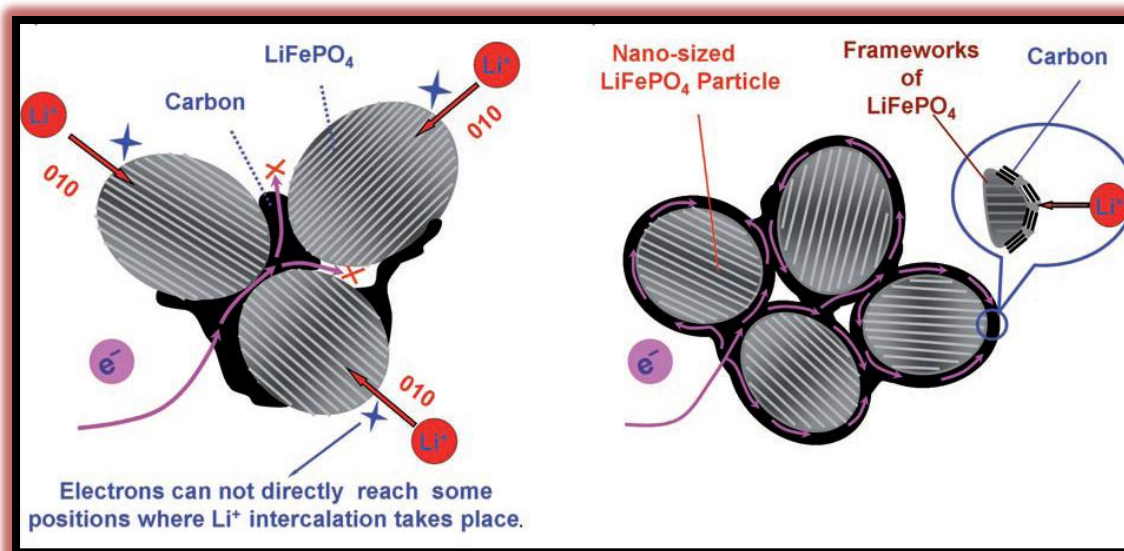
Το LiFePO_4 μπορεί να ενεργήσει ως υλικό καθόδου, λόγω του υψηλού δυναμικού αποφόρτισης, περίπου 3.4 V έναντι Li/Li^+ και της μέτριας θεωρητικής χωρητικότητάς του (170 mAh/g). Το olivine LiFePO_4 παρουσιάζει χαμηλή αγωγιμότητα ($\sigma = 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) και με αυτόν τον τρόπο η ηλεκτροχημική απόδοσή του είναι περιορισμένη.

Προκειμένου να ενισχυθεί και να βελτιστοποιηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητά του LiFePO_4 , βρίσκονται σε εξέλιξη έρευνες αφιερωμένες σε αυτά τα υλικά. Μέχρι σήμερα, δεν υπάρχει κανένας τρόπος, που να έχει δοκιμαστεί στην παραγωγή, υπάρχουν όμως προχωρημένα ερευνητικά συμπεράσματα. Κατά συνέπεια, δύο εναλλακτικές μέθοδοι έχουν αναφερθεί. Η πρώτη αφορά τη μείωση του μεγέθους κόκκων του δείγματος και συνεπώς τη μείωση του μήκους διάχυσης και για τα ηλεκτρόνια και για τα ιόντα και η δεύτερη αναφέρεται στην κατασκευή των nanocomposites του LiFePO_4 με μια αγωγίμη φάση, όπως ο άνθρακας. Εντούτοις, οι προαναφερθέντες εφαρμογές έχουν εστίασει χωριστά στο «νανο-μέγεθος» ή το «επίστρωμα με τον αγωγίμο άνθρακα», χωρίς να υπάρχει μέχρι στιγμής μια από κοινού έρευνα. Επίσης διάφορες, χαμηλής θερμοκρασίας, μέθοδοι (θερμοκρασία σύνθεσης κάτω από 600 °C), όπως χαμηλής θερμοκρασίας κεραμικές διαδρομές ή υδροθερμικές συνθέσεις, έχουν αναπτυχθεί για να περιορίσουν το μέγεθος μορίων του LiFePO_4 , όμως καμία από αυτές τις πρακτικές δεν απέδωσε το επίπεδο αγωγιμότητας, που προσδίδει στο υλικό το επίστρωμα άνθρακα. Βέβαια, ορισμένες χαμηλής θερμοκρασίας διαδρομές δεν είναι ικανές να αποδώσουν την ιδιαίτερη κρυσταλλική δομή olivine, μειώνοντας κατά συνέπεια την ηλεκτροχημική σταθερότητα του LiFePO_4 . Η υψηλή επιφάνεια περιοχής, που προκύπτει από το νανο-μέγεθος των προϊόντων αυξάνει κατα πολύ τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις ηλεκτροδίων/ηλεκτρολύτη, οι οποίες οδηγούν σε μία κατώτερη της αναμενόμενης απόδοση ανακύκλωσης. [38]

Συνήθως, το LiFePO_4 προετοιμάζεται με στερεάς κατάστασης μεθόδους, όπου ένα στοιχειομετρικό μίγμα ένωσης σιδήρου, δισόξινο φωσφορικό αμμώνιο, του $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ και υδροξειδίου λιθίου, θερμαίνεται σε διάφορα στάδια. Ανάλογα με τους συνθετικούς όρους, η ικανότητα του LiFePO_4 μπορεί να φθάσει σε υψηλές τιμές, όπως 115 $\mu\text{Ah/g}$.

Οι νανοκρυσταλλικές σκόρες LiFePO_4 προετοιμάζονται με δύο διαφορετικές μεθόδους. Η πρώτη περιλαμβάνει τη θέρμανση άμορφου νανο-μεγέθους LiFePO_4 , που προετοιμάζεται από το χημικό lithiation του άμορφου FePO_4 , στους 550 $^\circ\text{C}$, για διαφορετικές περιόδους. Η δεύτερη μέθοδος παρασκευάζεται από μια διαδικασία υγρής φάσης. Τα νανο-μόρια (100-150 nm), λοιπόν, που προετοιμάζονται με την πρώτη μέθοδο παρουσιάζουν άριστη χωρητικότητα 160 $\mu\text{Ah/g}$ με μια διαπιστωμένη απώλεια χωρητικότητας, ενώ το ίδιο υλικό προετοιμασμένο από τη δεύτερη μεθοδολογία (5-50 nm) χαρακτηρίζεται από εκτεθειμένη δομική σταθερότητα, χωρίς όμως απώλεια χωρητικότητας, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανακύκλωσης και από χαμηλή ειδική χωρητικότητα (90 $\mu\text{Ah/g}$).^[39]

Επομένως η σύνθεση των ιδιαίτερα κρυσταλλικών νανο-υλικών, που ντύνονται εξ' ολοκλήρου με τον αγωγίμο άνθρακα (ή ένα κοχύλι άνθρακα) θα αποτελούσε μια κατάλληλη σύνθεση των δύο μεθόδων (σχήμα 1.30), δίνοντας πιθανώς λύση ^[40]. Μια τέτοια σύνθεση είναι μια σημαντική πρόκληση, εντούτοις, δεδομένου ότι η ιδιαίτερα κρυσταλλική δομή και το επίστρωμά της με τον αγωγίμο άνθρακα πρέπει να επιτευχθούν σε υψηλή θερμοκρασία, δημιουργούν ένα αναπόφευκτο καθεστώς μεγαλύτερων κρυσταλλικών μεγεθών. Η ιδιαίτερη επιτυχία του πλήρους επιστρώματος άνθρακα, που καλύπτει τα νανο-μόρια LiFePO_4 είναι ότι παραλαμβάνει τα ηλεκτρόνια από όλες τις κατευθύνσεις, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες μεθόδους, ανακουφίζοντας το ηλεκτρόδιο από το φαινόμενο της πόλωσης.



Σχήμα 1.31: ΑΡΙΣΤΕΡΑ - Μονοπάτι μεταφοράς ηλεκτρονίων για τα μόρια LiFePO_4 , που "ντύνονται" μερικώς με άνθρακα. ΔΕΞΙΑ - Σχεδιασμένη ιδανική δομή για τα μόρια LiFePO_4 , με το χαρακτηριστικό νανο-μέγεθος και ένα πλήρες επίστρωμα άνθρακα.

1.5.3.3 Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της ηλεκτροχημικής απόδοσης των λίθιο-ιοντικών κελιών. Οι μπαταρίες λιθίου – ιόντος πρέπει να χρησιμοποιήσουν ένα οργανικό σύστημα ηλεκτρολυτών, λόγω της πολύ ενεργούς φύσης του λιθίου. Το καθεστώς του ηλεκτρολύτη είναι συνήθως διαλυμένα άλατα λιθίου των μη-συντονισμένων ανιόντων (coordination), που διασκορπίζονται σε έναν οργανικό διαλύτη. Οι μη-υγροί ηλεκτρολύτες είναι επίσης υπό ανάπτυξη για τη χρήση τους στη δευτεροβάθμια τεχνολογία μπαταριών λιθίου. Στις πρόσφατες έρευνες, οι πολυμερείς ηλεκτρολύτες, ειδικά οι gel-τύπου πολυμερείς ηλεκτρολύτες, έχουν προσελκύσει την ευρεία προσοχή. Οι πολυμερείς μπαταρίες λιθίου – ιόντος και οι πολυμερείς μπαταρίες λιθίου βρίσκονται ήδη στην παραγωγή.

Τα υγρά συστήματα ηλεκτρολύτη για τις λίθιο-ιοντικές μπαταρίες είναι πολύ περίπλοκα και περιλαμβάνουν το συνδυασμό άλατος λιθίου και οργανικού διαλύτη. Το άλας λιθίου πρέπει να είναι μη τοξικό και θερμικά, χημικά, και ηλεκτροχημικά σταθερό. Οι περαιτέρω απαιτήσεις για τα άλατα λιθίου είναι η αρκετά υψηλή διαλυτότητα ($> 1\text{M}$) στους διπολικούς απρωτονικούς διαλύτες, η ιδιαίτερα υψηλή αγωγιμότητα του διαλύματος ηλεκτρολύτη ($> 5\text{ mS/cm}$) και συμβατότητα με όλα τα υλικά στοιχείων. Τα πιο συνήθη χρησιμοποιημένα άλατα λιθίου είναι τα LiClO_4 ,

LiAsF₆, LiPF₆, LiSO₃CF₃, LiN(SO₂CF)₃, κ.λπ. Υπάρχουν, όμως μερικά προβλήματα, που συνδέονται με αυτά τα άλατα. Παραδείγματος χάριν, τα διαλύματα LiClO₄ είναι θερμικά ασταθή και συνδέονται με κίνδυνο έκρηξης. Από την άλλη το LiPF₆ είναι θερμικά ασταθές στη στερεά κατάσταση.[41]

Οι διαλύτες, που χρησιμοποιούνται, για να διαμορφώσουν τους ηλεκτρολύτες, είναι συνήθως απρωτονικοί οργανικοί διαλύτες (διαλύτες, οι οποίοι δεν μπορούν να προσφέρουν ιόν H⁺). Επομένως, οι δημοφιλέστεροι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες περιλαμβάνουν το PC (ανθρακικό άλας προπυλενίου), DME (1,2-dimethoxyαιθάνιο), EC (ανθρακικό άλας αιθυλενίου), DMC (διμεθυλικό ανθρακικό άλας), DEC (διεθυλικό ανθρακικό άλας), THF (tetrahydrofuran), 2MeTHF (2-methyltetrahydrofuran), κ.λπ.[42]. Όπως, λοιπόν, έχει προθύστερα αναφερθεί, ένα φιλμ παθητικότητας, που διαμορφώνεται στην επιφάνεια της ανόδου άνθρακα είναι κρίσιμο για την επιτυχή λειτουργία των μπαταριών λιθίου - ιόντος. Οι διαλύτες, που είναι σχετικοί με τα συστήματα μπαταριών λιθίου - ιόντος πρέπει να υποβληθούν σε θερμοδυναμικές διαδικασίες για να διαμορφώσουν τα αδιάλυτα, σταθερά άλατα λίθιου (οργανικός ή inorganic), τα οποία θα παθητικοποιήσουν στην επιφάνεια της ανόδου.

Πολλοί τύποι αγώγιμων πολυμερών σωμάτων έχουν αναπτυχθεί στις προηγούμενες δύο δεκαετίες. Η επιστήμη των πολυμερών ηλεκτρολυτών είναι ένας διεπιστημονικός τομέας, που καλύπτεται από τους επιστημονικούς κλάδους της ηλεκτροχημείας, της πολυμερούς επιστήμης, της οργανικής χημείας και της ανόργανης χημείας. Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές των πολυμερών ηλεκτρολυτών αποτελεί ο ρόλος και η ύπαρξη του ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης, στις πολυμερείς μπαταρίες λιθίου ή λιθίου-ιόντος. Το λίθιο-ιόν, που άγει τους πολυμερείς ηλεκτρολύτες πρέπει να ικανοποιεί ορισμένα κριτήρια :

1. Ιοντική αγωγιμότητα: Η αγωγιμότητα ενός υγρού ηλεκτρολύτη κυμαίνεται σε εύρος τιμών $10^{-3} - 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$. Από την άλλη πλευρά, ένας πολυμερής ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει μια αγωγιμότητα μεγαλύτερη από 10^{-3} Scm^{-1} στη θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι οι μπαταρίες μπορούν να φορτιστούν και να εκφορτιστούν σε μια πυκνότητα ρεύματος αρκετών mAcm^{-2} .
2. Χημική, θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα : Οι πολυμερείς ηλεκτρολύτες πρέπει να είναι χημικά σταθεροί και σε επαφή με την άνοδο

(λίθιο ή ανθρακούχα υλικά) και την κάθοδο. Πρέπει επίσης να διακρίνονται από μία ηλεκτροχημική σταθερότητα εύρους 0 - 4.5 V έναντι Li/Li^+ , στο οποίο οι μπαταρίες λειτουργούν. Επιπλέον, ένας πολυμερής ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει καλή θερμική σταθερότητα επειδή οι μπαταρίες λειτουργούν μερικές φορές σε ανυψωμένη θερμοκρασία.

3. Μηχανική δύναμη: Ένας πολυμερής ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι ισχυρή κατασκευή, ενεργώντας ως μια αυτόνομη μεμβράνη.
4. Αριθμός μεταφοράς: Το επιθυμητό στην παράμετρο αυτή είναι, ο αριθμός μεταφοράς ιόντων λιθίου, στον πολυμερή ηλεκτρολύτη, να βρίσκεται όσο το δυνατόν υψηλότερα. Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη στηρίζεται στη μετακίνηση της ιοντικής δαπάνης. Επομένως, ο αριθμός μεταφοράς για έναν πολυμερή ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 0.5.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες πολυμερών ηλεκτρολυτικών συστημάτων: το πρώτο είναι ο καθαρός στερεός πολυμερής ηλεκτρολύτης (SPE) και το δεύτερο αποτελεί το πηγμένο (gelled) σύστημα πολυμερών ηλεκτρολυτών. Το σύστημα SPE έχει συνήθως φτωχή αγωγιμότητα αλλά ισχυρή μηχανική δύναμη, σε αντιδιαστολή με το “πηγμένο” σύστημα πολυμερών ηλεκτρολυτών, το οποίο διακρίνεται από καλή αγωγιμότητα αλλά δεν είναι μηχανικά ισχυρό. Πολυμερή σώματα όπως, τα poly (vinylidene fluoride) (PVdF), poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly (acrylonitrile) (PAN) και διάφορα άλατα λιθίου LiX ($\text{X} = (\text{PF}_6)^{-1}, (\text{ClO}_4)^{-1}, (\text{BF}_4)^{-}$, το $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ κ.λπ., χρησιμοποιούνται συνήθως, για να προετοιμάσουν τον πολυμερή ηλεκτρολύτη. Συμπερασματικά, η γενική κατεύθυνση είναι να χρησιμοποιηθεί ο πολυμερής ηλεκτρολύτης τύπου – πηκτώματος, λόγω της υψηλής λίθιο-ιοντικής αγωγιμότητας και της καλής ευελιξίας.^[43]

1.5.4. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα μπαταρίας Li-ion

Πλεονεκτήματα

- ✓ Οι μπαταρίες λιθίου – ιόντος μπορούν να διαμορφωθούν σε μια ευρεία ποικιλία μορφών και μεγεθών, ώστε να ικανοποιούν την πολυμορφία του διαθέσιμου χώρου των συσκευών, που τροφοδοτούν.
- ✓ Παραμένουν ελαφρύτερες έως πολύ ελαφρύτερες από τις υπόλοιπες ενεργειακά αντίστοιχες δευτεροβάθμιες μπαταρίες. Συγκεκριμένα, ένα βασικό

πλεονέκτημα της χρήσης λιθιο-ιοντικής χημείας αποτελεί η υψηλή τάση ανοικτού κυκλώματος, που μπορεί να επιτευχθεί σε σύγκριση με τις υδατικές μπαταρίες (όπως οξύ μολύβδου, υδρίδιου μετάλλων – νικελίου και νικελίου – καδμίου).

- ✓ Οι μπαταρίες λιθίου – ιόντος δεν πάσχουν από το φαινόμενο της «μνήμης» . διαθέτουν ένα χαμηλό ποσοστό αυτο-αποφόρτισης, περίπου 5-10% το μήνα, έναντι πάνω από 30% το μήνα για τις κοινές μπαταρίες υδριδίου μετάλλου – νικελίου και 10% το μήνα για τις αντίστοιχες νικελίου – καδμίου μπαταρίες.

Μειονεκτήματα

❖ Shelf Life (Διάρκεια Ζωής)

Ένα μειονέκτημα των μπαταριών λιθίου – ιόντος εντοπίζεται στη σχετικά φτωχή ζωή τους (κύκλοι ζωής). Οι αποθέσεις, που διαμορφώνονται μέσα στον ηλεκτρολύτη, εμποδίζουν την μεταφορά ιόντων λιθίου, με κύρια συνέπεια να περιορίζεται η ικανότητα – χωρητικότητα της μπαταρίας. Συνάμα η αύξηση της εσωτερικής αντίστασης έχει επιπτώσεις στην ικανότητα του στοιχείου να μεταφέρει το ρεύμα και κατα συνέπεια το πρόβλημα να εμφανίζεται στις υψηλές τάσεις από ότι στις χαμηλού ρεύματος εφαρμογές.

Επίσης, τα υψηλά επίπεδα φόρτισης και οι ανυψωμένες θερμοκρασίες επιταχύνουν τη μόνιμη απώλεια χωρητικότητας στις μπαταρίες λιθίου – ιόντος. Η θερμότητα, που παράγεται κατά τη διάρκεια ενός κύκλου φόρτισης προκαλείται από την παραδοσιακή άνοδο άνθρακα. Παραδείγματος χάριν στο 100% του επιπέδου φόρτισης μιας τυπικής Li-ion (λάπτοπ) μπαταρίας, η οποία είναι πλήρης συνήθως στους 25⁰ C ή 17⁰ C, θα χάνει αμετάκλητα περίπου 20% της χωρητικότητας της κάθε χρόνο.

❖ Internal Resistance (Εσωτερική Αντίσταση)

Η εσωτερική αντίσταση των μπαταριών λιθίου – ιόντος είναι υψηλή έναντι των άλλων επαναφορτιζόμενων χημειών. Αυξάνεται επιπλέον με την ανακύκλωση και με την χρονολογική ηλικία. Η αυξανόμενη εσωτερική αντίσταση, λοιπόν αναγκάζει την τάση στους ακροδέκτες να κατέλθει του φορτίου (παρεχόμενη ισχύς του κυκλώματος), μειώνοντας το μέγιστο ρεύμα που προέρχεται από αυτούς. Τελικά φθάνουμε σε ένα σημείο, στο οποίο η μπαταρία δεν μπορεί να ενεργοποιήσει τον εξοπλισμό, που εγκαθίσταται για μια πλήρη περίοδο.

1.5.5. Ασφάλεια στις μπαταρίες Li – ion

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μεταφοράς Li – ion, με ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο εισαγωγής θεωρούνται αρκετά ασφαλέστερες από τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, που περιέχουν το μεταλλικό λίθιο. Φυσικά, η οξειδοαναγωγική δυνατότητα των πλούσιων σε λίθιο ενώσεων Li_xC_6 είναι μάλλον κοντά σε αυτό του μεταλλικού λίθιου και η ικανότητα άμεσου αντιδράσεως και των δύο είναι παρόμοια. Το μέγεθος μορίων της Li_xC_6 στα ηλεκτρόδια μπαταριών είναι χαρακτηριστικά, της τάξης των - 10 μm . Η διαθέσιμη επιφάνεια για αντίδραση είναι επομένως μεγάλη. Επιπλέον, οι πρόσφατες έρευνες έχουν παρουσιάσει ότι η ανακύκλωση των ηλεκτροδίων γραφίτη αυξάνει την ειδική περιοχή επιφάνειας Li_xC_6 . Εντούτοις, το ποσοστό αντίδρασης της Li_xC_6 περιορίζεται από τις μάλλον αργές κινητικές μεταφοράς του λιθίου από τον όγκο στην επιφάνεια των μορίων άνθρακα. Ακόμη πιο σημαντικό είναι το γεγονός, ότι το σημείο τήξης του Li_xC_6 είναι ασύγκριτα υψηλότερο από εκείνο του μεταλλικού λιθίου (περίπου 180° C). Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει κίνδυνος μιας επικίνδυνης κατάρρευσης του προστατευτικού SEI στρώματος, το οποίο συμβαίνει κατά τη διάρκεια τυχαίας τήξης του ηλεκτροδίου μεταλλικού λιθίου. Ωστόσο, πρέπει να θεωρηθεί ότι αν και το στοιχειακό λίθιο είναι απών, σημαντικές εξώθερμες αντιδράσεις του ηλεκτρολύτη μπορεί να προκληθούν από την εφαρμογή θερμότητας.

Ένα σημαντικό, σχετικό με την ασφάλεια, ζήτημα των λιθιο-ιοντικών μπαταριών μεταφοράς είναι η διεπαφή μεταξύ του ηλεκτρολύτη και των δύο ηλεκτροδίων. Συμβατικά στοιχεία λιθίου-ίοντος των 4V λειτουργούν πέρα από το θερμοδυναμικό παράθυρο σταθερότητας των οργανικών ηλεκτρολυτών, με κύριο επακόλουθο την εμφάνιση της αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη. Ευτυχώς, τα ηλεκτρολυτικά αναγωγικά προϊόντα διαμορφώνουν μια προστατευτική ταινία στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, η οποία εμποδίζει την περαιτέρω μείωση. Εκτιμώντας ότι το περιστατικό μιας προστατευτικής ταινίας SEI στο αρνητικό ηλεκτρόδιο έχει γίνει αποδεκτό γενικά, μπορεί μόνο θεωρητικώς να αναφερθεί, ότι από την άλλη πλευρά η ηλεκτρολυτική οξείδωση διαμορφώνει μια προστατευτική διεπαφή στο θετικό ηλεκτρόδιο. Το ποσοστό της οξείδωσης ηλεκτρολύτη εξαρτάται εξαιρετικά και από τα δύο είδη ηλεκτροενεργού υλικού και από την λειτουργική κατάσταση της φόρτισης. Τα υλικά των θετικών ηλεκτροδίων μπορούν ακόμη και να διαλυθούν στον ηλεκτρολύτη ως ένα ορισμένο βαθμό. Κατά συνέπεια, η διεπαφή μεταξύ του

ηλεκτρολύτη και του θετικού ηλεκτροδίου παραμένει ένα σοβαρό πρόβλημα, και ιδιαίτερα στο τέλος της διαδικασίας της φόρτισης και στις ανυψωμένες θερμοκρασίες, όταν αυξάνεται το ποσοστό οξείδωσης ηλεκτρολυτών. Διάφορες δοκιμές και εκτιμήσεις προσδιόρισαν τα ακόλουθα ζητήματα, σχετικά με την ασφάλεια των κελιών μεταφοράς λιθίου-ιόντος:

- Πλήρως φορτισμένα, αρκετά απο-λιθιακά υλικά θετικού ηλεκτροδίου είναι ισχυρά οξειδωτικά. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 180°C , μπορεί να επιτελεστεί μια επικίνδυνη θερμική απαγωγή του στοιχείου, λόγω της θερμικής αποσύνθεσης του υλικού του θετικού ηλεκτροδίου, σε συνδυασμό με την ισχυρά εξώθερμη οξείδωση του οργανικού ηλεκτρολύτη.
- Στις ανυψωμένες θερμοκρασίες, η ικανότητα άμεσου αντιδράσεως του αρνητικού ηλεκτροδίου επίσης, αυξάνει.
- Κοινοί ηλεκτρολύτες περιέχουν τα ιδιαίτερα πτητικά και εύφλεκτα τμήματα χαμηλού ιξώδους όπως το διμεθυλικό ανθρακικό άλας.
- Καύσιμα και εν μέρει εύφλεκτα αεριώδη προϊόντα της αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη μπορούν να συσσωρευτούν στο κελί ιονικής-μεταφοράς, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης.

Συμπερασματικά, οι μπαταρίες λιθίου – ιόντος δεν είναι τόσο ανθεκτικές, όσο οι άλλες δημοφιλείς επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και συνάμα, εάν κακομεταχειριστούν μπορεί να καταστούν εξαιρετικά επικίνδυνες. Επίσης, πιθανός είναι ο κίνδυνος έκρηξης τους εφόσον υπερθερμανθούν ή φορτιστούν σε υπερβολικά υψηλή τάση. Επιπρόσθετη ζημιά στην λειτουργία τους αποτελεί η αποφόρτιση κάτω από ορισμένη τάση. Τα ζητήματα ασφάλειας είναι σημαντικότερα για τα μεγαλύτερα κελιά. Επειδή δεν “ανέχονται” την υπερ-φόρτιση και την υπερ-αποφόρτιση, κάθε μεμονωμένο στοιχείο λιθίου – ιόντος σε μια μπαταρία ρυθμίζεται από μια ηλεκτρονική παρακολούθηση και ένα σύστημα ελέγχου που μεταστρέφει επίσης το ρεύμα μακριά, υπό τους όρους κατάχρησης (διακοπή λειτουργίας μπαταρίας σε εκφόρτιση περίπου, κάτω από 3V ή φόρτιση πάνω από 4,2V περίπου). Επιπρόσθετα, απαιτούνται συνήθως και άλλα χαρακτηριστικά γνωρισματα ασφάλειας όπως :

- ❖ Διαχωριστές κλεισίματος (για την πιθανότητα υπερθέρμανσης – overtemperature).
- ❖ Έλεγχος ξεκολλήματος-απόσχισης (για την εσωτερική πίεση).

- ❖ Ύπαρξη διεξόδου (για την ανακούφιση της πίεσης).
- ❖ Παρουσία θερμικού διακόπτη (overcurrent/υπερφόρτιση).

Τελικώς, η επινόηση των παραπάνω χαρακτηριστικών γνωρισμάτων ασφάλειας συνηγορεί στην αύξηση του κόστους των μπαταριών λιθίου-ιόντος έναντι των κελιών υδριδίου μετάλλου-νικελίου, στα οποία απαιτείται μόνο μια συσκευή επανασύνδεσης (η επιστροφή ενός ιονισμένου ατόμου ή μορίου στην ηλεκτρονικά ουδέτερη κατάστασή του) υρογόνου/οξυγόνου και μια συνοδευτική βαλβίδα πίεσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι πολλοί τύποι μπαταριών λιθίου-ιόντος δεν μπορούν να φορτιστούν με ασφάλεια κάτω από τους 0° C.

2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΛΙΘΙΟΥ-ΙΟΝΤΟΣ

2.1. Εισαγωγή

Το 2^ο κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας αποτελεί το πιο κομβικό κομμάτι της αναζήτησης και έρευνας του κόσμου των μπαταριών με τεχνολογία λειτουργίας τη μεταφορά ιόντων λιθίου(Li⁺). Συνθέτει τη μετάβαση από το κομμάτι των πολλών θεωρήσεων, της επιλογής και πιθανής συμπεριφοράς των ανοδικών και καθοδικών υλικών, της επίδρασης των διαφόρων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (επιθυμητών και ανεπιθύμητων) στη ποιότητα και απόδοση της μπαταρίας Li-ion, στο κομμάτι της εφαρμογής, των πειραματισμών, των ρυθμίσεων αστάθμητων παραμέτρων και στην τελική αξιολόγηση της κατασκευής, μέσω των μετρήσεων φόρτισης-αποφόρτισης του επόμενου κεφαλαίου. Η κατασκευή της μπαταρίας στο εργαστηριακό περιβάλλον της σχολής καθιστά το εν λόγω εγχείρημα εκτός από φιλόδοξο και απίθανο. Η δυσκολία οφείλεται στην απουσία των κατάλληλων εργαλείων-μηχανών και συνθηκών, που εγγυώνται την ποιότητα της μπαταρίας στα πλαίσια ενός ενιαίου εργαστηριακού περιβάλλοντος. Αν σε αυτό υπολογίσουμε την πολύπλοκη σύνθεση, το κόστος αγοράς και τη δυσκολία παρασκευής των υλικών κατασκευής, δεδομένης της σχεδόν ελλειπούσης ερευνητικής και βιομηχανικής τεχνογνωσίας στον ελλαδικό χώρο, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι ο κατάλογος των εκκρεμών προβλημάτων συμπληρώνεται. Η λύση προήλθε από την συνεργασία με την εταιρία Sunlight ABEE, στο νέο πλήρως εξοπλισμένο εργαστηριακό χώρο των εγκαταστάσεων της, αποκλειστικά για τις μπαταρίες λιθίου-ιόντος. Στη συνέχεια λοιπόν, θα παρουσιαστούν όλα τα στάδια που ακολουθήθηκαν για την παραγωγή του κελιού με υλικό ανόδου άνθρακα(C), υλικό καθόδου το LiFePO₄ με ποσοστό άνθρακα και ηλεκτρολύτη το άλας LiPF₆ σε υδατικό διάλυμα οργανικού διαλύτη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η απουσία φωτογραφιών, πλην δύο φύλλων ηλεκτροδίων, από τον εργαστηριακό χώρο, τα μηχανήματα και τη διεργασία παραγωγής οφείλεται στην πολιτική της εταιρίας και έγινε απολύτως σεβαστή. Τέλος, η περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής της μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion), αποτελούμενη από 8 ή

16 στοιχεία, θα ολοκληρωθεί με την παρατήρηση της μικρογραφικής δομής και σύνθεσης των ηλεκτροδίων του στοιχείου.

2.2. Διαδικασία παραγωγής μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion)

Στην παράγραφο αυτή θα αναφερθεί περιγραφικά η κατασκευή της συσκευής της μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion) και των στοιχείων (8 ή 16), που την αποτελούν. Επίσης θα γίνει αναφορά στις διεργασίες και τα υλικά, που χρησιμοποιήθηκαν πάντα βέβαια στα πλαίσια και τις παραγωγικές διαδικασίες της εταιρίας. Η προκείμενη διαδικασία αποτελείται από επτά(7) στάδια. Η πρώτη ύλη, οι πάστες του ανοδικού και καθοδικού υλικού και ο διαχωριστής(separator) στοιχείου δεν παρασκευάζονται στην εταιρία.

Πρώτη ύλη

Η πρώτη ύλη είναι κουλούρες φύλλων αλουμινίου(Al), πάχους 20μm και χαλκού(Cu), πάχους 10μm στις οποίες έχει εναποτεθεί λεπτό στρώμα(thin film) άνθρακα(C) με πάχος 1μm. Οι μέθοδοι, που χρησιμοποιούνται για την απόθεση άνθρακα είναι είτε η εμβάπτιση των φύλλων του αλουμινίου και του χαλκού σε υγρό άνθρακα, είτε η φυσική/χημική απόθεση ατμών πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες των δύο υλικών. Ειδικότερα η εναπόθεση φυσικών ατμών^[44] πραγματοποιείται με την θέρμανση του άνθρακα σε συνθήκες κενού και κατά συνέπεια τη εξάχνωση και διασπορά του στο χώρο, επομένως και στις επιφάνειες των υλικών προς εναπόθεση. Ο λόγος για τον οποίο εναποτίθεται το λεπτό στρώμα άνθρακα είναι η δημιουργία στις μεταλλικές επιφάνειες των φύλλων ενός φιλμ συνοχής που θα συγκρατεί τις πάστες του ανοδικού και καθοδικού υλικού, ώστε να μην γλιστρούν πάνω στα φύλλα. Από τα εν λόγω υλικά τα φύλλα χαλκού(Cu) προορίζονται για υλικά-συλλέκτες ρεύματος(current collectors) των ανόδων των στοιχείων και τα φύλλα αλουμινίου αποτελούν τα υλικά-συλλέκτες ρεύματος στις καθόδους των στοιχείων της μπαταρίας λιθίου-ιόντος. Αυτή η επιλογή οφείλεται στη σειρά αναγωγικής ισχύος και δραστηριότητας, που κατατάσσει τα μέταλλα σε αναγωγικά και οξειδωτικά. Είναι γνωστό, ότι το αλουμίνιο(Al) παρουσιάζεται ισχυρά αναγωγικό, δηλαδή προκαλεί αναγωγή ταυτιζόμενο με την λειτουργία της καθόδου του στοιχείου, ενώ ο χαλκός(Cu) είναι αρκετά οξειδωτικό μέταλλο, δηλαδή προκαλεί οξείδωση

ταυτιζόμενος με τη χημεία της ανόδου. Σε αντίθετη περίπτωση θα υπήρχε ηλεκτροχημική "ανωμαλία" με συνέπεια την διάλυση του χαλκού στην κάθοδο. Τέλος η διαφορά στο πάχος των φύλλων των δύο μετάλλων οφείλεται στην επιθυμία για ελαφριά ηλεκτροδία, δεδομένης της βαριάς φύσης του μεταλλικού χαλκού.

1^ο στάδιο παραγωγής

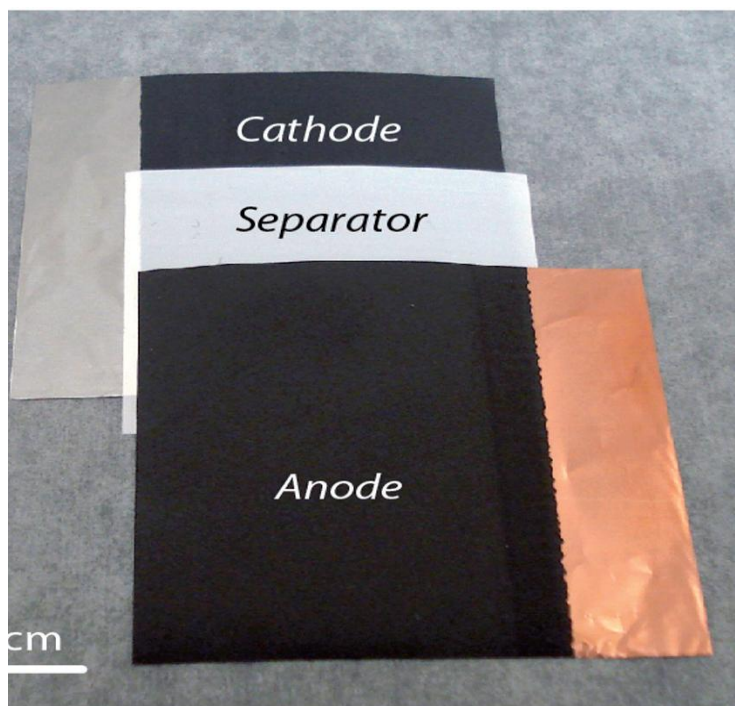
Στο στάδιο αυτό τα μεταλλικά υλικά ανόδου και καθόδου επιστρωμένα από λεπτό στρώμα άνθρακα πάχους 1μm, όπως παρατηρείται στην περιγραφή της πρώτης ύλης, θα αποκτήσουν την τελική αγώγιμη μορφή τους με τις περίφημες ιδιότητες, που διακρίνουν το ανοδικό και καθοδικό υλικό της μπαταρίας λιθίου-ιόντος. Ειδικότερα στην άνοδο χαλκού(Cu) θα εναποτεθεί παχύ στρώμα άνθρακα(γραφίτης), που βρίσκεται σε μορφή πάστας με επιθυμητό πάχος από 10-100μm. Στην άλλη πλευρά, η κάθοδος αλουμινίου(Al) θα επιστρωθεί με παχιά στρωμάτωση του άλατος LiFePO₄ νοθευμένο με 6-10% άνθρακα(C), το οποίο βρίσκεται σε μορφή πάστας με πάχος εναπόθεσης από 10-100μm. Η μέθοδος, που θα χρησιμοποιηθεί για την διαμόρφωση των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου είναι η τεχνική Υβριδικών Μικροκυκλωμάτων^[45], η οποία βασίζεται στη χρήση τεχνικής μεταξοτυπίας ή εκτύπωσης. Στη διαδικασία εκτύπωσης σε πλέγμα, στην οποία είναι βασισμένη η τεχνολογία της παχιάς στρωμάτωσης, το σημαντικότερο ρόλο παίζει το πλέγμα, γιατί αποτελεί τη μεμβράνη στην οποία στηρίζεται ο καθορισμός του προτύπου. Επίσης, είναι ο πιο κρίσιμος παράγοντας ρύθμισης του πάχους της εναποτιθέμενης πάστας στην επιφάνεια του υποστρώματος. Δεδομένης της δυσκολίας των παστών να ρέουν, υπό κανονικές συνθήκες, διαμέσου των βρόχων της μεμβράνης, πρέπει να εφαρμοστεί πίεση που να τις ωθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η πίεση ασκείται σε όλο τον όγκο της πάστας από μια διερχόμενη και επικλινή σπάτουλα κατά μήκος της επιφάνειας των μεταλλικών υποστρωμάτων με το λεπτό στρώμα άνθρακα. Ακόμα η πίεση πρέπει να είναι αρκετά υψηλή με σκοπό το πλήρες γέμισμα των βρόχων πριν η ακμή της σπάτουλας περάσει από πάνω τους, αλλά θα πρέπει συνάμα να υπάρχουν ανώτατα όρια για να μην προκληθεί ροή της πάστας από το πίσω μέρος της σπάτουλας ή να πλημμυρίσει η πάστα μεταξύ του πλέγματος και του υποστρώματος. Επομένως, η ένταση της πίεσης εξαρτάται από τη γωνία κλίσης της σπάτουλας, την ταχύτητα με την οποία διασχίζει η σπάτουλα το πλέγμα και την ποσότητα και ρευστότητα της πάστας. Τέλος, η μηχανή εκτύπωσης αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Το μέρος που τοποθετείται το πλέγμα
- Το μέρος που κρατά το υπόστρωμα
- Το μέρος της σπάτουλας και του μηχανισμού ρύθμισης της
- Ένα μέσο κίνησης του υποστρώματος ή του πλέγματος από τη θέση φόρτωσης του υποστρώματος στη θέση εκτύπωσης
- Ένα μηχανισμό για την ακριβή σταθεροποίηση των σχετικών θέσεων του πλέγματος και του υποστρώματος

2^ο στάδιο παραγωγής

Οι κουλούρες των διαμορφωμένων ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου υποβάλλονται στη διαδικασία ξήρανσης και ψησίματος σε κατάλληλο φούρνο. Σκοπός του σταδίου ξήρανσης αποτελεί η απομάκρυνση των πτητικών οργανικών διαλυμάτων ώστε να γίνει δυνατή η προσκόλληση του επιστρώματος καθώς και η αφύγρανσή του με επιτυχία ποσοστού υγρασίας λιγότερο από 1ppm¹. Επομένως, αποτελεί μια απλή διαδικασία που πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία, περίπου στους 90 βαθμούς Κελσίου(°C). Ο λόγος της χαμηλής διαβάθμισης της θερμοκρασίας είναι η αποφυγή του επηρεασμού των συνθηκών λειτουργίας του επιστρώματος, ώστε να μην προκληθεί εξάτμιση των οργανικών διαλυμάτων και κατ' επέκταση διάλυση των τυπωμένων προτύπων στις μεταλλικές επιφάνειες του αλουμινίου και του χαλκού.

¹ Ο συμβολισμός αυτός χρησιμοποιείται στην επιστήμη και στην τεχνολογία για να υποδηλώσει περιεκτικότητες και αναλογίες της τάξης κυρίως του εκατομμυριοστού (ppm).



Εικόνα 2.1: Απεικόνιση των διαμορφωμένων ηλεκτροδίων ανόδου(χαλκός-Cu) και καθόδου(αλουμίνιο-Al) μετά τη διαδικασία ξήρανσης καθώς και του πολυμερούς διαχωριστή(separator).

3^ο στάδιο παραγωγής

Οι κουλούρες των διαμορφωμένων φύλλων ανόδου και καθόδου εισέρχονται, από το στάδιο και μέχρι την τελική συναρμολόγηση της μπαταρίας, σε **θάλαμο με 0% υγρασία**. Τα ηλεκτρόδια έχουν τη μορφή, που παρατηρούμε στην *εικόνα 2.1*, δηλαδή ένα τμήμα των ηλεκτροδίων δεν έχει επιστρωθεί, διατηρώντας τη μεταλλική επιφάνεια του χαλκού για την άνοδο (πλάτους 2cm) και του αλουμινίου για την κάθοδο (πλάτους 2cm). Με την βοήθεια μιας πρέσας κοπής, η οποία αποτελεί ιδιοκατασκευή της εν λόγω εταιρίας, διαμορφώνονται οι κατάλληλες διαστάσεις και τα χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων των στοιχείων. Όσον αφορά τις διαστάσεις των επιστρωμένων μερών των τελικών ηλεκτροδίων, αυτές είναι για την άνοδο(μήκος:14,3cm, πλάτος:12,6cm) και για την κάθοδο(μήκος:14cm, πλάτος:12,3cm). Η πρέσα αποτελείται από ένα καλούπι, το οποίο διαμορφώνει το μη επιστρωμένο μεταλλικό τμήμα των ηλεκτροδίων, δημιουργώντας χαρακτηριστικά "αυτάκια" στο πάνω μέρος τους και ταυτόχρονα ανοίγοντας τρεις τρύπες σε αυτά (*εικόνα 2.2*). Η ουσία της κατασκευής αυτής βρίσκεται στο γεγονός, ότι τα αυτάκια των ηλεκτροδίων θα ενώσουν τις ανόδους και τις καθόδους των 8 ή 16 στοιχείων με

τους τελικούς ακροδέκτες(current collectors) της μπαταρίας, όπως θα δούμε παρακάτω.

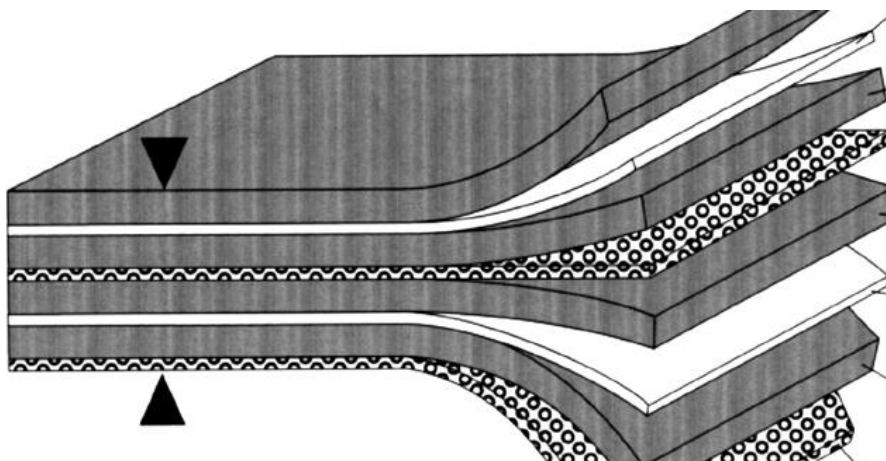


Εικόνα 2.2: Απεικόνιση της τελικής διαμόρφωσης των ηλεκτροδίων με τα χαρακτηριστικά "αυτάκια".

4^ο στάδιο παραγωγής

Τα ηλεκτρόδια είναι έτοιμα προς χρήση, οπότε στο στάδιο αυτό και πάντα μέσα στο θάλαμο χωρίς υγρασία θα πραγματοποιηθεί η συναρμολόγηση των επιμέρους

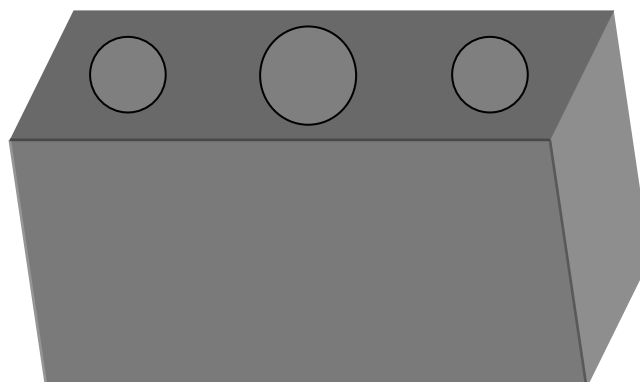
στοιχείων της μπαταρίας λιθίου-ιόντος. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει το τύλιγμα της ανόδου και της καθόδου κάθε στοιχείου με το διαχωριστή(separator), τον οποίο παρατηρούμε στην εικόνα 2.1, κατά τρόπο που να περνάει ενδιάμεσα από τα δύο ηλεκτρόδια και στη συνέχεια να περικλείεται γύρω τους (σχήμα 2.1). Ο διαχωριστής(separator) είναι πολυμερές και ειδικότερα ένα μικροπορώδες φύλλο πλαστικού πολυπροπυλενίου/πολυαιθυλενίου(polypropylene/polyethylene), που επιτρέπει την ιοντική διάχυση του λιθίου, μονώνοντας ηλεκτρικά τα ηλεκτρόδια του στοιχείου. Το δεύτερο βήμα είναι το πακετάρισμα των δύο πλευρών του στοιχείου με δύο πλαστικά περιβλήματα, ένα για κάθε πλευρά, ώστε να αποφεύγεται η επαφή του κάθε στοιχείου με το διπλανό του και των ακριανών στοιχείων με τα τοιχώματα του μεταλλικού κουτιού που θα στεγάσει την μπαταρία. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα χαρακτηριστικά "αυτάκια" των ηλεκτροδίων δεν συμμετέχουν ούτε στο τύλιγμα με το διαχωριστή, ούτε στο τελικό πακετάρισμα του στοιχείου. Επομένως, το τρίτο βήμα περιγράφει τη σύνδεση των ανόδων, των στοιχείων της μπαταρίας, με τον ένα ακροδέκτη της μπαταρίας και των καθόδων με τον άλλο. Τα σημεία αναφοράς των ηλεκτροδίων είναι τα χαρακτηριστικά "αυτάκια" τους, ο χαλκός για τις ανόδους και το αλουμίνιο για τις καθόδους, που συνδέονται μεταξύ τους με μεταλλική σύνδεση και στη συνέχεια με τους ακροδέκτες της μπαταρίας. Οι συνδέσεις επιτυγχάνονται με τη διαδικασία συγκόλλησης με laser. Το υλικό κατασκευής των ακροδεκτών(current collectors) της μπαταρίας είναι χαλκός(Cu), λόγω της πολύ καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του.



Σχήμα 2.1: Διάταξη στοιχείου λιθίου-ιόντος.

5^ο στάδιο παραγωγής

Στο στάδιο αυτό θα κατασκευαστεί το κουτί μέσα στο οποίο θα τοποθετηθούν τα 8 ή 16 στοιχεία, τα οποία συναθροισμένα αποτελούν την μπαταρία λιθίου-ιόντος. Με γνώμονα την εξοικονόμηση βάρους το υλικό κατασκευής του κουτιού είναι το αλουμίνιο. Κύρια αποστολή του είναι η προστασία των υλικών των στοιχείων και κατ' επέκταση η προστασία της βιωσιμότητας της μπαταρίας από την ανεπιθύμητη δράση με προϊόντα της ατμόσφαιρας. Επομένως, προκειμένου το αλουμίνιο να προστατευτεί από τις συνθήκες διάβρωσης, τόσο από την επαφή με την ατμόσφαιρα όσο από τα προϊόντα ανεπιθύμητων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων μέσα στην μπαταρία, υπόκειται σε βαφή. Με την **ηλεκτροστατική βαφή**, προστίθεται και επικαλύπτεται η επιφάνεια του αλουμινίου με ένα στρώμα πολυεστερικής βαφής. Η κατάλληλη προεργασία της επιφάνειας, η σύσταση της πολυεστερικής βαφής και οι συνθήκες εφαρμογής, εξασφαλίζουν την προστασία της επιφάνειας του αλουμινίου από την διάβρωση και προσφέρει την επιλογή του επιθυμητού χρώματος της κατασκευής. Επιπλέον, το προστατευτικό κουτί στο πάνω μέρος του διαθέτει τρεις τρύπες, δύο για τους χάλκινους ακροδέκτες και έναν στη μέση για την συμπλήρωση του ηλεκτρολύτη, όπως απεικονίζεται στο *σχήμα 2.2*.



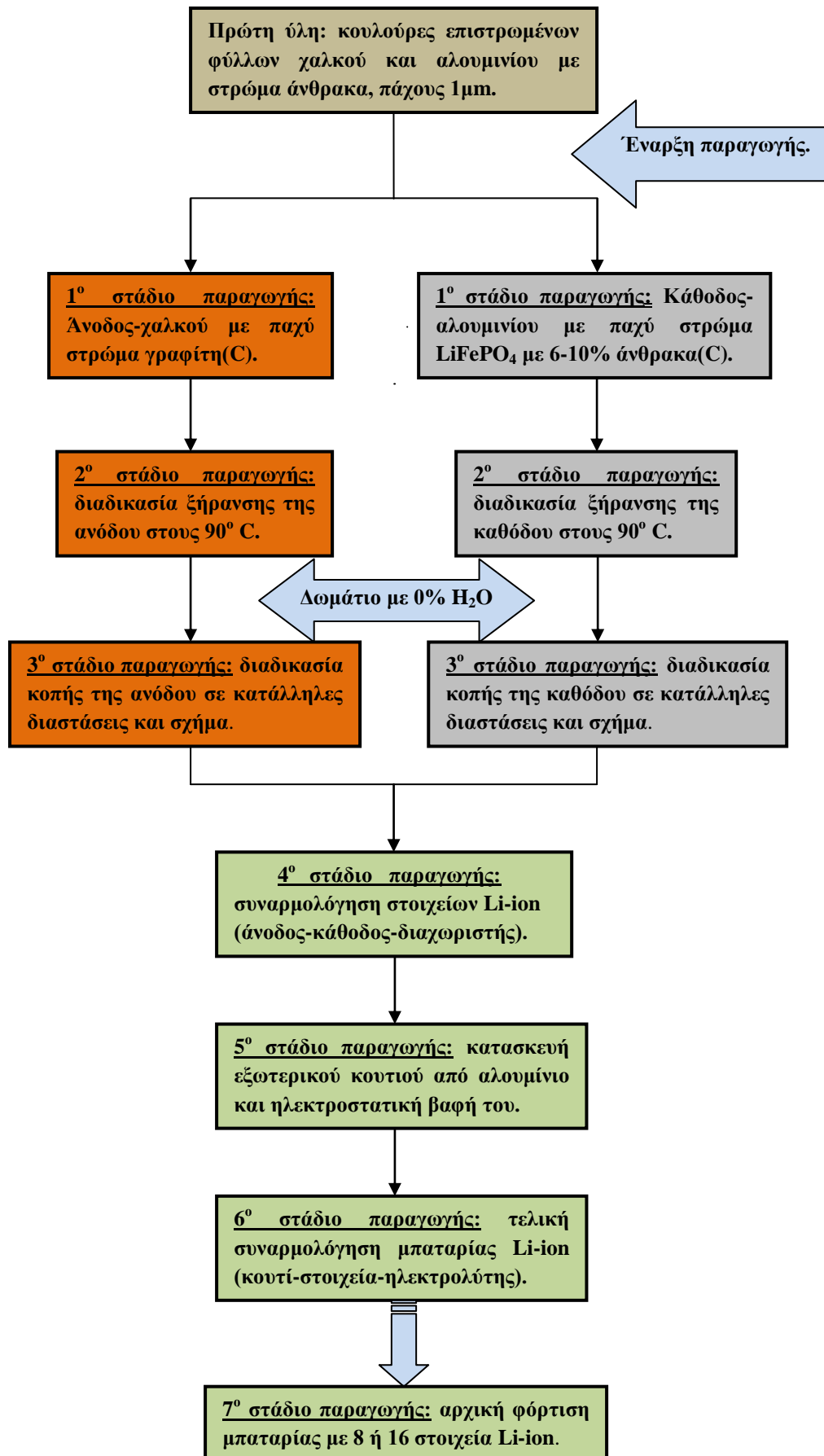
Σχήμα 2.2: προστατευτικό κουτί μπαταρίας Li-ion.

6^ο στάδιο παραγωγής

Αποτελεί το προτελευταίο μέρος της διαδικασίας παραγωγής της μπαταρίας λιθίου-ιόντος των 8 ή 16 στοιχείων και περιλαμβάνει την τελική συναρμολόγησή της. Επομένως, λαμβάνουν χώρα πρώτα η τοποθέτηση των επιμέρους στοιχείων λιθίου-ιόντος μέσα στο προστατευτικό κουτί και δεύτερον την συμπλήρωση του με τον αγωγίμο ηλεκτρολύτη του άλατος LiPF_6 σε οργανικό διαλύτη.

7^ο στάδιο παραγωγής

Το τελευταίο στάδιο της εργαστηριακής εργασίας αποτελεί η διαδικασία φόρτισης της μπαταρίας με σκοπό να ετοιμαστεί για χρήση.



2.3. Χαρακτηρισμός ανοδικών και καθοδικών υλικών

Σε αυτό το κομμάτι θα παρατηρηθεί η σύνθεση και η δομή των υλικών ανόδου και καθόδου των στοιχείων λιθίου-ιόντος της κατασκευασθείσας μπαταρίας. Αποτελεί χρήσιμο στάδιο, με σκοπό να διακριθούν τυχόν ατέλειες και αστοχίες δομής μεταξύ των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και να επιβεβαιωθεί η αποτελεσματικότητα των μεθόδων κατασκευής των ηλεκτροδίων, που επιλέχτηκαν. Επίσης, να διακριθεί η επιθυμητή χημική σύνθεση των παστών τόσο του ανοδικού υλικού γραφίτη(C), όσο του καθοδικού υλικού άλατος LiFePO_4 με 6-10% άνθρακα και να ελεγχθούν πιθανές ανεπιθύμητες προσμίξεις. Τα ηλεκτρόδια παρατηρούνται μετά τη διαδικασία ψησίματος τους, χωρίς να έχουν έρθει σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη και να έχουν υποβληθεί σε φόρτιση του πρώτου κύκλου. Θα ήταν πολύ ενδιαφέρον να μπορούσε να παρατηρηθεί η συμπεριφορά της δομής των υλικών των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης-αποφόρτισης, δηλαδή η διαταραχή των ενεργών υλικών της καθόδου και της ανόδου στη συνεχή παρεμβολή-αποπαρεμβολή των ιόντων λιθίου, η μείωση των χαρακτηριστικών κορυφών των ενεργών υλικών καθόδου στα διαγράμματα διάθλασης ακτίνων-X στη διάρκεια των κύκλων, η επίδραση του ηλεκτρολύτη στη χημική σύσταση και τη δομή του στρώματος των ηλεκτροδίων που έρχεται σε επαφή, σε σύγκριση με το στρώμα, που έρχεται σε επαφή με τους μεταλλικούς συλλέκτες-current collectors(άνοδος χαλκού-Cu, κάθοδος αλουμινίου) με την βοήθεια της τεχνικής παρατήρησης ακτίνων- X με τη μέθοδο της διασποράς ενέργειας(EDS), κ.α.

Οι τεχνικές, που χρησιμοποιήθηκαν για την παρατήρηση και τον χαρακτηρισμό των ηλεκτροδίων των στοιχείων λιθίου-ιόντος είναι η περίθλαση ακτίνων-X και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Τέλος, εκτός από την μπαταρία που κατασκευάστηκε, υποβλήθηκε στη διαδικασία παρατήρησης μπαταρία λιθίου-ιόντος της nokia με διαφορετικά υλικά κατασκευής ανόδου και καθόδου, υποβαλλόμενη τουλάχιστον σε αρχική φόρτιση με σκοπό τον χαρακτηρισμό της χημικής σύστασης και της δομής των ενεργών υλικών των ηλεκτροδίων της καθώς έρχονται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη.

Περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Αποτελεί μια διαδικασία εκπομπής ακτίνων-X_[46] κάτω από ορισμένες συνθήκες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας. Στην περίπτωση των κρυσταλλικών στερεών η διαπλεγματική απόσταση d είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος (λ) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας-X. Η πειραματική διάταξη XRD αποτελείται από την πηγή ακτίνων-X συγκεκριμένου μήκους κύματος, τον ανιχνευτή ακτίνων-X και το γωνιόμετρο. Επομένως, η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας καταγράφεται σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ και μπορούν να υπολογιστούν οι διαπλεγματικές αποστάσεις d για τα διάφορα επίπεδα με την βοήθεια της εξίσωσης Bragg(2.1):

$$n\lambda = 2 d \eta\mu\theta \quad (2.1)$$

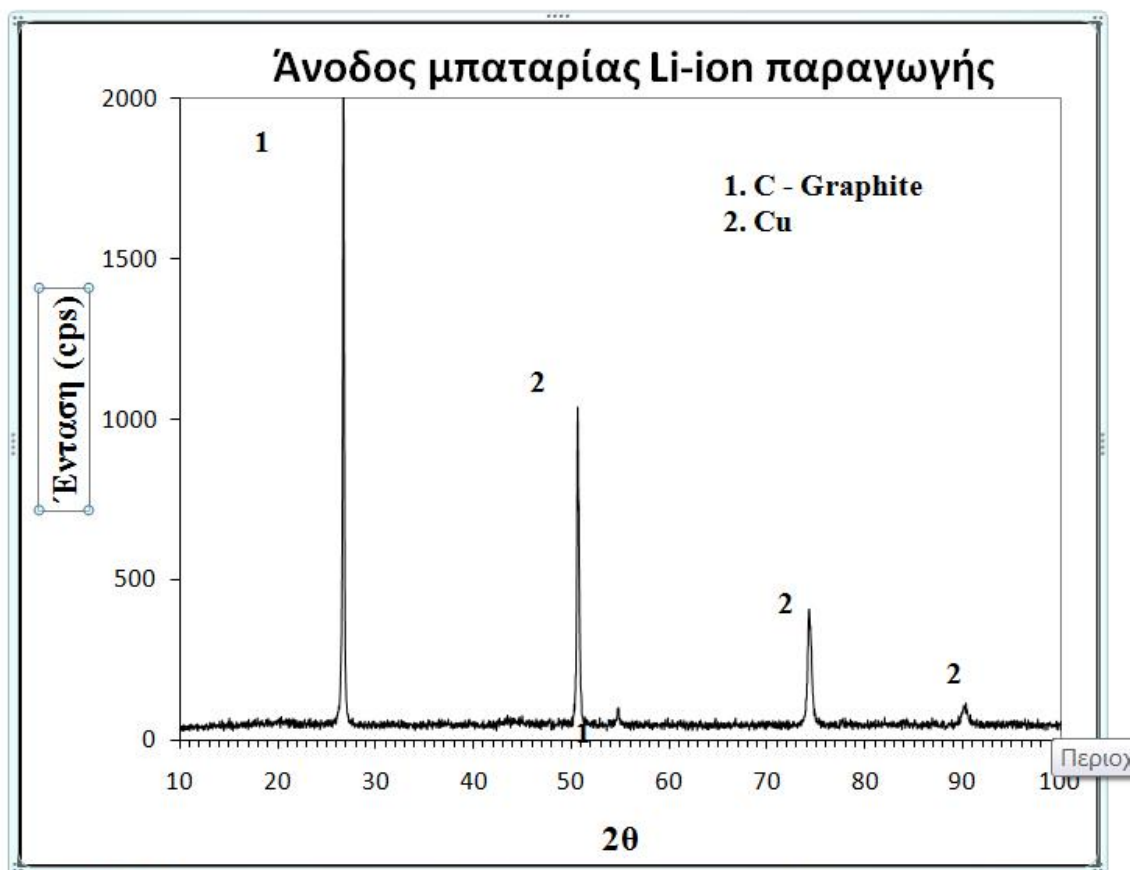
όπου n : η τάξη της περίθλασης, όπου στις πιο πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται πρώτη τάξης περίθλαση($n=1$).

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X αποτελεί τη βασικότερη τεχνική ανάλυσης της κρυσταλλογραφικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών, όπως μεταλλικών, κεραμικών, πολυμερών και ταχέως στερεοποιημένων μετάλλων.

Στη συνέχεια θα παρατηρηθούν τα διαγράμματα διάθλασης ακτίνων-X, τόσο των υλικών ανόδου(γραφίτης) και καθόδου(LiFePO₄) των στοιχείων λιθίου-ιόντος, που κατασκευάστηκαν, όσο των ηλεκτροδίων της μπαταρίας λιθίου-ιόντος, της nokia.

Άνοδος μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion) παραγωγής

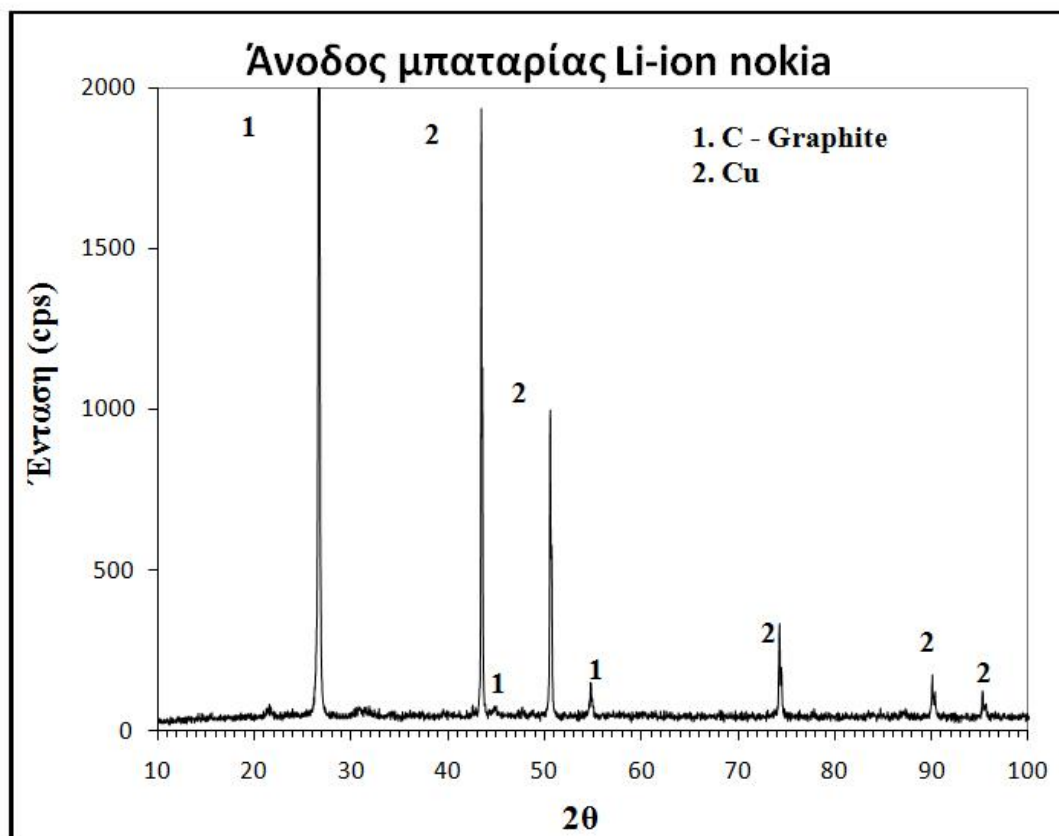
Σύμφωνα με το ακτινοδιάγραμμα (σχήμα 2.3) περιθλασιμετρίας ακτίνων-X και ειδικότερα την αλληλουχία και την ένταση των κορυφών διακρίνεται ξεκάθαρα και ταυτοποιείται η ανάπτυξη γραφίτικου επιστρώματος σε μεταλλικό φύλλο χαλκού(Cu). Η πάστα γραφίτη παρουσιάζει κυρίαρχο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό ανάπτυξης (επίπεδο:002) ενώ το υπόστρωμα χαλκού χαρακτηρίζεται από προτιμητέους προσανατολισμούς ανάπτυξης (επιπέδου:200, επιπέδου:220), όπως προκύπτει από την ένταση των κορυφών του ακόλουθου διαγράμματος.



Σχήμα 2.3 : Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για την άνοδο μπαταρίας Li-ion παραγωγής.

Άνοδος μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion)-nokia

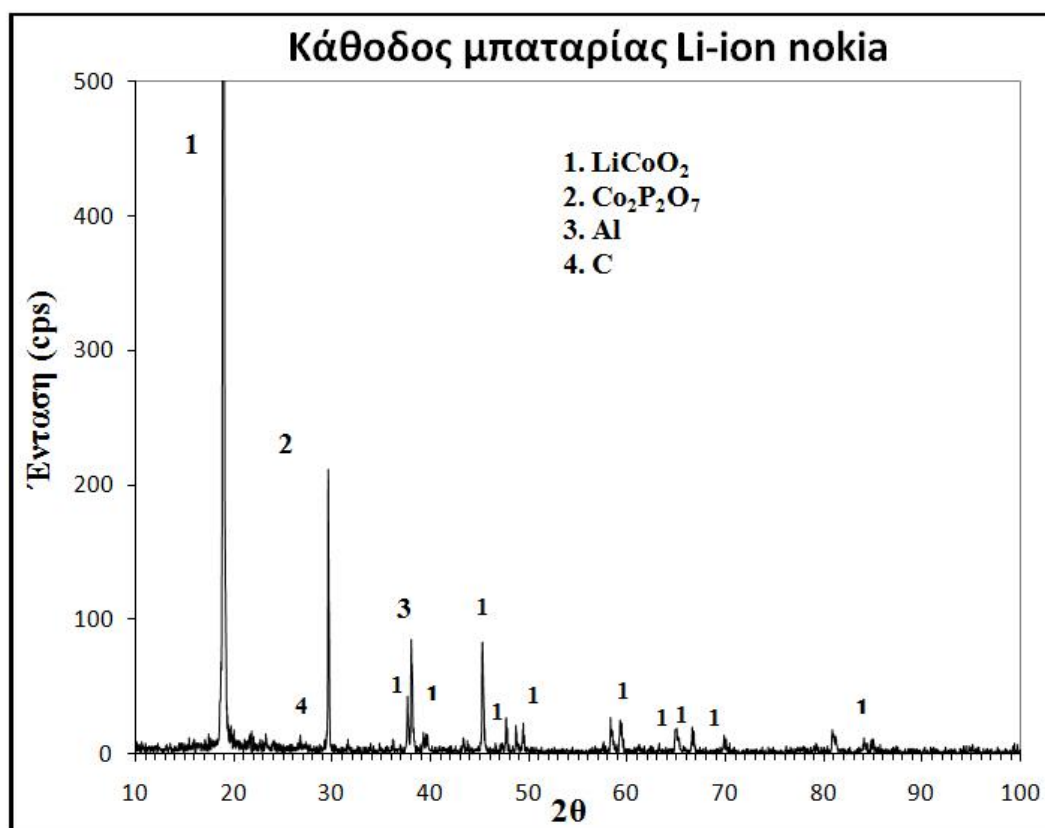
Μέσω της παρατήρησης του ακτινοδιαγράμματος (σχήμα 2.4) περίθλασης ακτίνων-X, της αλληλουχίας και της έντασης των κορυφών του προκύπτει επίστρωμα γραφίτη(C) με τρεις κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς ανάπτυξης (επίπεδα:002, 220, 200) αλλά με σαφώς προτιμητέο επίπεδο το πρώτο(002). Εντοπίζεται επίσης, αλληλουχία προτιμητέων κορυφών ταυτοποίησης μεταλλικού χαλκού (επίπεδα:111, 200, 220) με κυρίαρχο προσανατολισμό ανάπτυξης τον πρώτο(111). Συγκρινόμενη με την άνοδο της μπαταρίας που έχει κατασκευαστεί, μπορεί να επισημανθεί ότι στην άνοδο της μπαταρίας nokia ο μεταλλικός χαλκός εμφανίζει σαφέστατα ένα μεγαλύτερο ποσοστό συγκεκριμένου προσανατολισμού(111). Όσον αφορά το γραφίτη κρυσταλλώνεται ουσιαστικά στο συγκεκριμένο επίπεδο προσανατολισμού(002) και στις δύο περιπτώσεις ανόδου.



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για την άνοδο μπαταρίας Li-ion nokia.

Κάθοδος μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion) nokia

Σύμφωνα με το ακτινοδιάγραμμα (σχήμα 2.5) περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, την αλληλουχία και την ένταση των κορυφών ταυτοποιείται επικάλυψη υψηλού ποσοστού οξειδίων LiCoO_2 , μικρότερου ποσοστού οξειδίων $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ και χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα(C), η οποία αποδίδει μεγαλύτερη αγωγιμότητα στο ενεργό καθοδικό υλικό του διοξειδίου κοβαλτίου-λιθίου(LiCoO_2) της εν λόγω μπαταρίας. Όσον αφορά τις ομάδες ισόμορφων οξειδίων $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ομάδες οξειδίων που κρατάνε σταθερή στοιχειομετρική αναλογία χωρίς απόλυτη χημική σύσταση), η παρουσία του φωσφόρου(P) και η διείσδυσή του αποδίδεται στην επαφή του ηλεκτροδίου καθόδου με τον οργανικό ηλεκτρολύτη(LiPF_6), δεδομένης της αρχικής φόρτισης του κελιού. Επίσης, παρατηρείται υπόστρωμα αλουμινίου(Al) λόγω της τοπικής απόσχισης του επιστρώματος από αυτό καθώς υπήρξε βίαιη διακοπή και επεξεργασία της μπαταρίας. Τέλος, κύριος κρυσταλλογραφικός ιστός ανάπτυξης της ομάδας οξειδίων LiCoO_2 αποτελεί ο (003) ενώ για την ομάδα των οξειδίων $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ο (1,2,-2).

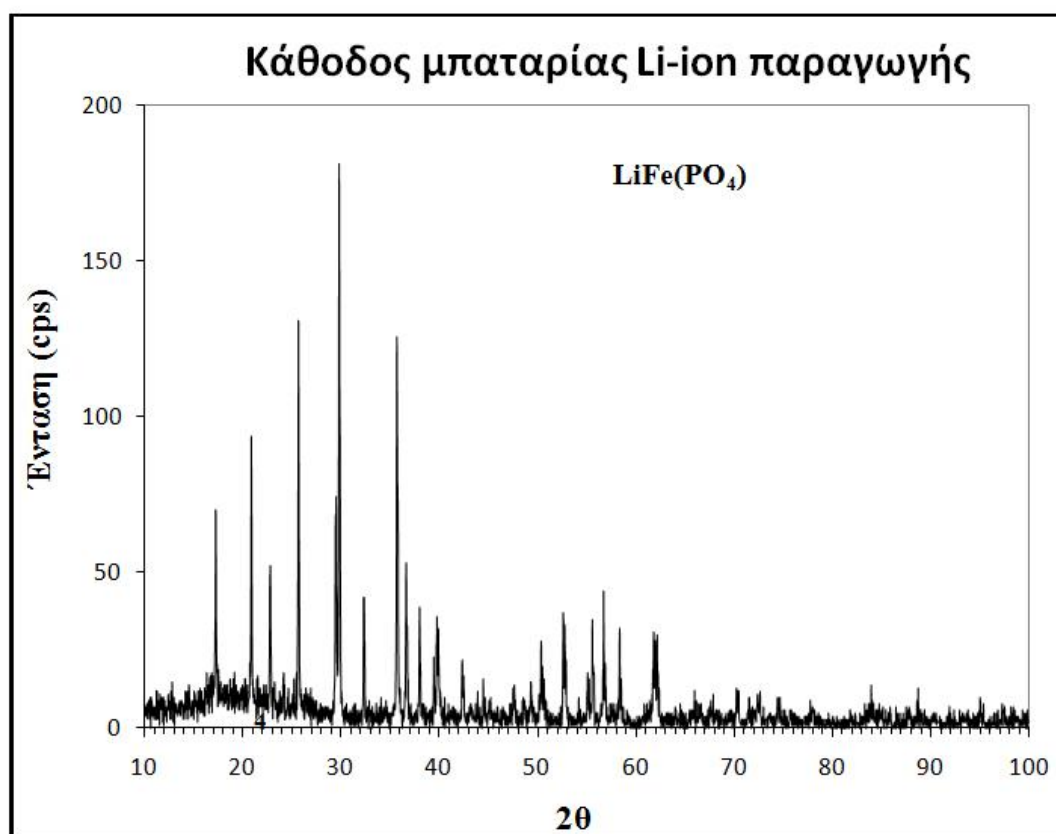


Σχήμα 2.5: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για την κάθοδο μπαταρίας Li-ion nokia.

Κάθοδος μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion) παραγωγής

Μέσω της παρατήρησης του ακτινοδιαγράμματος (σχήμα 2.6) περιθλασιμετρίας ακτίνων-X και ειδικότερα της αλληλουχίας και της έντασης των κορυφών ταυτοποιείται η μονοσήμαντη ύπαρξη ισόμορφης ομάδας οξειδίων LiFePO_4 . Δεν εντοπίζεται η συνύπαρξη άλλων οξειδίων άλλα ούτε ύπαρξη ποσότητας άνθρακα(C), η οποία θα μπορούσε να επιδράσει θετικά ως προς την αγωγιμότητα του ενεργού καθοδικού υλικού, παρά την καταχώρηση στις προδιαγραφές της βιομηχανικής πάστας του LiFePO_4 για παρουσία 6-10% άνθρακα. Βέβαια η ερμηνεία της μη καταγραφής του ποσοστού άνθρακα μπορεί να βρίσκεται στην καθοριστική συμμετοχή και άρτια κρυστάλλωση του οξειδίου LiFePO_4 , η οποία δεν καθιστά δυνατή την παρατήρηση του άνθρακα. Επίσης, μπορεί να οφείλεται σε πιθανή ανομοιομορφία της εν λόγω ποσότητας, δεδομένης της τεχνικής παρασκευής της πάστας σε βιομηχανικό επίπεδο(μη ομοιόμορφη διασπορά άνθρακα). Τέλος, το υπόστρωμα(αλουμίνιο) δεν ανιχνεύεται λόγω της καλής πρόσφυσής του με το

επίστρωμα, κάτι το οποίο επιβεβαιώνει την αποδοτικότητα των τεχνικών εναπόθεσης και αφύγρανσης, που αποδίδουν πιο συμπαγείς δομές.



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X της καθόδου μπαταρίας Li-ion παραγωγής.

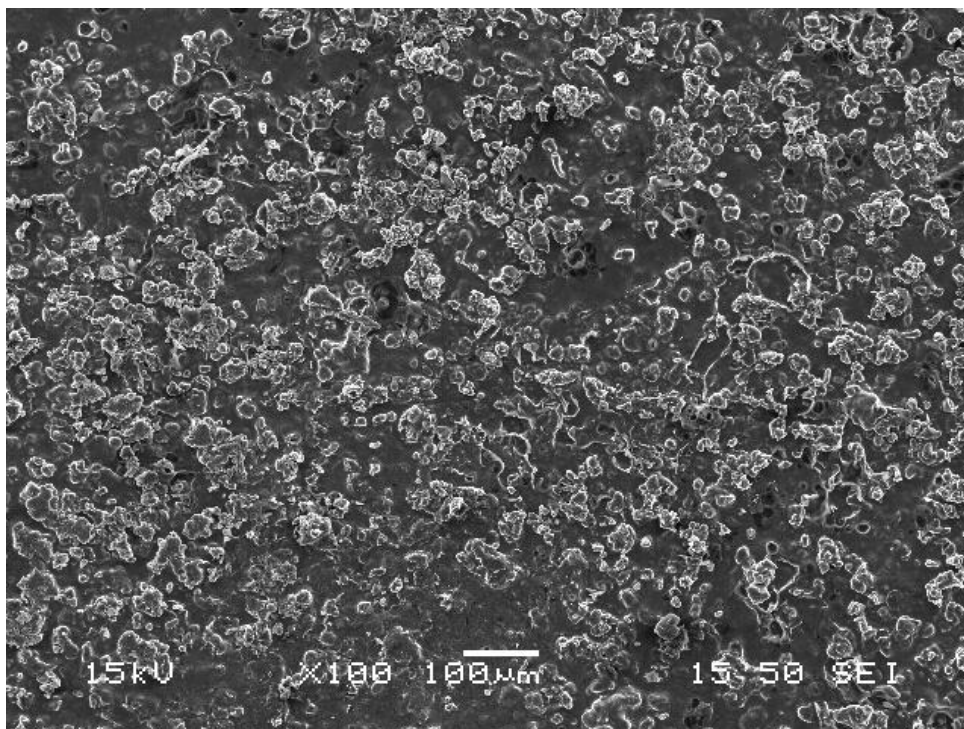
Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης περιλαμβάνει στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, που λειτουργεί σε κενό ($< 10^{-3}$ Pa). Η πηγή ηλεκτρονίων που λειτουργεί σε μια περιοχή τάσεων από 0-30 kV, δημιουργεί δέσμη πρωτογενών ηλεκτρονίων, η οποία διέρχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Στη συνέχεια, το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα. Το είδος

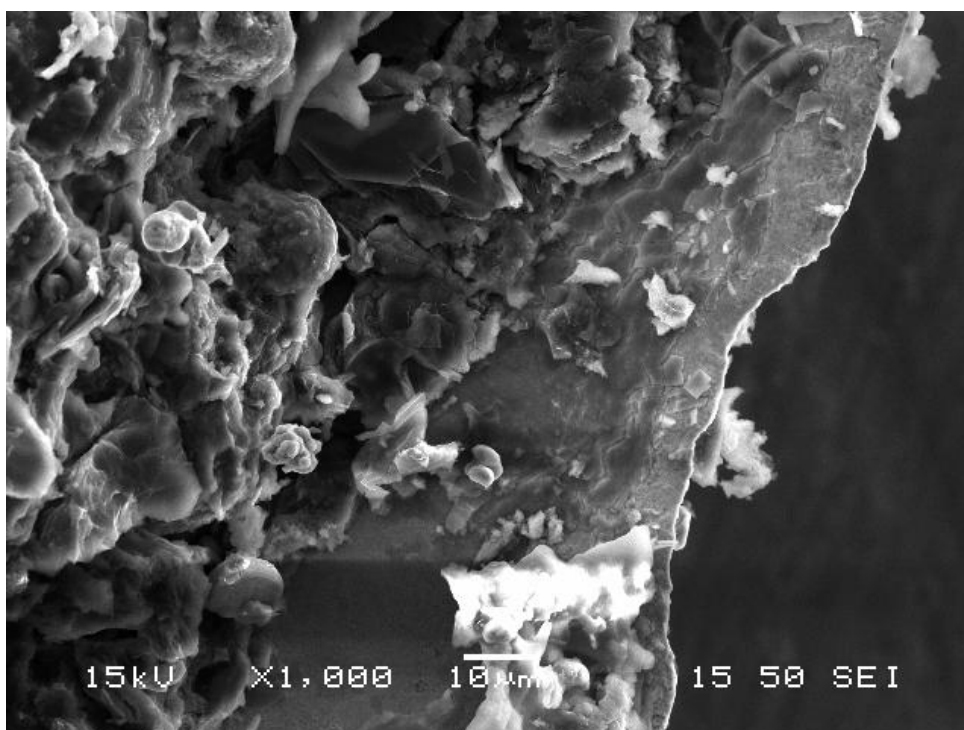
της εκπεμπόμενης, από την επιφάνεια του δοκιμίου, ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού. Το είδος της ακτινοβολίας μπορεί να είναι ηλεκτρόνια Auger, δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια ή ακτίνες-X. Τέλος, το βάθος πεδίου και η ικανότητα μεγέθυνσης του SEM είναι πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα μεγέθη του οπτικού μεταλλογραφικού μικροσκοπίου.[47]

Άνοδος μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion) nokia

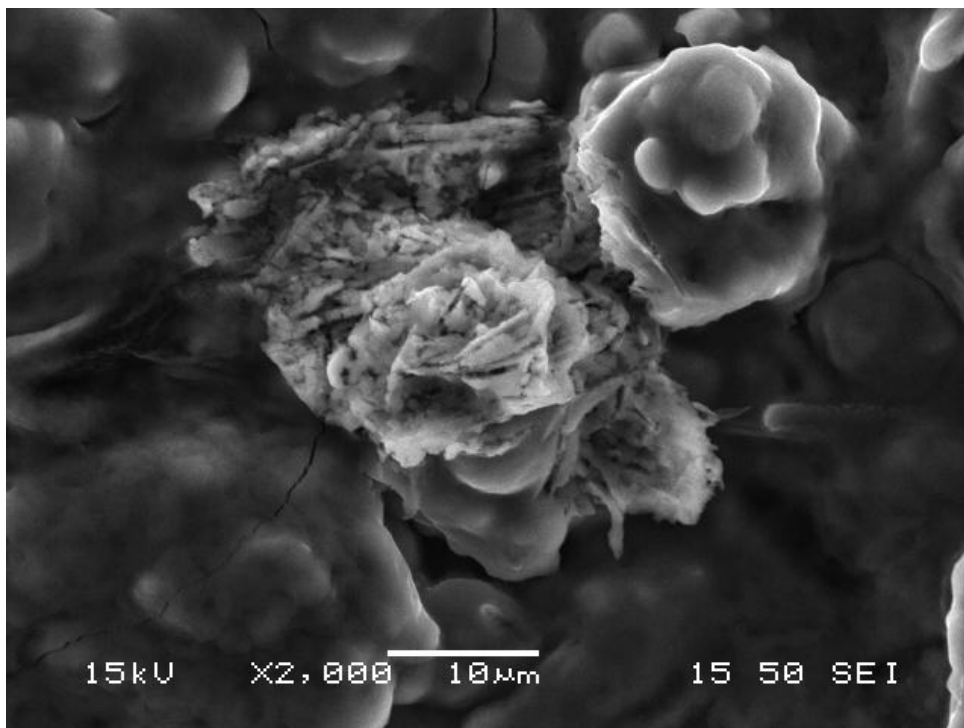
- **Μεγέθυνση x100:** σε εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων μέσω τοπογραφικού ανάγλυφου παρατηρείται γραφική επικάλυψη με σχετικά καλή ομοιογένεια στη μορφολογία και στο μέγεθος των κόκκων. Η διασπορά, που εντοπίζεται στη χαμηλή αυτή μεγέθυνση κρίνεται ελαφρώς ετερογενής, με το συγκεκριμένο μειονέκτημα να αμβλύνεται λόγω της διείδυσης σε ενδιάμεσες θέσεις του ηλεκτρολύτη(LiPF₆) και της επακόλουθης δυσκολίας παρατήρησης (εικόνα 2.3).
- **Μεγέθυνση x1000:** στην συγκεκριμένη εικόνα παρατηρείται η επιφάνεια της θραύσης, όπου έχει πραγματοποιηθεί σχετικά βίαιη αποκόλληση της επικάλυψης με αποτέλεσμα να εντοπίζονται οι εναρκτήριες θέσεις ρωγμάτωσης και τα μονοπάτια διάδοσής της. Επιπροσθέτως, στα ακραία σημεία της θραύσης με έντονη παρουσία αποκόλλησης μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί το μεταλλικό υπόστρωμα χαλκού-Cu (εικόνα 2.4).
- **Μεγέθυνση x2000:** σε εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων μέσω τοπογραφικού ανάγλυφου στη δεδομένη μεγέθυνση καταγράφεται ανάπτυξη γραφίτη φυλλοειδούς μορφολογίας με σχετικά συμπαγή μορφή, όχι λόγω της ποιότητας εναπόθεσης αυτού αλλά λόγω της συνεισφοράς του ηλεκτρολύτη και κατ' επέκταση αδυναμία ξεκάθαρης παρατήρησης (εικόνα 2.5). Ίσως ο φυλλοειδής γραφίτης να είναι πιο επιθυμητός από άλλες μορφές του, λόγω ότι προσεγγίζει μια χαρακτηριστική ολκιμότητα. Δεν παρουσιάζει σημεία έναρξης ρωγματώσεων (συσσώρευση τάσεων) με σκοπό να επιτρέπει μεγάλη κατεργασιμότητα και ευχέρεια σχημάτων και μεγεθών.



Εικόνα 2.3: Άνοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x100.



Σχήμα 2.4: Άνοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x1000.

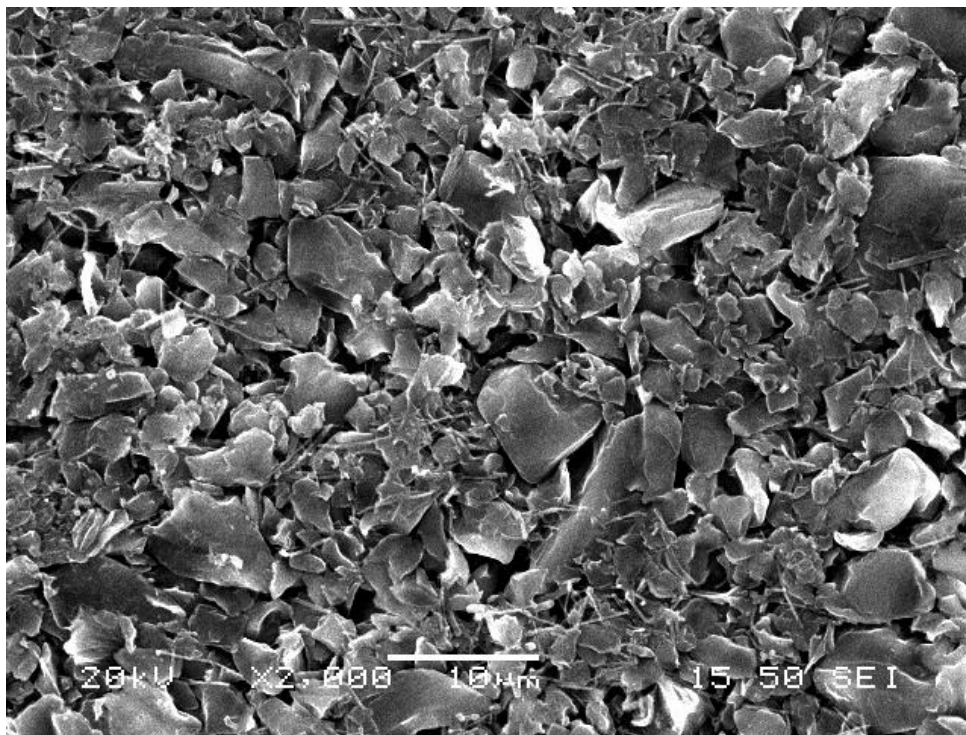


Εικόνα 2.5: Άνοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x2000.

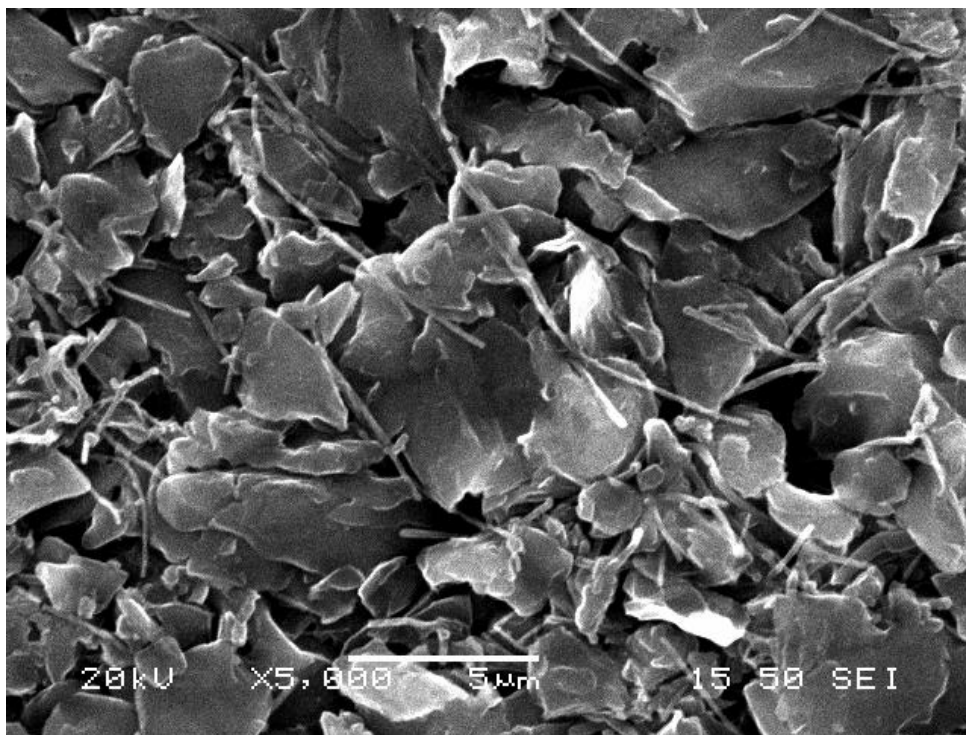
Άνοδος μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion) παραγωγής

Μεγέθυνση x2000, x5000α, x5000β: η παρατήρηση συμβαίνει σε εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων μέσω τοπογραφικού ανάγλυφου. Λόγω απουσίας αρχικής φόρτισης και λειτουργίας των ηλεκτροδίων του στοιχείου περιορίζεται η πιθανότητα ανάπτυξης πόρων και μικρορωγμών με τη διεύθυνση του ηλεκτρολύτη, όπως συμβαίνει στο υλικό ανόδου της μπαταρίας nokia. Παρατηρείται δομή συμπαγής και πυκνή εξαιτίας της ομοιογενούς διασποράς της επίστρωσης γραφίτη. Επίσης, χαρακτηρίζεται από μορφολογική ανομοιογένεια καθώς διακρίνονται ευμεγέθεις πολυεδρικοί κόκκοι (καλός συνδυασμός αντοχής και έλλειψης εναρκτήριων σημείων ρωγμάτωσης), μεσαίου μεγέθους φυλλόμορφοι σχηματισμοί και λεπτομερή ραβδοειδή τμήματα γραφίτη. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε σημαντική πλήρωση των κενών καθώς και σε απόκτηση του συνδυασμού των προτερημάτων των παραπάνω μορφολογιών γραφίτη που συμμετέχουν στη δομή του ανοδικού υλικού(πάστα). Άμεση προϋπόθεση των ισχυρών ιδιοτήτων αποτελεί η απαιτούμενη ισόποση

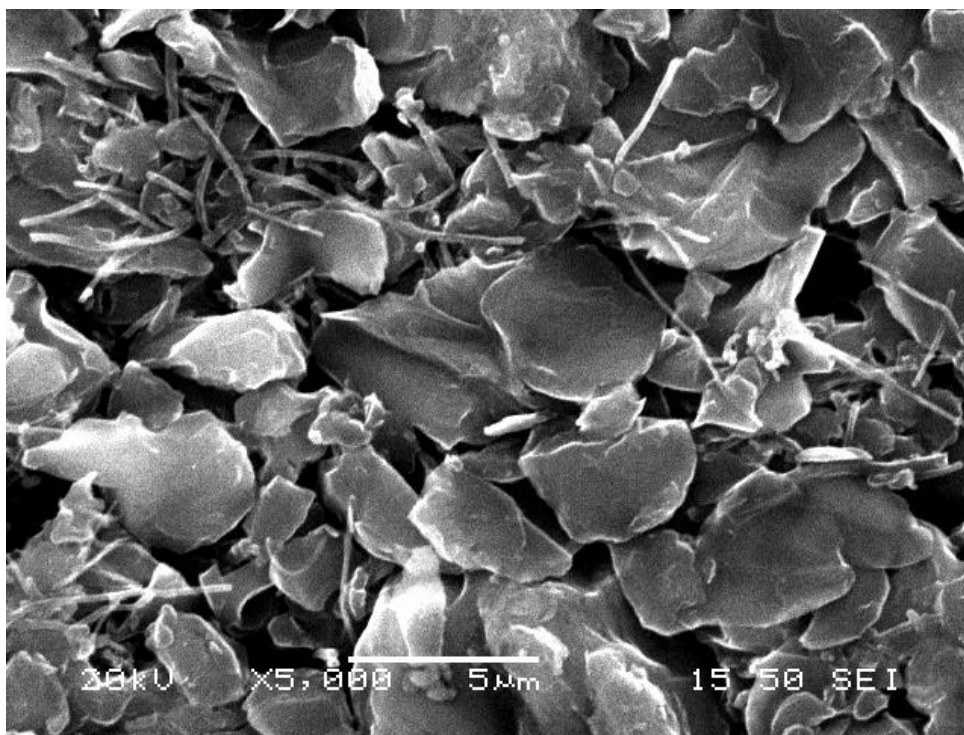
συμμετοχή και ομοιομορφία διασποράς των διαφορετικών μορφολογιών γραφίτη, όπως παρατηρείται στις εικόνες 2.6, 2.7, 2.8.



Εικόνα 2.6: Άνοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x2000.



Εικόνα 2.7: Άνοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x5000α.

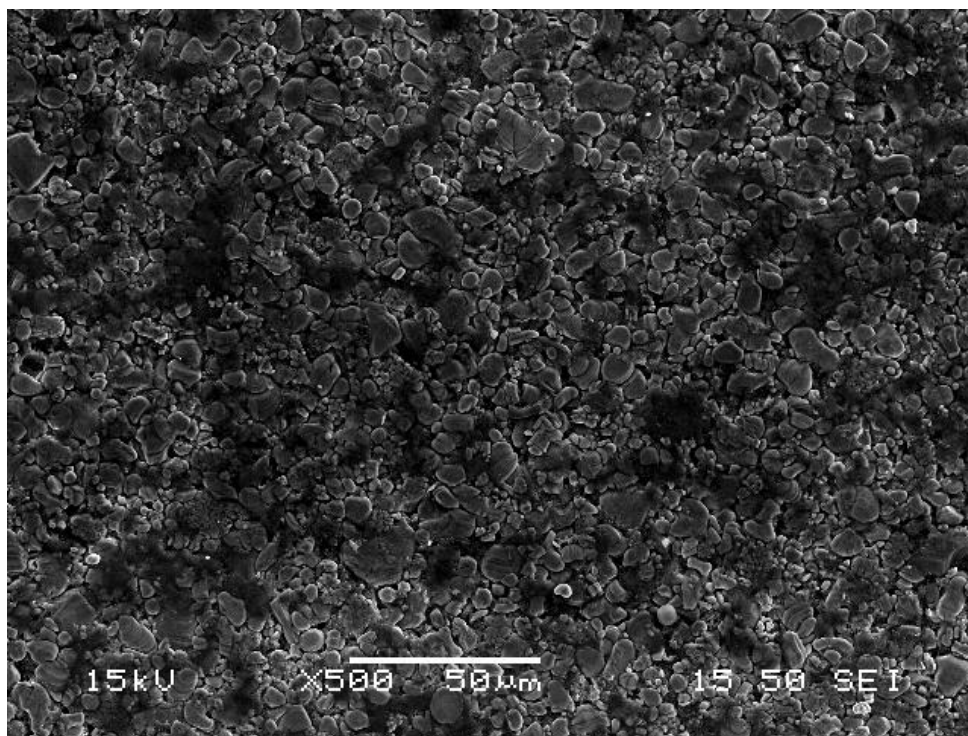


Εικόνα 2.8: Άνοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x5000β.

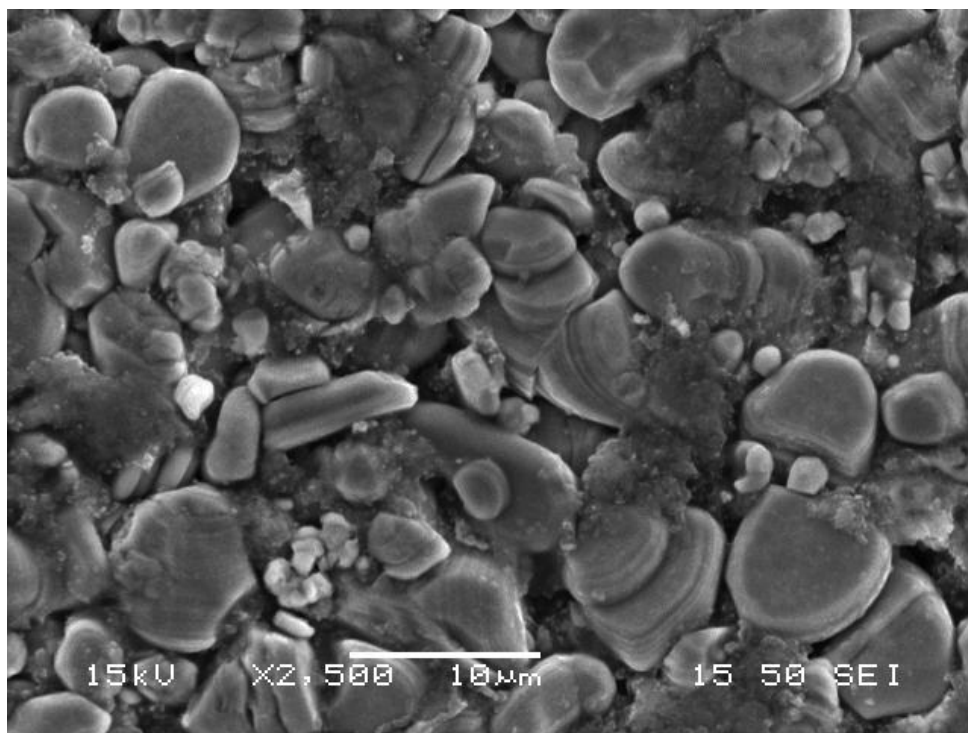
Κάθοδος μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion) nokia

- **Μεγέθυνση x500:** σε εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων παρατηρείται επικάλυψη ισόμορφων ομάδων οξειδίων LiCoO_2 και $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ με σχετικά υψηλή ομοιογένεια μεγέθους και μορφολογίας. Εφόσον δεν υπάρχει εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων δεν μπορούν να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα για την χημική σύσταση, μέσω της αντίθεσης πεδίου. Επίσης η διασπορά χαρακτηρίζεται από σημαντική ετερογένεια, γεγονός το οποίο επιτρέπει τη διείσδυση ηλεκτρολύτη με πιθανό αίτιο τον σχηματισμό πόρων και μικρορωγμών και κατ' επέκταση δραματική υποβάθμιση της απόδοσης της μπαταρίας στους επόμενους κύκλους λειτουργίας, αν δεν ληφθούν προφυλάξεις (εικόνα 2.9).
- **Μεγέθυνση x2500α, x2500β, x5000:** στις δεδομένες μεγεθύνσεις εντοπίζεται συμμετοχή στρωματόμορφων σφαιρικών κόκκων οξειδίων μέσου μεγέθους και λεπτομερέστερων ραβδόμορφων σχηματισμών, που χαρακτηρίζουν άλλη ομάδα οξειδίων. Οι κόκκοι των οξειδίων διακρίνονται από υψηλή κρυσταλλικότητα σε αντίθεση με τον ηλεκτρολύτη, που διεισδύει στα κενά και προσδίδει άμορφες

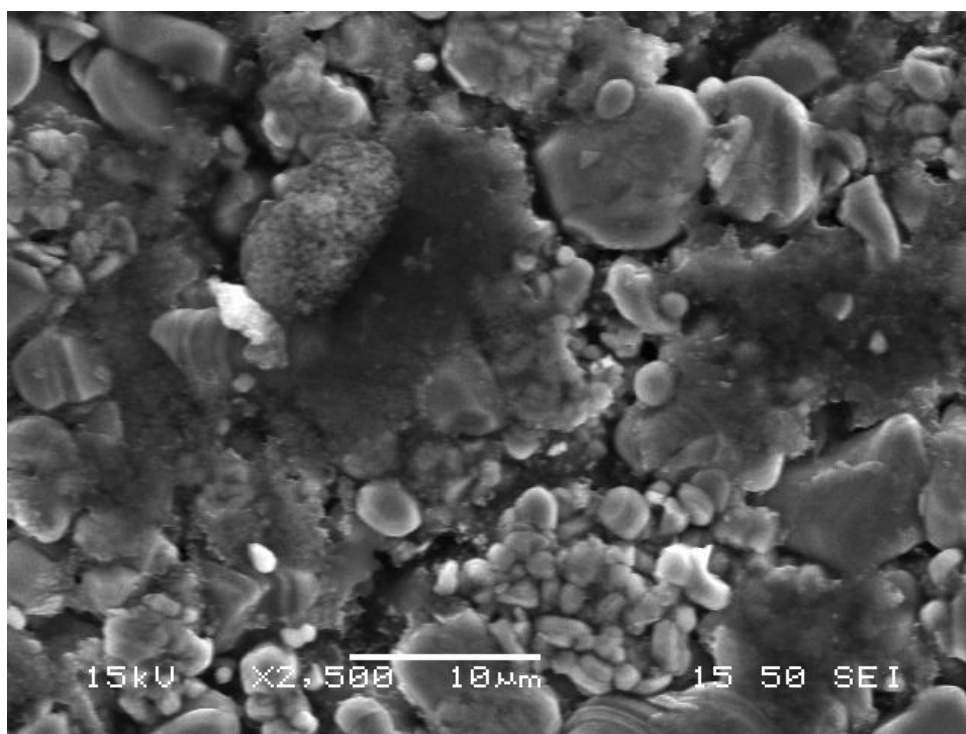
περιοχές. Τέλος, ως προς το μέγεθος και τη μορφολογία παρατηρείται σχετικά υψηλή ομοιογένεια σε αντιδιαστολή με τη διασπορά (εικόνες 2.10, 2.11, 2.12).



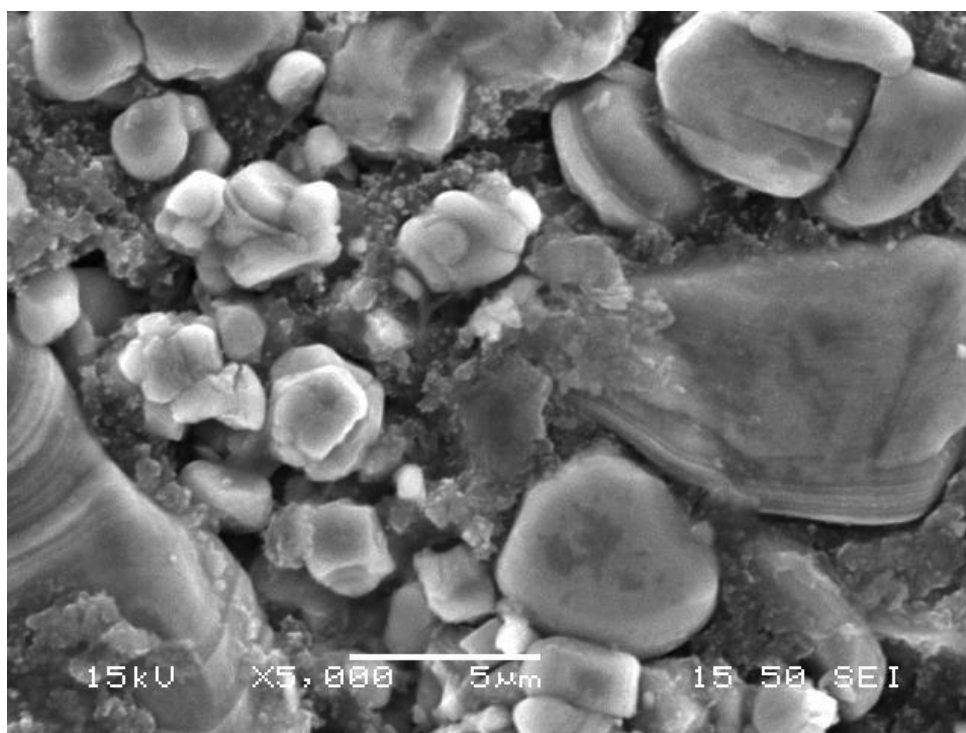
Εικόνα 2.9: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x500.



Εικόνα 2.10: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x2500α.



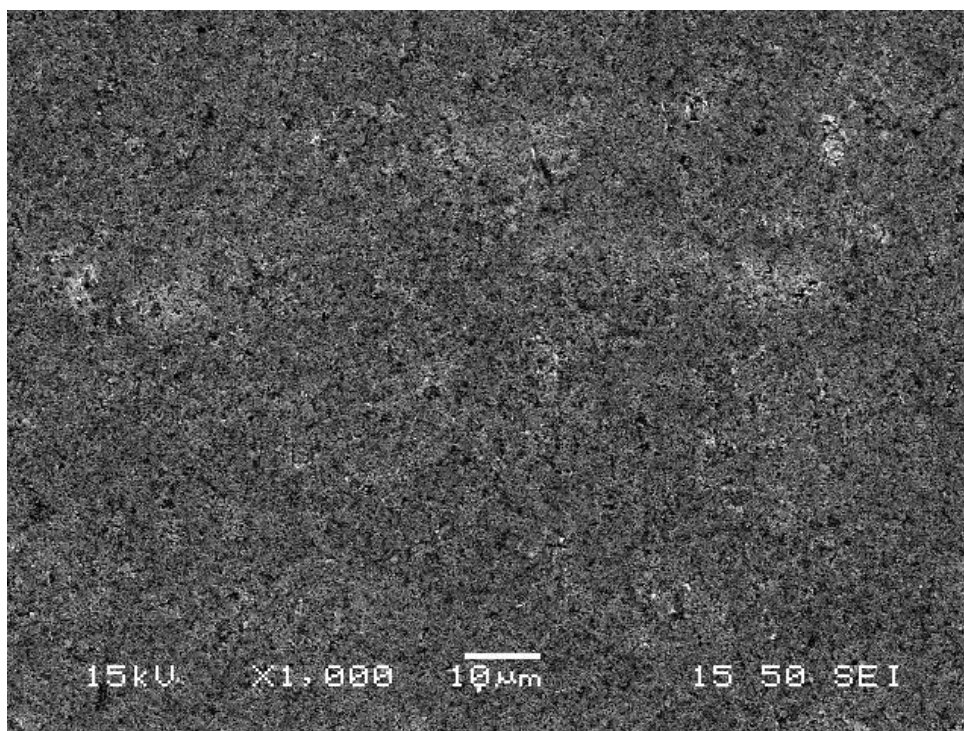
Εικόνα 2.11: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x2500β.



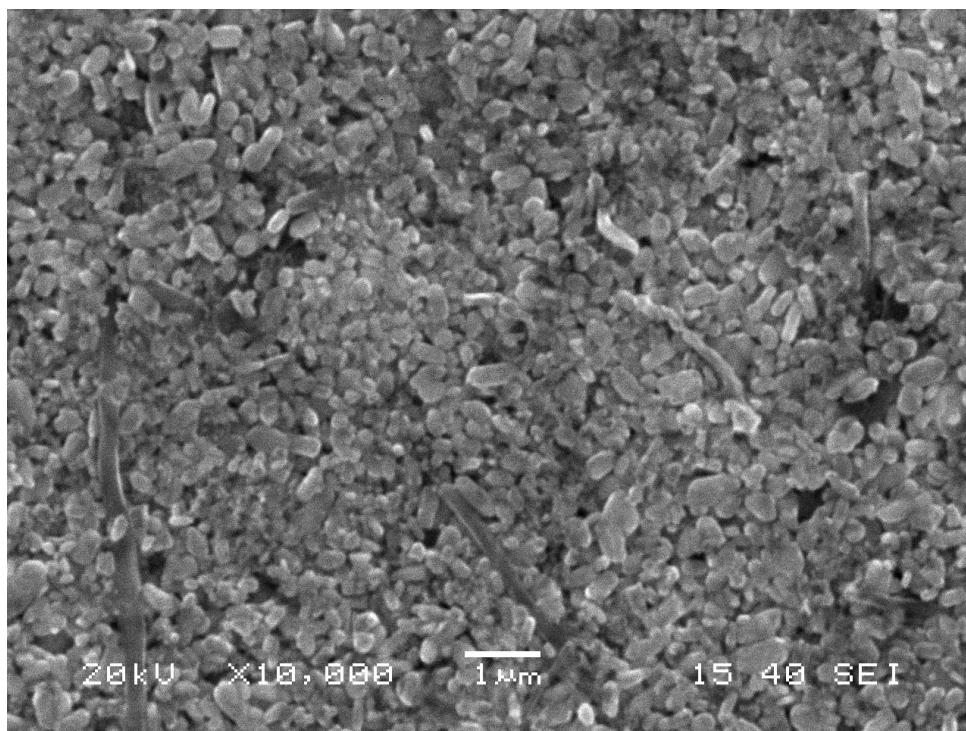
Εικόνα 2.12: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion nokia, μεγέθυνση x5000.

Κάθοδος μπαταρίας λιθίου-ιόντος(Li-ion) παραγωγής

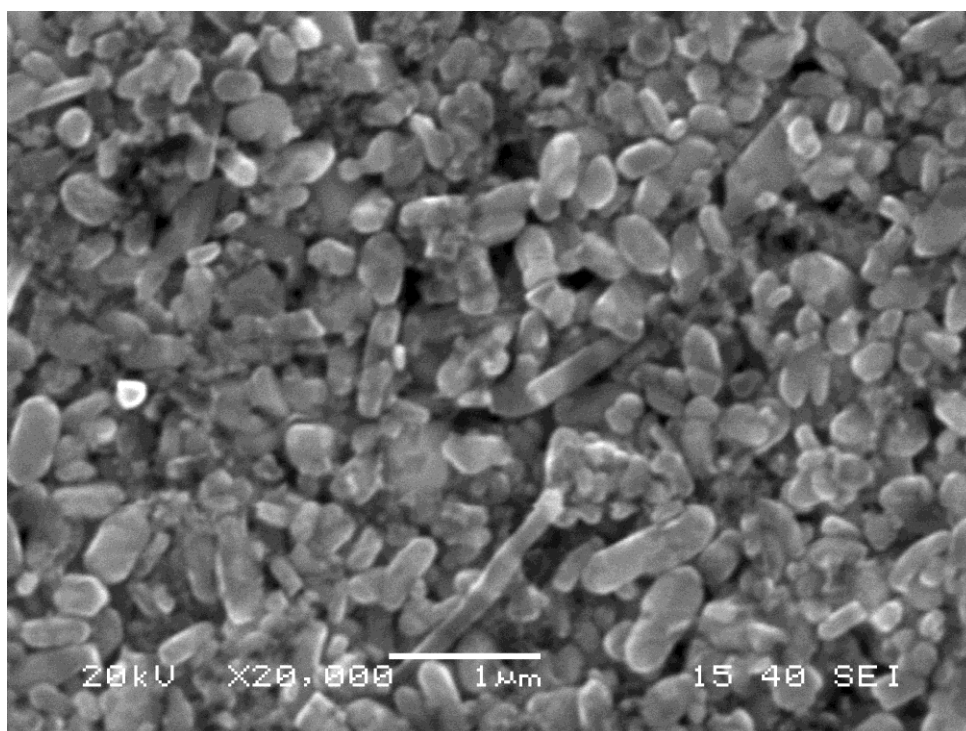
Μεγέθυνση x1000, x10000, x20000: παρατήρηση εικόνων δευτεροβάθμιων ηλεκτρονίων μέσω του τοπογραφικού ανάγλυφου στις δεδομένες μεγεθύνσεις επιτρέπει τον χαρακτηρισμό της επικάλυψης καθόδου από πολύ υψηλή ομοιογένεια μεγέθους και μορφολογίας των κόκκων οξειδίου LiFePO_4 και επίσης, από υψηλή συνοχή, καθώς η διασπορά δεν παρουσιάζει σχεδόν καμιά περιοχή ετερογένειας. Ειδικότερα στις μεγάλες μεγεθύνσεις διαπιστώνεται η ραβδοειδής μορφολογία των οξειδίων (εικόνες 2.13, 2.14, 2.15).



Εικόνα 2.13: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x1000.



Εικόνα 2.14: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x10000.



Εικόνα 2.15: Κάθοδος μπαταρίας Li-ion παραγωγής, μεγέθυνση x20000.

3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ

Γενικά

Το κεφάλαιο αυτό πραγματεύεται το σημαντικότερο μέρος της διπλωματικής, τη μέτρηση και αξιολόγηση των ποιοτικών μεγεθών μιας μπαταρίας Li – ion τόσο στη διαδικασία φόρτισης, όσο και στη διαδικασία αποφόρτισης. Ειδικότερα ελέγχεται η **τάση (V)** στους ακροδέκτες της μπαταρίας, η **ένταση (I)** του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα, η **ισχύς (P)**, η **χωρητικότητα (C)**¹ και η **ενέργεια (E)** ως προς το χρόνο, καθώς και η μεταβολή των παραπάνω ποιοτικών παραμέτρων στην πάροδο των κύκλων λειτουργίας της μπαταρίας. Σημαινόμενες σημασίας, ως προς τα κρίσιμα συμπεράσματα που εξάγονται για την ποιότητα, την απόδοση και την αντοχή της μπαταρίας στους συνεχείς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης, είναι τα διαγράμματα εξέλιξης τόσο της χωρητικότητας, όσο της ενέργειας. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι όλες οι μετρήσεις, όπως στο κεφάλαιο 2, διενεργήθηκαν στις κτιριακές εγκαταστάσεις και το εργαστηριακό τμήμα της εταιρίας Sunlight ABEE με γνώμονα την ακρίβεια και την πλήρη αξιοπιστία στην αποτύπωση της μεταβολής των κρίσιμων μεγεθών της μπαταρίας λιθίου – ιόντος. Τέλος, γίνεται κατανοητό ότι η μέτρηση απόδοσης διενεργείται σε ένα από τα στοιχεία λιθίου-ιόντος που κατασκευάστηκαν και αποτελούν την μπαταρία παραγωγής.

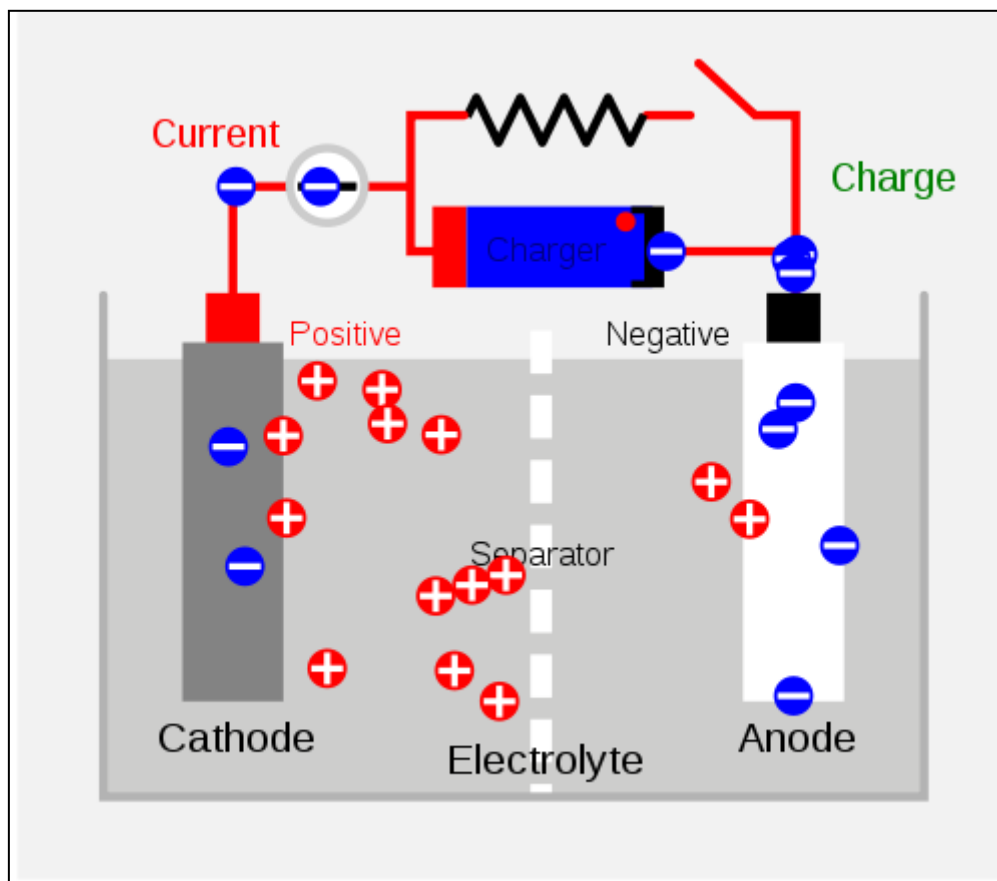
3.1. Θεωρητικό μέρος

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες χρησιμοποιούνται για εφαρμογές, όπως οι αυτοκινητικοί εκκινητές, οι φορητές καταναλωτικές συσκευές, τα ελαφριά οχήματα (οι μηχανοποιημένες αναπηρικές καρέκλες, τα γκολφ carts, τα ηλεκτρικά ποδήλατα), τα εργαλεία και οι αδιάκοπες παροχές ηλεκτρικού ρεύματος. Επίσης, οι αναδυόμενες εφαρμογές στα υβριδικά και τα ηλεκτρικά οχήματα κατευθύνουν την τεχνολογία να μειώσει το κόστος κατασκευής και το βάρος, αυξάνοντας παράλληλα την προσδόκιμη

¹ Ονομαστική χωρητικότητα της μπαταρίας είναι το μέτρο της ποσότητας του ηλεκτρικού φορτίου το οποίο μπορεί να προσφερθεί από μία μπαταρία όταν αυτή εκφορτιστεί από κατάσταση πλήρους φορτίσεως στην ελάχιστη επιτρεπτή τάση.

διάρκεια ζωής των μπαταριών. Οι εφαρμογές ενεργειακής αποθήκευσης χρησιμοποιούν τις βιομηχανικές επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, όπου αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια για χρήση κατά τη διάρκεια των περιόδων μέγιστου φορτίου, όπως η αποθηκευμένη ενέργεια που παράγεται από τις φωτοβολταϊκές σειρές κατά τη διάρκεια της μέρας με σκοπό να χρησιμοποιηθεί τη νύχτα. Επομένως, φόρτιση της μπαταρίας πραγματοποιείται το διάστημα των περιόδων χαμηλής ζήτησης, με επακόλουθη χρήση της στις περιόδους υψηλής ηλεκτρικής ζήτησης.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης, το υλικό του θετικού ηλεκτροδίου(κάθοδος) οξειδώνεται, παράγοντας ηλεκτρόνια καθώς το υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου ανάγεται, καταναλώνοντας ηλεκτρόνια. Αυτά τα ηλεκτρόνια αποτελούν την τρέχουσα ροή στο εξωτερικό κύκλωμα. Συνάμα, μεταξύ των ηλεκτροδίων του στοιχείου, ο ηλεκτρολύτης μπορεί να χρησιμεύσει ως ένας απλός "απομονωτής" για την ιοντική ροή, όπως συμβαίνει στην μπαταρία Li-ion(σχήμα 3.1). Η ενέργεια, που χρησιμοποιείται με σκοπό να φορτίσει μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία προέρχεται συνήθως από εναλλασσόμενο ρεύμα (AC current), ενσωματώνοντας μια εξισορροπητική μονάδα. Ένα σοβαρό μειονέκτημα των δευτεροβάθμιων μπαταριών και εν προκειμένω των μπαταριών λιθίου-ιόντος αποτελεί η αργή φόρτισή τους (αρκετές ώρες) στις κοινές συνθήκες τάσης και λαμβάνοντας υπόψη την απαίτηση των καιρών για εξοικονόμηση ενέργειας. Επίσης, προσφιλής τεχνική σημείωση των κατασκευαστών μπαταρίας είναι η προσωνομία VPC (volts per cell), που αναφέρεται στα βολτ των μεμονωμένων δευτεροβάθμιων στοιχείων, που αποτελούν την μπαταρία.



Σχήμα 3.1: διαδικασία φόρτισης μπαταρίας.

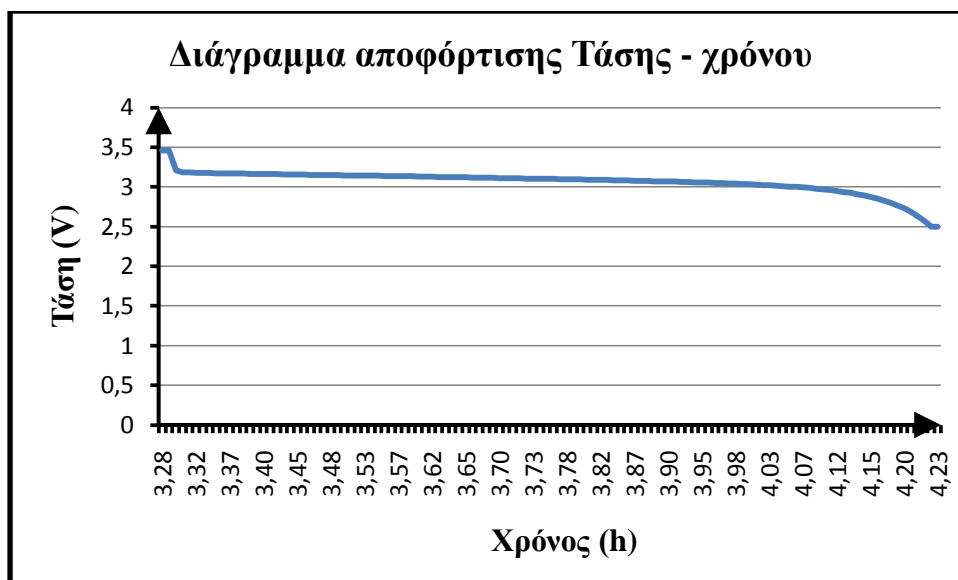
Συνακόλουθα, σημαντική παράμετρος της λειτουργίας μιας μπαταρίας λιθίου ιόντος αποτελεί το βάθος της αποφόρτισης (Depth Of Discharge), το οποίο δηλώνεται ως κανονικό ποσοστό της ονομαστικής χωρητικότητας (Ah). Επομένως, αν DOD 0% συνεπάγεται αυτομάτως μη πραγμάτωση της αποφόρτισης. Λόγω των παραλλαγών κατά τη διάρκεια της κατασκευής και της γήρανσης, το DOD για την πλήρη αποφόρτιση μπορεί να αλλάζει με την πάροδο του χρόνου (κύκλοι αποφόρτισης). Συμπερασματικά, ένα επαναφορτιζόμενο σύστημα μπαταριών θα διαρκέσει για περισσότερους κύκλους φόρτισης / εκφόρτισης, εάν το DOD είναι χαμηλότερο σε κάθε κύκλο, δεδομένου ότι η χωρητικότητα του εξαρτάται από το ποσοστό αποφόρτισης και την επιτρεπόμενη τάση στο τέλος αυτής.

Η μπαταρία λιθίου-ιόντος, που μελετάται αποτελείται από 8 ή 16 επιμέρους στοιχεία. Σε καθεστώς πλήρους φόρτισης, το δυναμικό της καθόδου του κάθε στοιχείου είναι 3.6V καθώς ο λιθιακός (lithiated) γραφίτης στην άνοδο καταγράφει σχεδόν 0V σε

σχέση με το μεταλλικό λίθιο. Το πιο σημαντικό ίσως κριτήριο απόδοσης και ποιότητας του κάθε στοιχείου αποτελεί η χωρητικότητα αποφόρτισής του, το πώς αυτή μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την πάροδο των κύκλων λειτουργίας του. Ωστόσο, η διατήρηση της χωρητικότητας και της διάρκειας ζωής της μπαταρίας λιθίου-ιόντος επηρεάζεται από την δομική σταθερότητα των υλικών των ηλεκτροδίων, την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων και την εσωτερική δομική ισορροπία της μπαταρίας. Επίσης, περιλαμβάνουν τη διάχυση Li^+ (ιόντων λιθίου) μέσα στον ηλεκτρολύτη και το ηλεκτρόδιο, την ωμική πτώση, την αποσύνθεση ηλεκτρολυτών και τις ιδιότητες διεπιφάνειας μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Κατά συνέπεια, η μπαταρία θα χάσει βαθμιαία χωρητικότητα κατά τη διάρκεια των κύκλων, ακόμα και κάτω από κανονικές συνθήκες λειτουργίας. Στα υψηλότερα επίπεδα φόρτισης – αποφόρτισης, όπως αναμένεται η υποβάθμιση της χωρητικότητας επιταχύνεται. Προκειμένου, να ερμηνευτούν οι μεταβολές των δομικών-ποιοτικών χαρακτηριστικών μεγεθών της μπαταρίας λιθίου-ιόντος παρουσιάζονται τα διαγράμματα εξέλιξης των παραπάνω χαρακτηριστικών της σε ένα αντιπροσωπευτικό αριθμό κύκλων λειτουργίας, από τους 93 κύκλους(cycles), που συνολικά μετρήθηκαν. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τα σχόλια (2^ο κεφάλαιο) από τις τεχνικές παρατήρησης-μικροσκοπίας (XRD, SEM, TEM), η έρευνα μπορεί να οδηγηθεί στην εξαγωγή χρήσιμων παρατηρήσεων, όσο αναφορά την αξιοπιστία, την απόδοση και τη δομή της εν λόγω μπαταρίας κατά τη διάρκεια της ζωής της.

3.2. Πειραματικό μέρος

Τα διαγράμματα που ακολουθούν, αποτυπώνουν ποιοτικά τις μετρήσεις των ποιοτικών χαρακτηριστικών της κατασκευασθείσας μπαταρίας λιθίου – ιόντος, με υλικό καθόδου LiFePO_4 , υλικό ανόδου το γνωστό γραφίτη και ηλεκτρολύτη το άλας LiPF_6 σε οργανικό διαλύτη. Η μπαταρία υποβλήθηκε σε εξαντλητικό crash test 93(ενενηνατρία) συνεχών κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης, μερικοί εξ' αυτών παρουσιάζονται στη συνέχεια με σκοπό την εξαγωγή αντιπροσωπευτικών συμπερασμάτων.



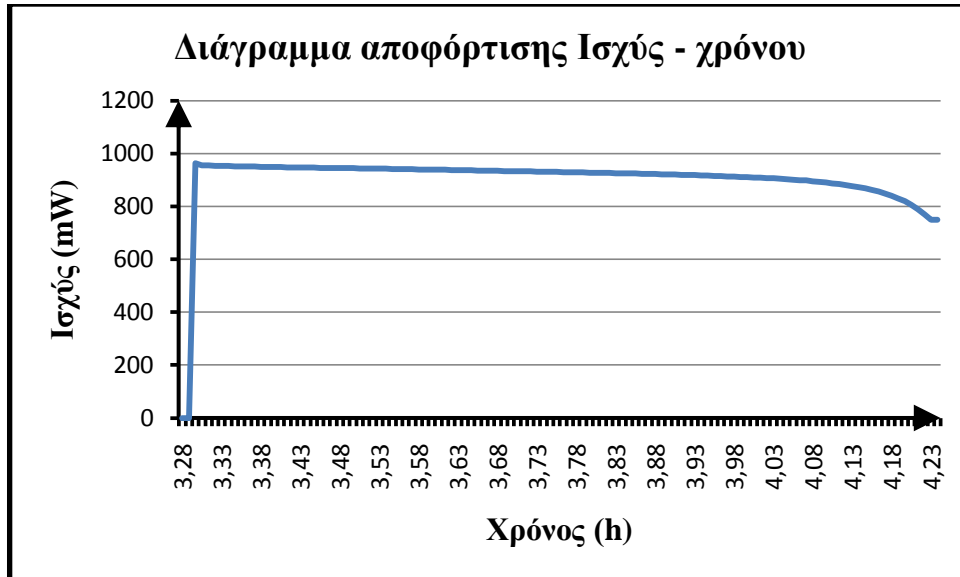
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h) ²
Έναρξη	3,212	0:00
Λήξη	2,5	0:56



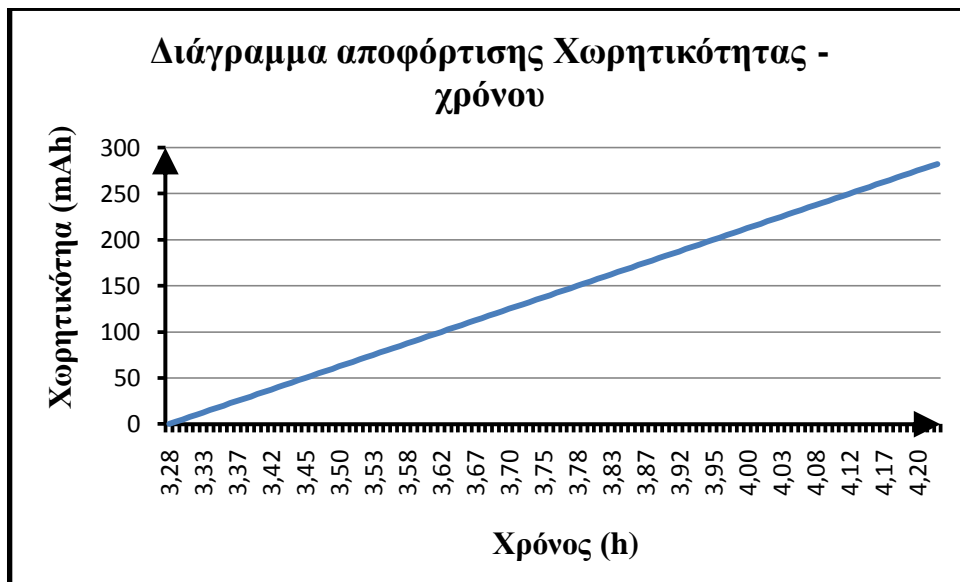
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	-299,882	0:00
Λήξη	-299,882	0:56

1^{ος}
κύκλος

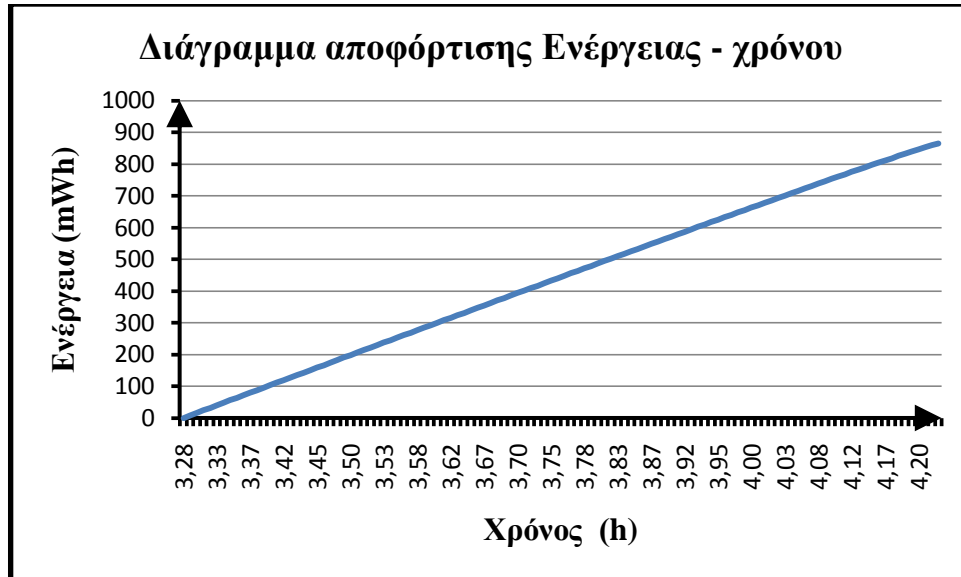
² Σημειώνεται ότι, οι τιμές του χ άξονα των διαγραμμάτων σε όλους τους κύκλους αποτυπώνουν την συνεχόμενη εξέλιξη του χρόνου, σε αντιδιαστολή με τις τιμές του πίνακα κάθε διαγράμματος όπου μετράται το step του χρόνου, δηλαδή η απόλυτη διάρκεια του.



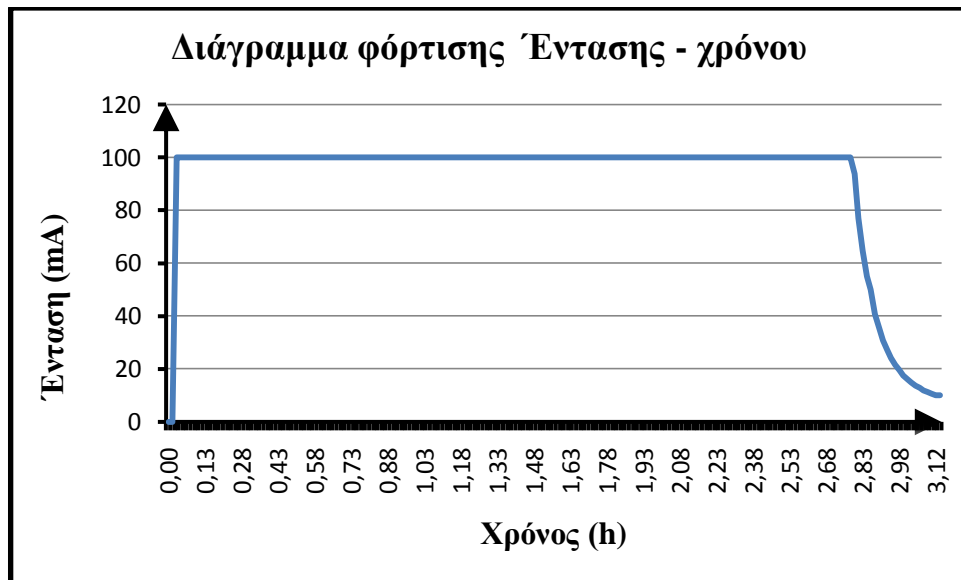
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	963,221	0:00
Λήξη	749,705	0:56



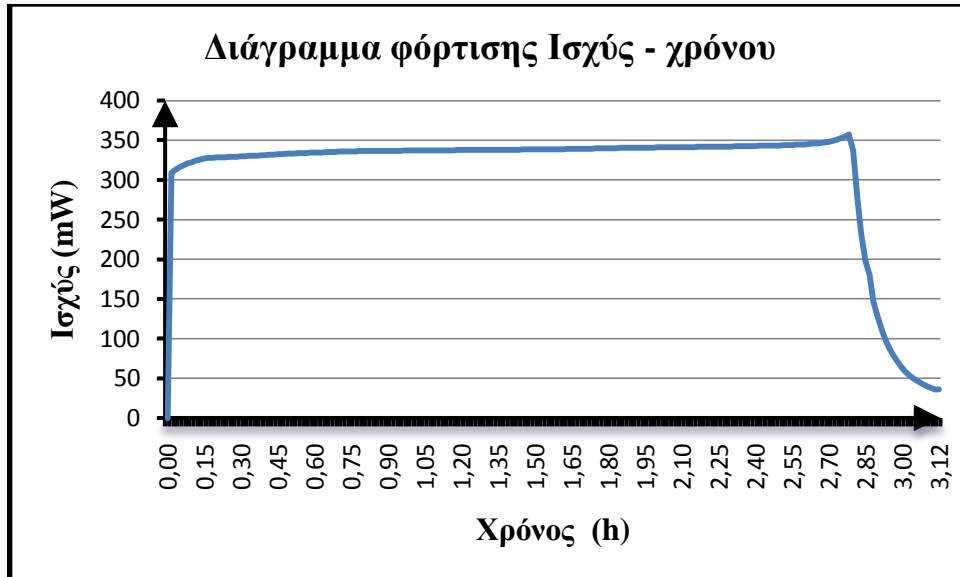
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,499	0:00
Λήξη	281,889	0:56



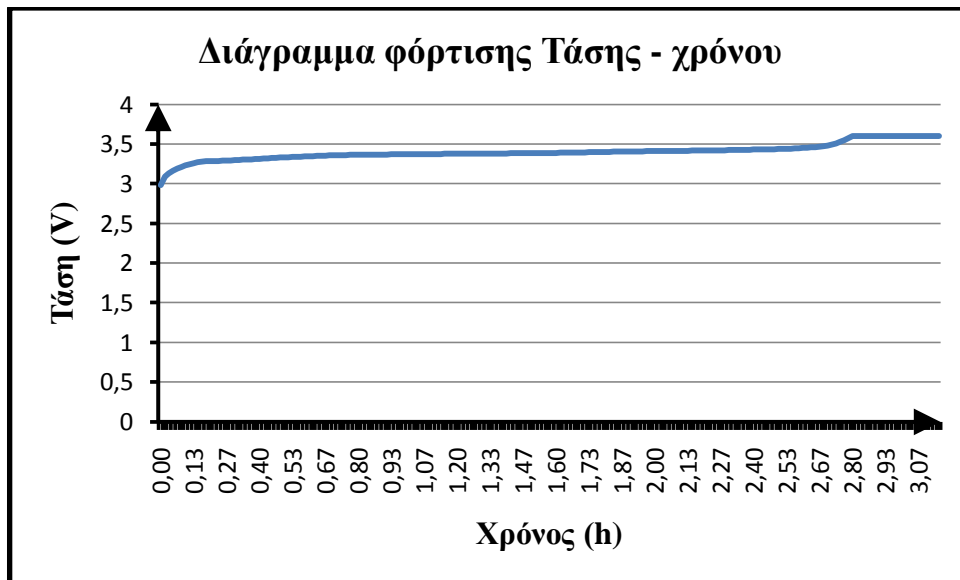
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	8,135	0:00
Λήξη	864,411	0:56



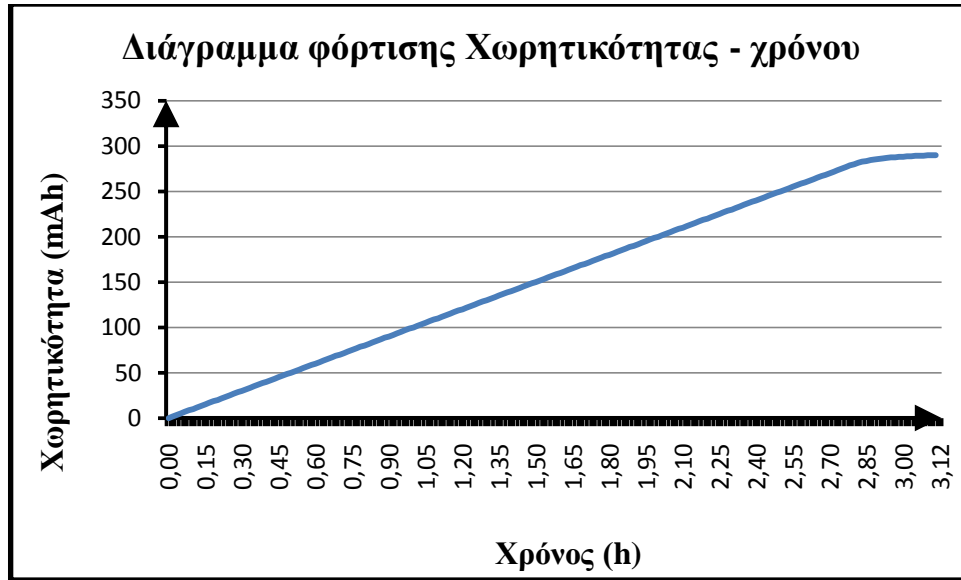
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,984	3:07



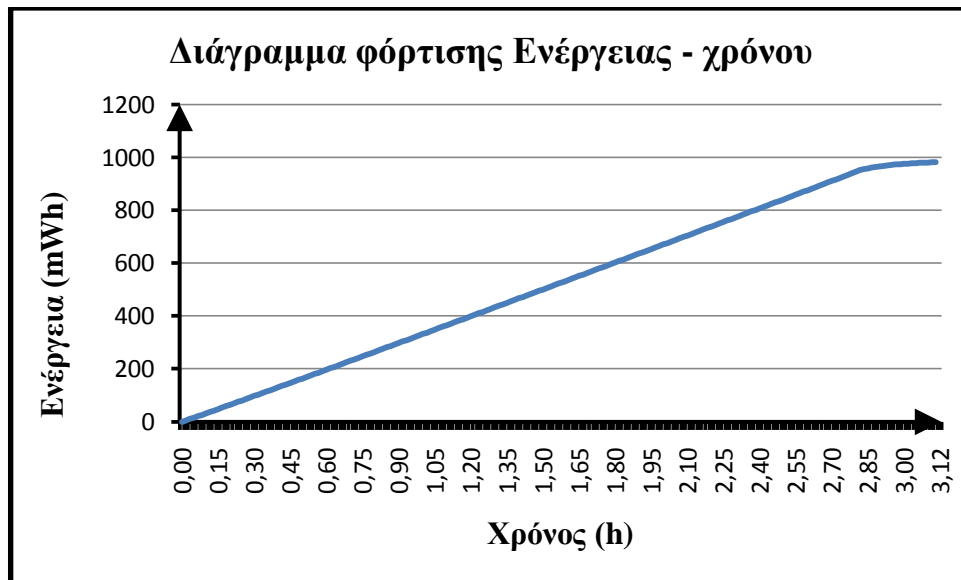
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	309,1103	0:00
Λήξη	35,9424	3:12



	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,092	0:00
Λήξη	3,6	3:12



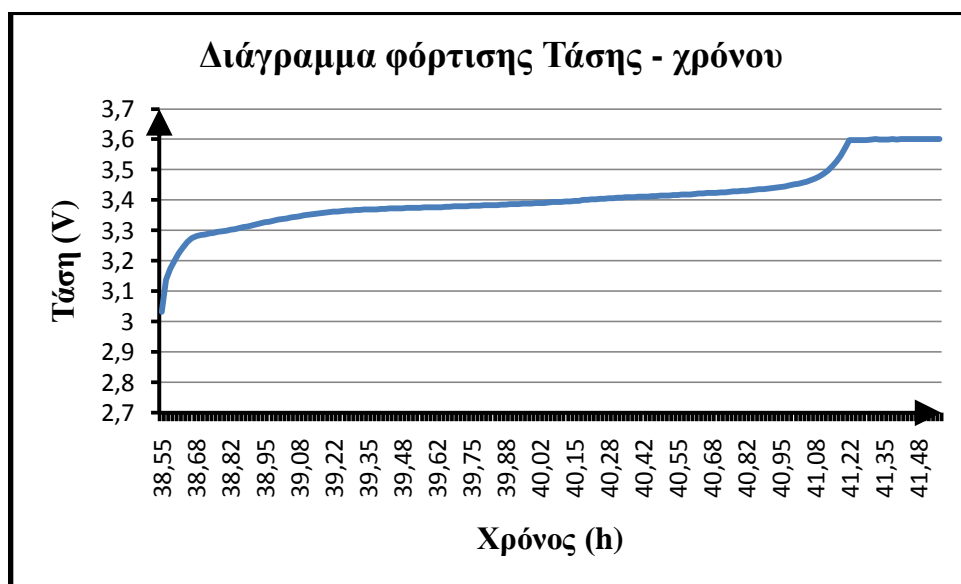
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	1,666	0:00
Λήξη	289,914	3:12



	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,103	0:00
Λήξη	981,025	3:12

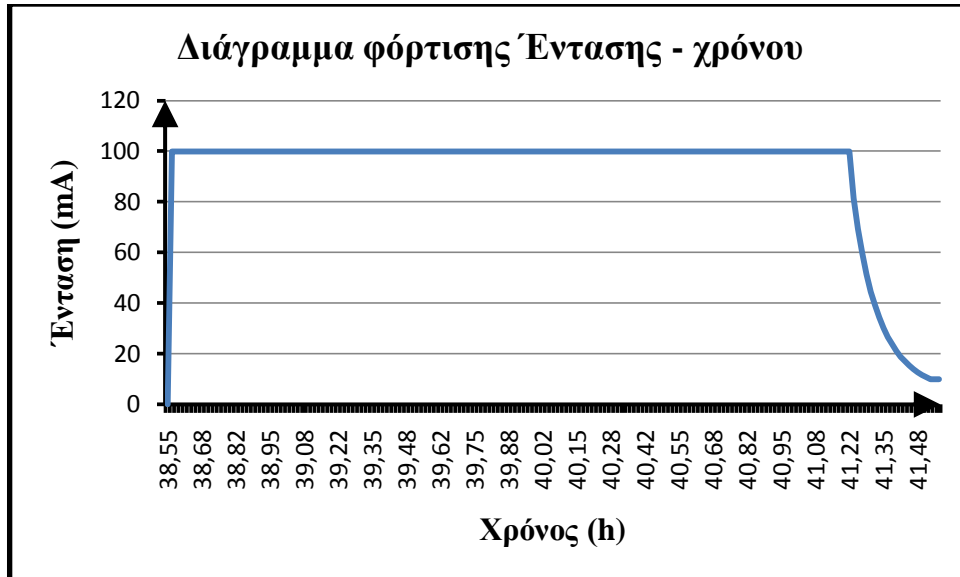
Χαρακτηριστικά 1^{ου} κύκλου:

- Τάση ανοικτού κυκλώματος, σε πλήρως φορτισμένο καθεστώς, καταγράφεται σε 3,6V.
- Τάση στο τέλος αποφόρτισης καταγράφεται σε 2,5V, με σκοπό την απουσία υπέρ-αποφόρτισης (over-discharge).
- Σταθερής έντασης ρεύμα (299,882 mA) διαρρέει το κύκλωμα καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας αποφόρτισης.
- Πολύ καλή συμπεριφορά της απόδοσης της ισχύς της μπαταρίας παρατηρείται κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης (σχεδόν σταθερή στο μεγαλύτερο μέρος).
- Άριστη αποτύπωση της πορείας εξέλιξης τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας παρατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας αποφόρτισης (απόλυτα γραμμική πορεία).
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 3:12 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 56 min.

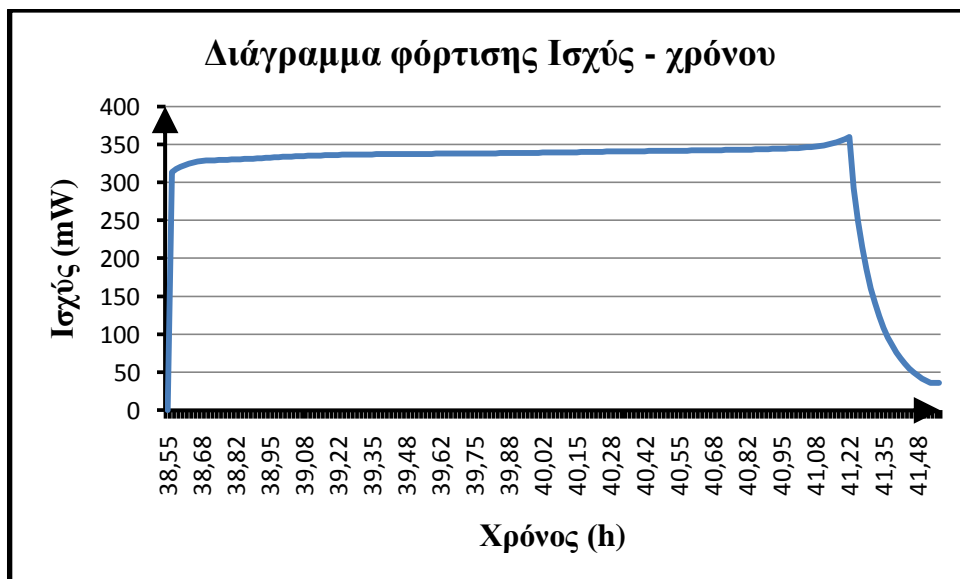


10^{ος}
κύκλος

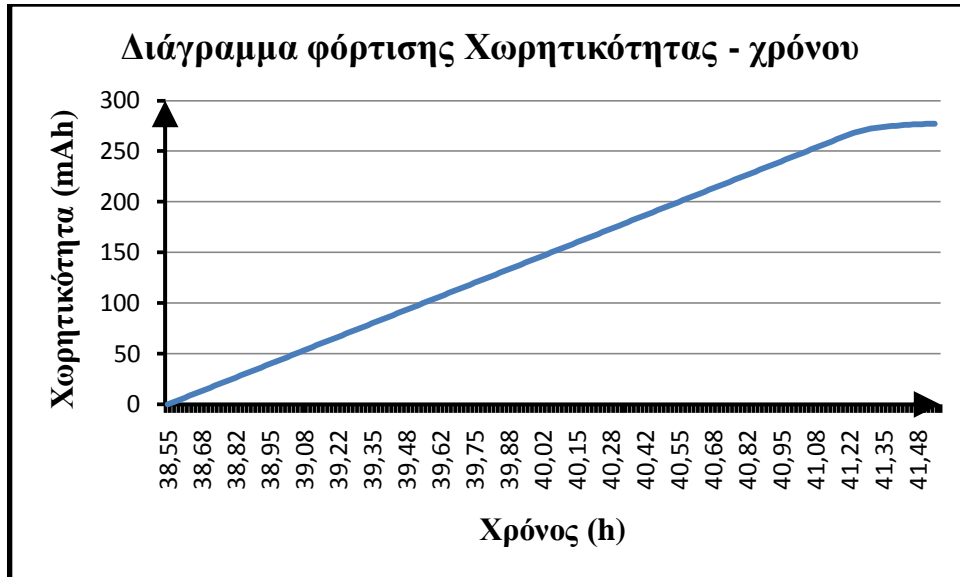
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,137	0:00
Λήξη	3,6	2:59



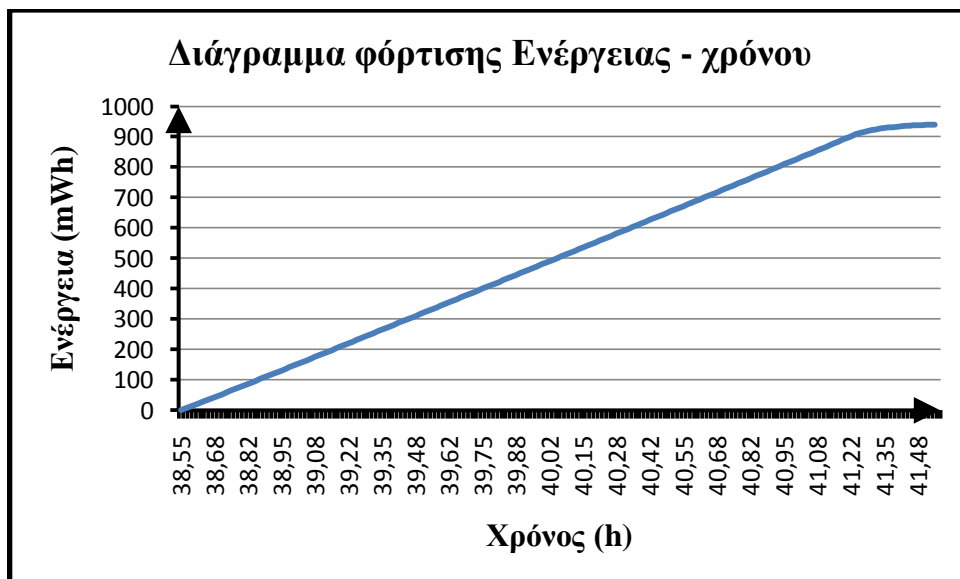
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,965	2:59



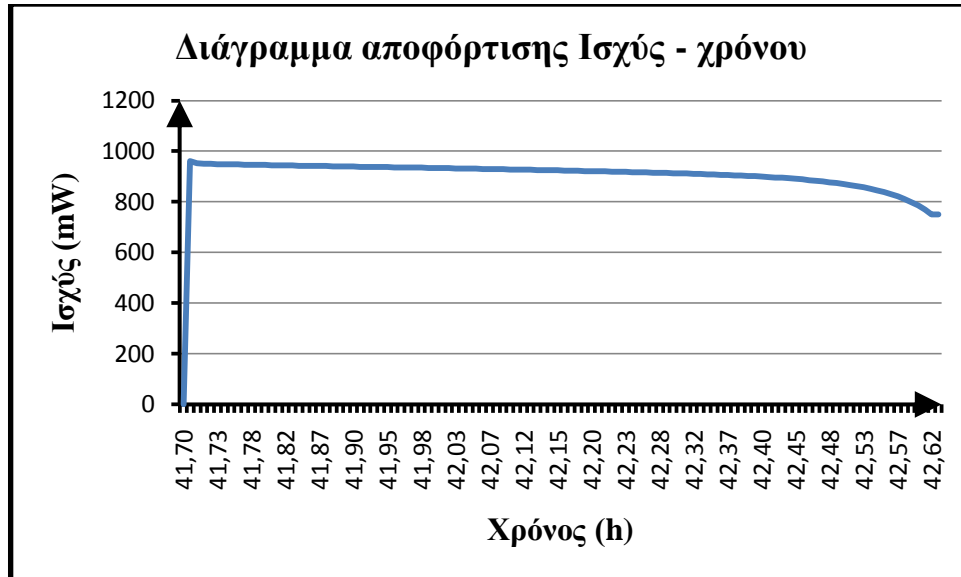
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	313,609	0:00
Λήξη	35,874	2:59



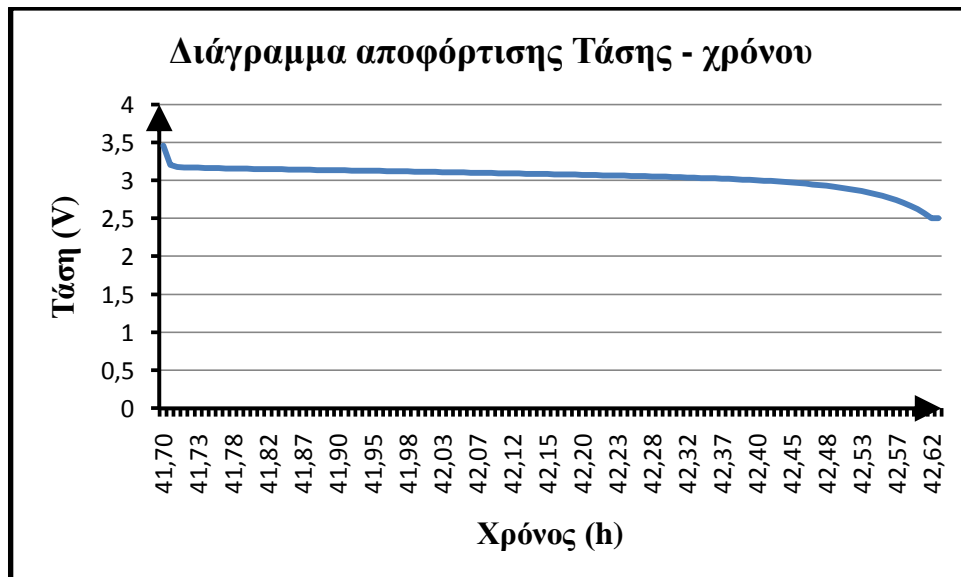
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	1,666	0:00
Λήξη	277,184	2:59



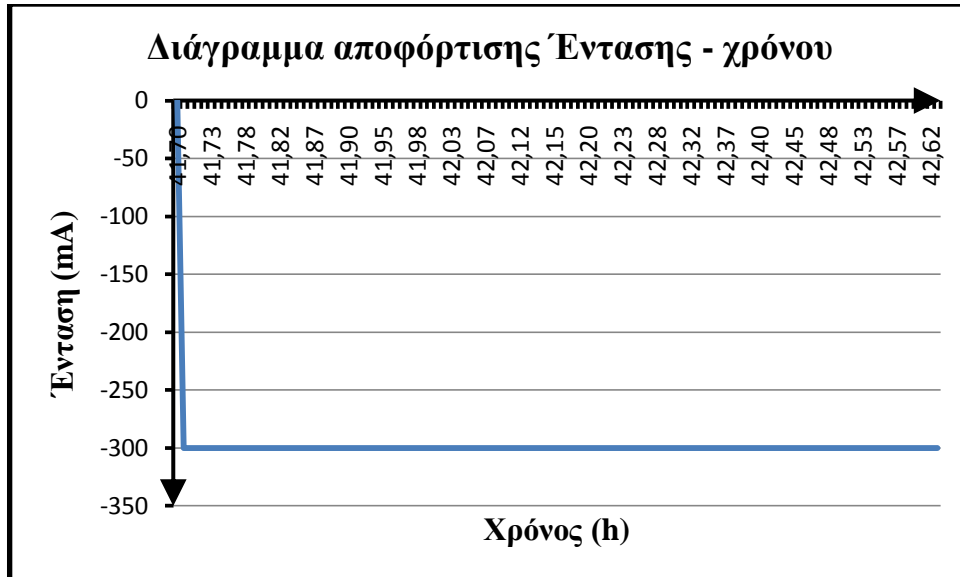
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,184	0:00
Λήξη	939,848	2:59



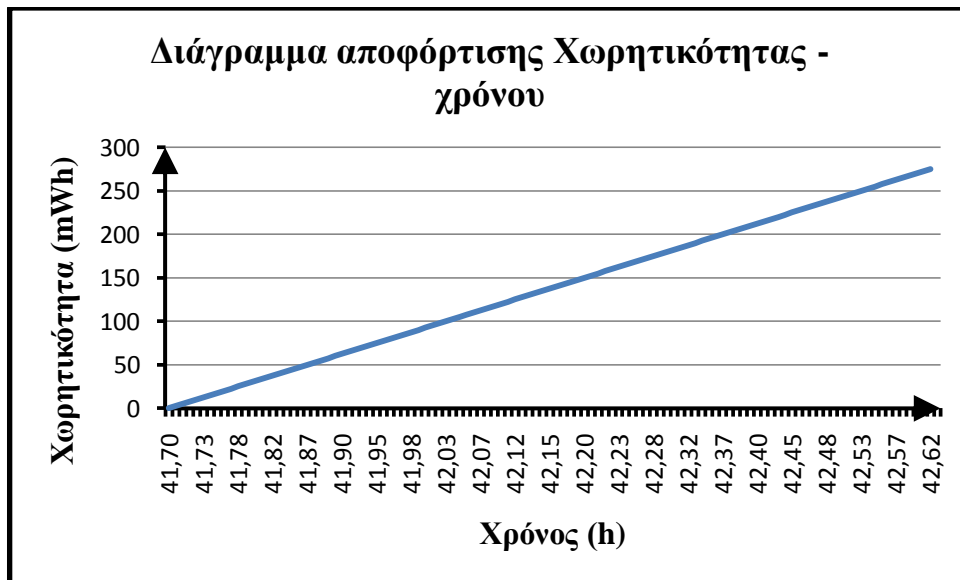
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	959,9223	0:00
Λήξη	749,705	0:54



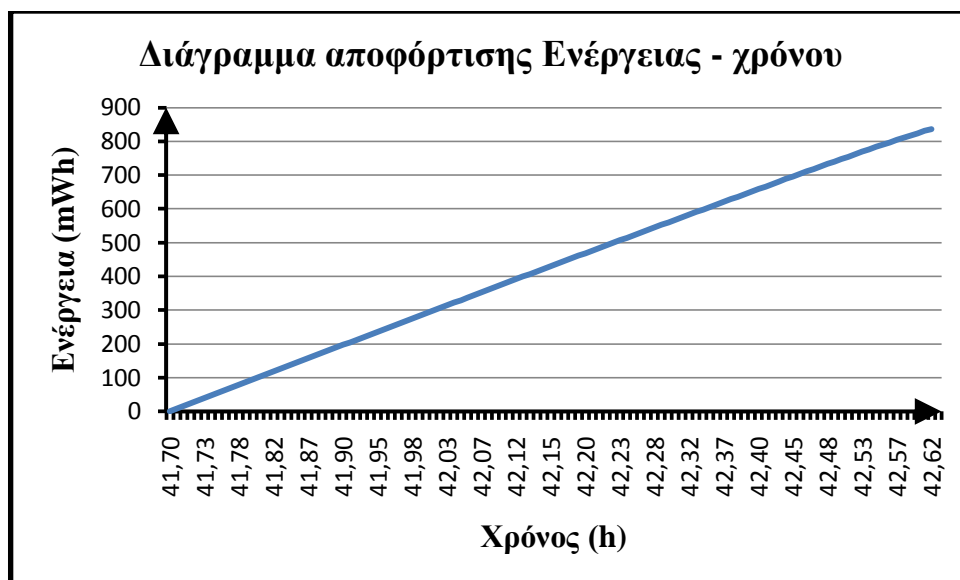
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,201	0:00
Λήξη	2,5	0:54



	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	299,882	0:00
Λήξη	299,882	0:54



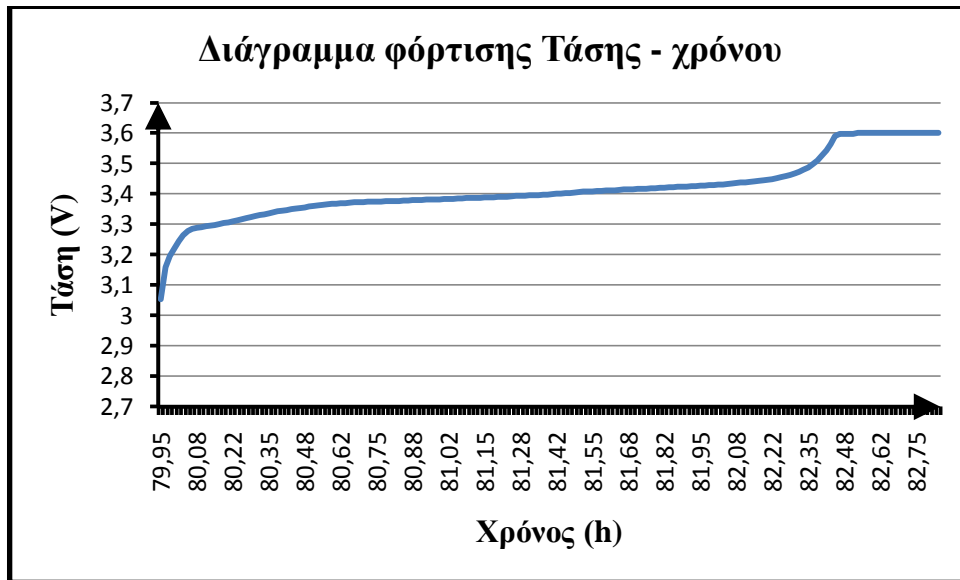
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,499	0:00
Λήξη	274,642	0:54



	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	8,107	0:00
Λήξη	836,28	0:54

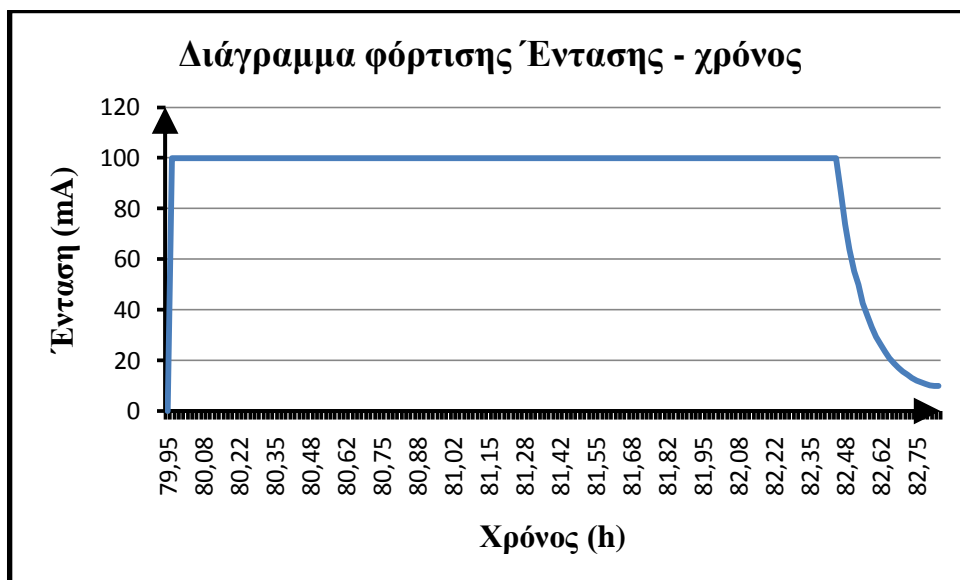
Χαρακτηριστικά 10^{ου} κύκλου:

- Πέραν των βασικών χαρακτηριστικών, που παρατηρήθηκαν στον 1^ο κύκλο, αποτυπώνεται μία πτώση στα ποιοτικά μεγέθη τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης. Γεγονός, που σημειώνει μείωση της ζωής της μπαταρίας.
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 2:59 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 54 min.

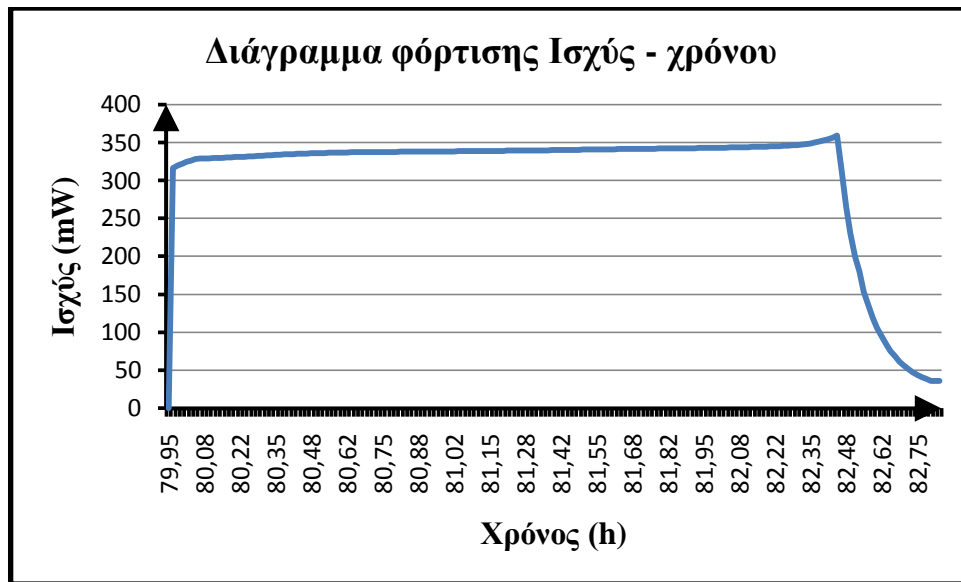


	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,159	0:00
Λήξη	3,6	2:51

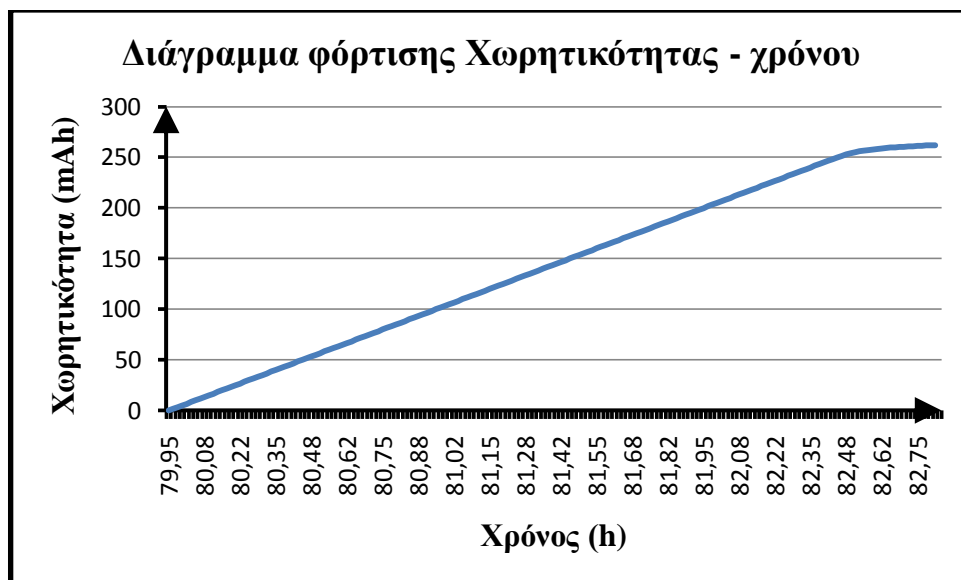
20^{ος}
κύκλος



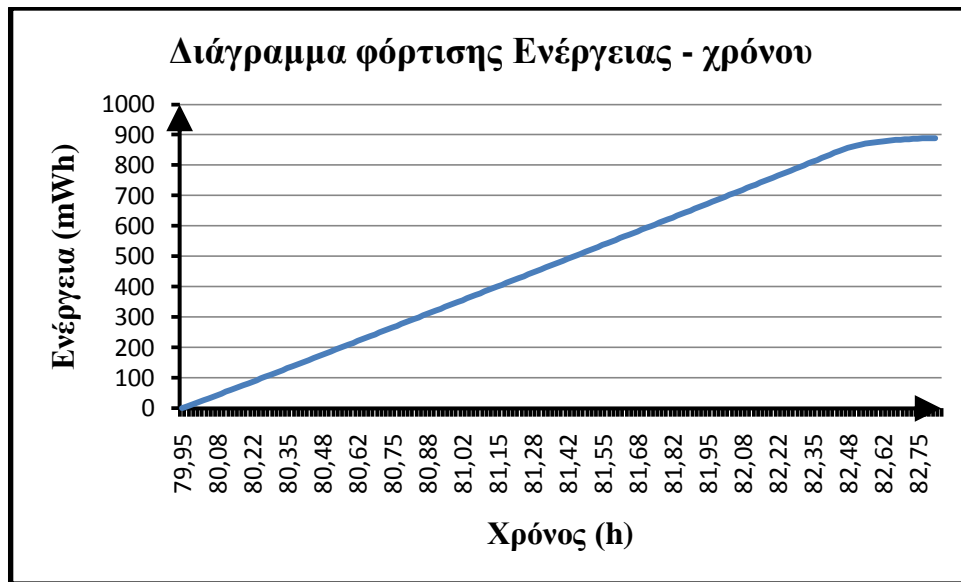
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,945	2:51



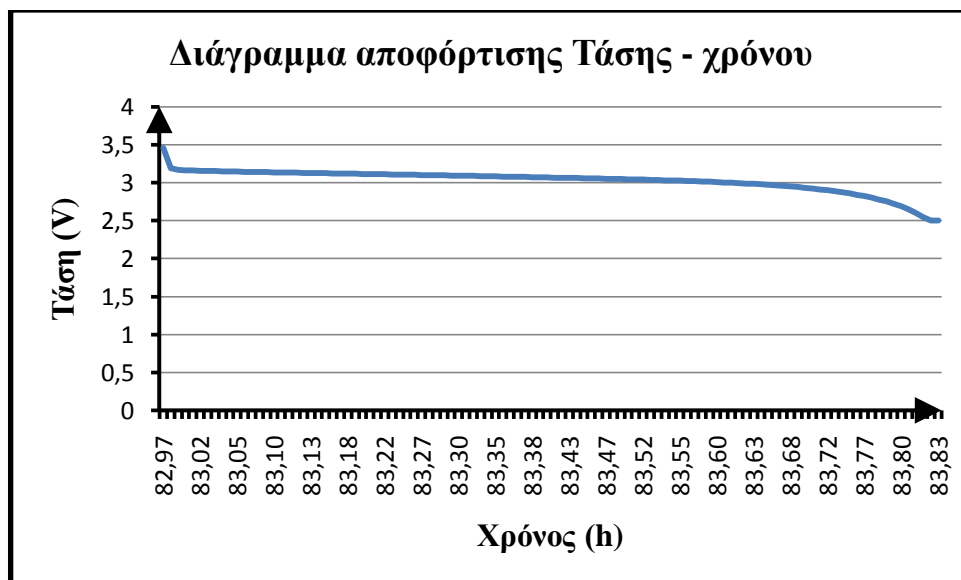
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	315,8084	0:00
Λήξη	35,802	2:51



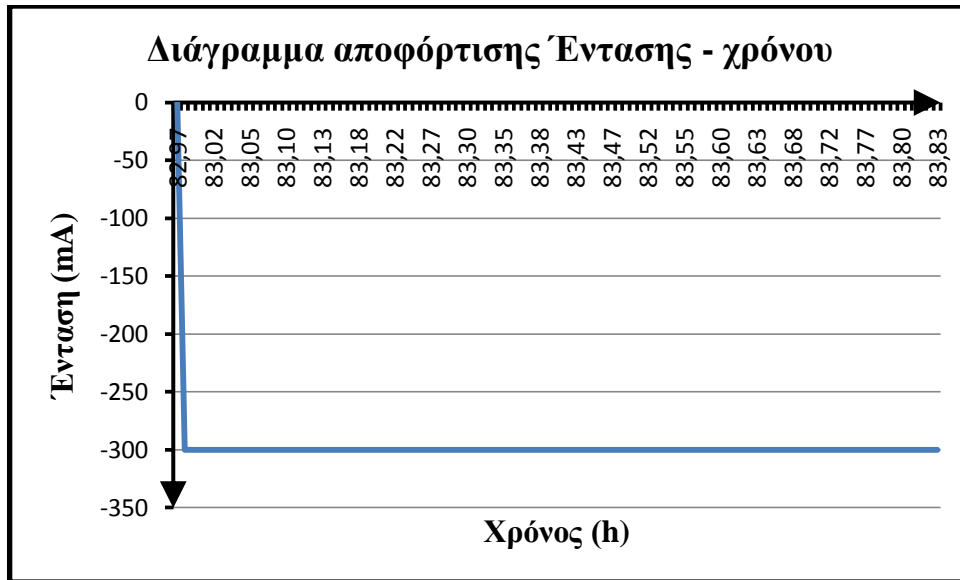
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	1,666	0:00
Λήξη	261,77	2:51



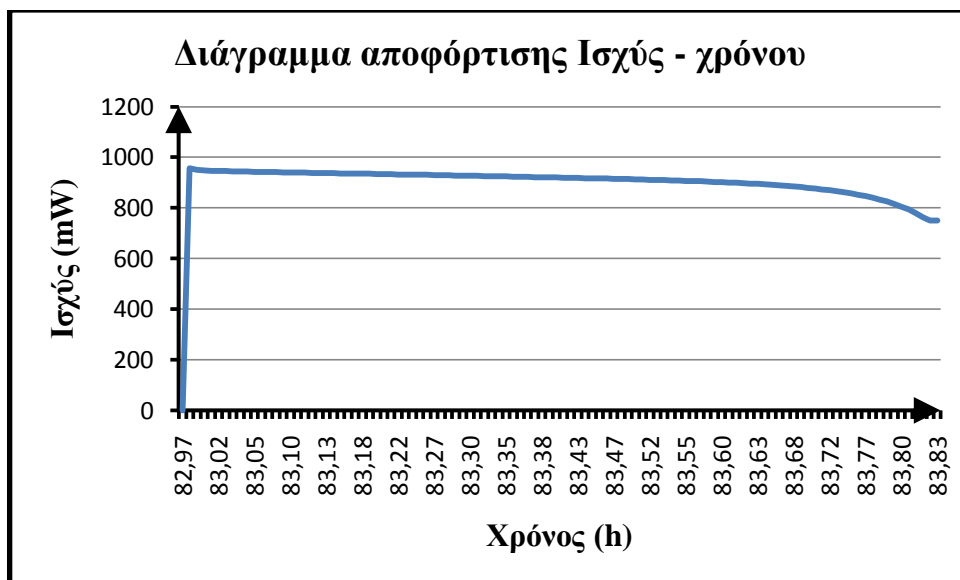
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,22	0:00
Λήξη	889,113	2:51



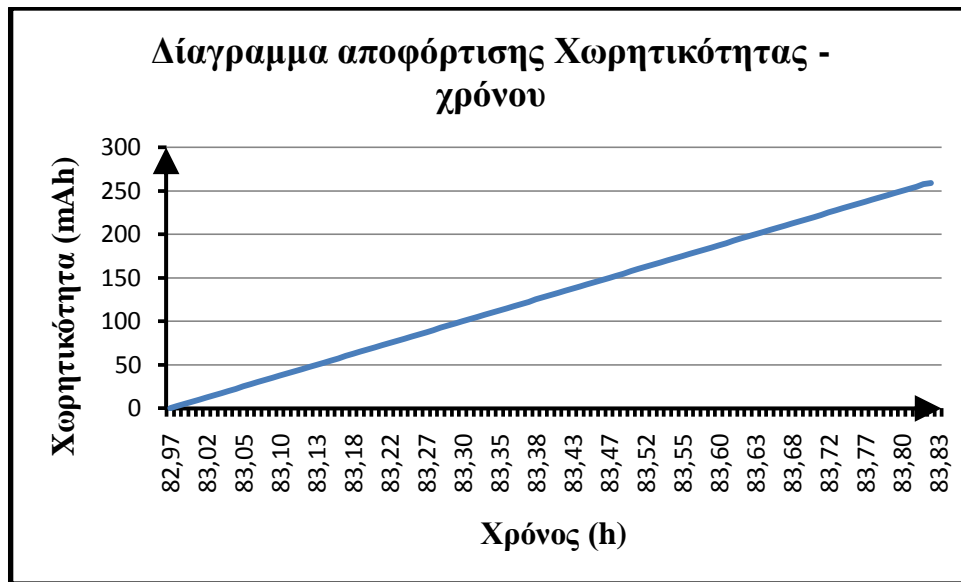
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,19	0:00
Λήξη	2,5	0:51



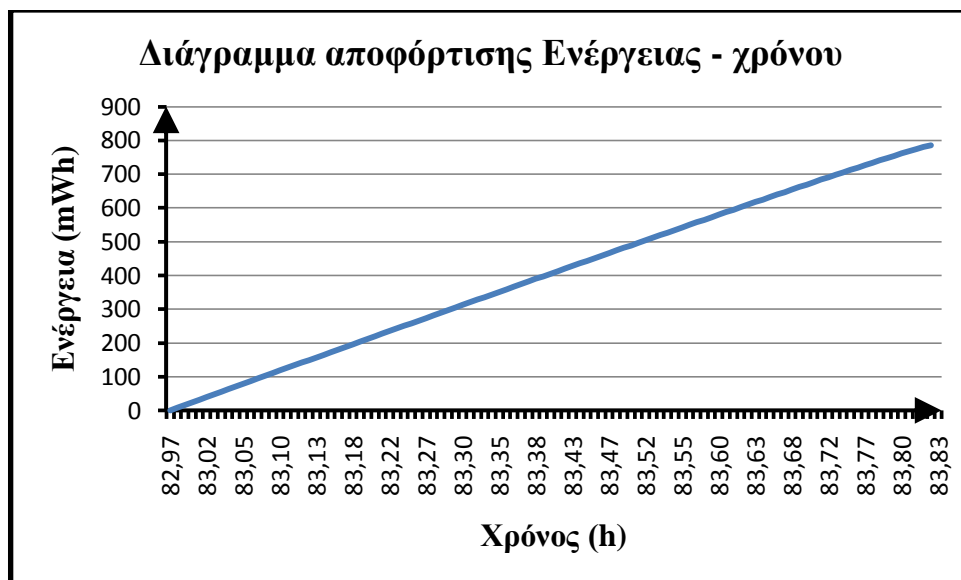
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	299,882	0:00
Λήξη	299,882	0:51



	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	956,6236	0:00
Λήξη	749,705	0:51



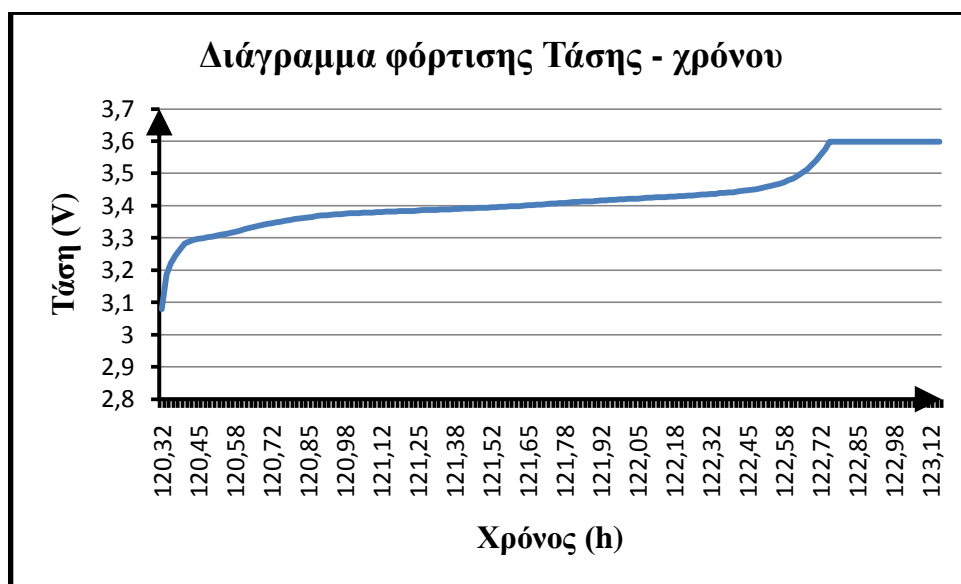
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,499	0:00
Λήξη	259,032	0:51



	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	8,077	0:00
Λήξη	785,16	0:51

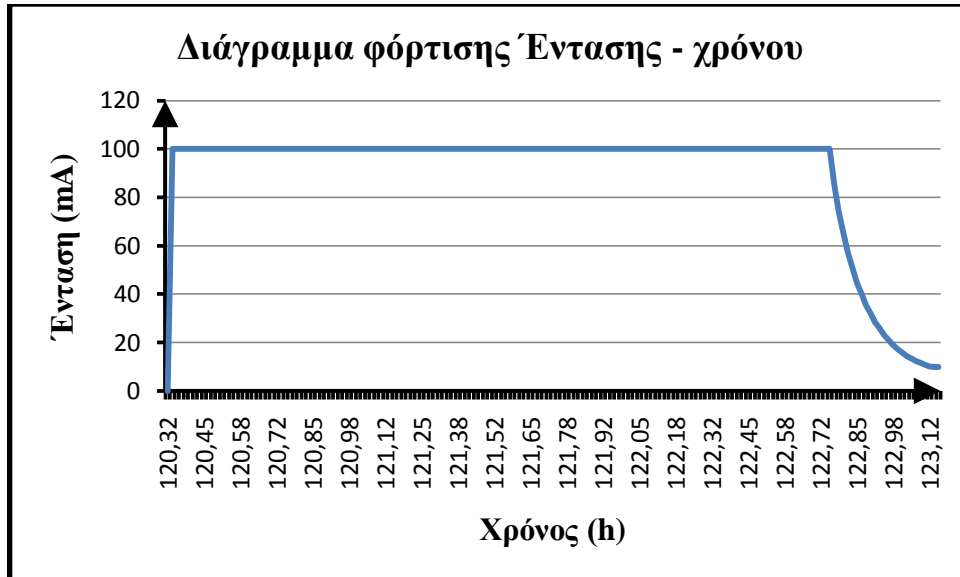
Χαρακτηριστικά 20^{ου} κύκλου:

- Η πτώση στην τιμή των ποιοτικών μεγεθών, τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης, συνεχίζεται. Γεγονός, που σημειώνει περαιτέρω μείωση της ζωής της μπαταρίας.
- Αυξάνει η τιμή της παρεχόμενης ισχύς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης, με σκοπό την υπέρβαση των εσωτερικών αντιστάσεων της μπαταρίας και την εξασφάλιση του απαιτούμενου επιπέδου των ποιοτικών μεγεθών της.
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 2:51 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 51 min.

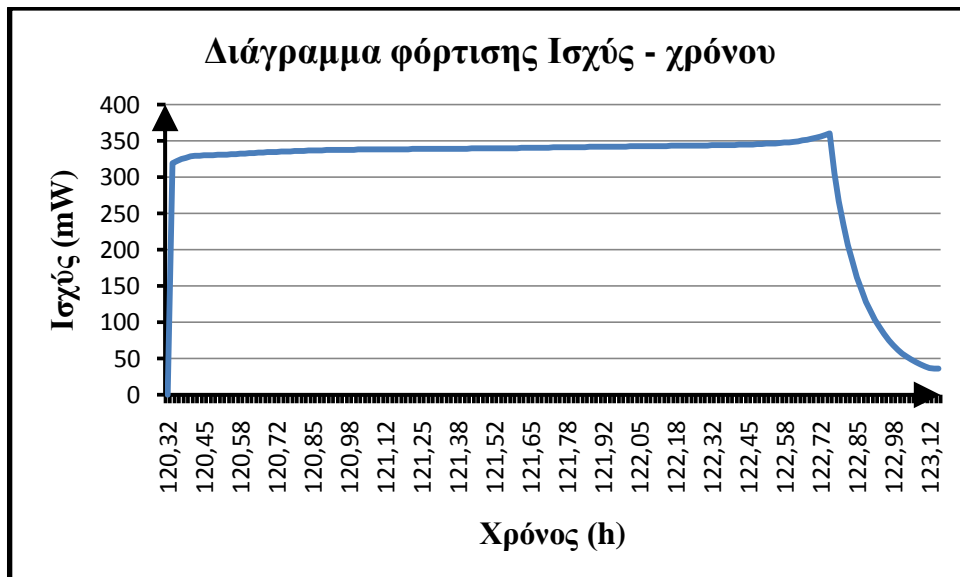


30^{ος}
κύκλος

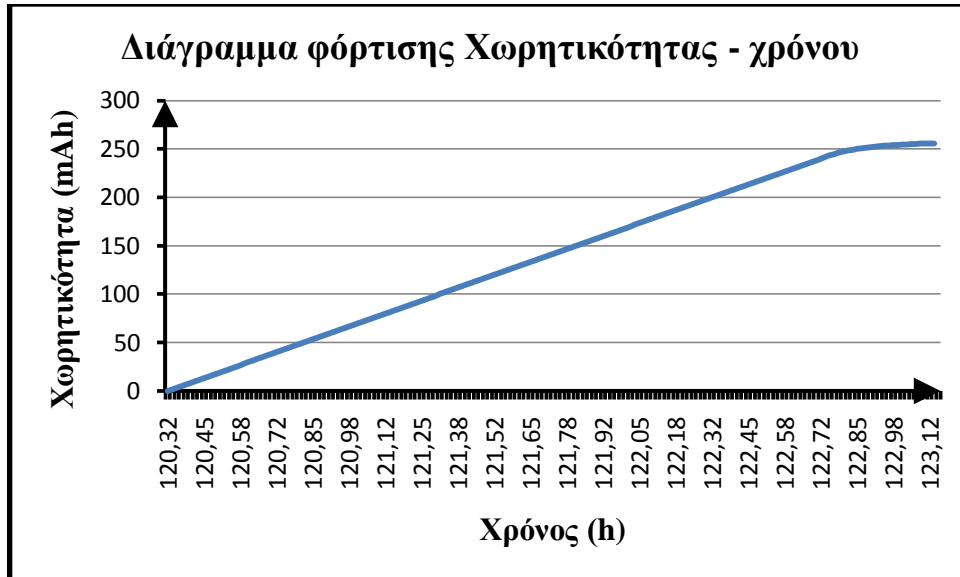
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,187	0:00
Λήξη	3,599	2:48



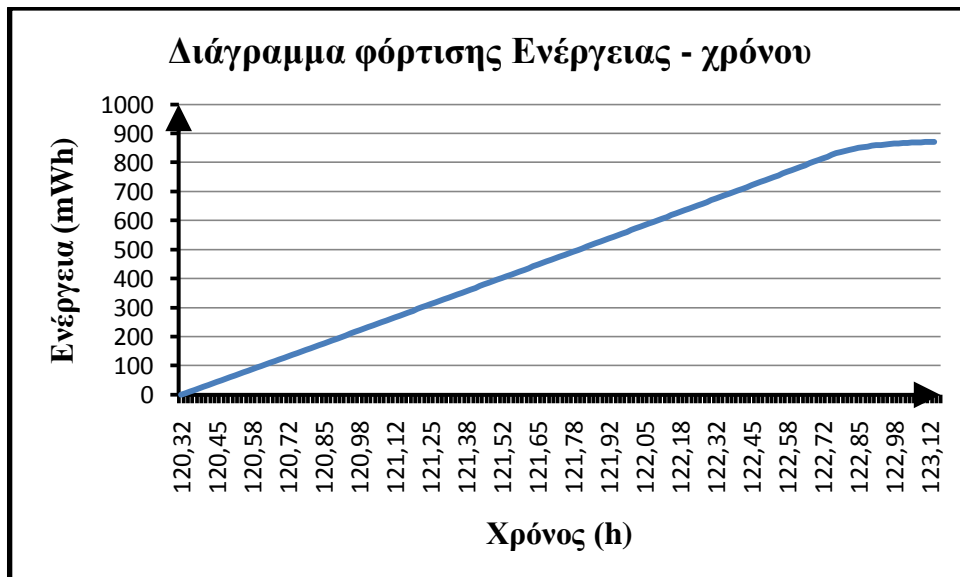
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,984	2:48



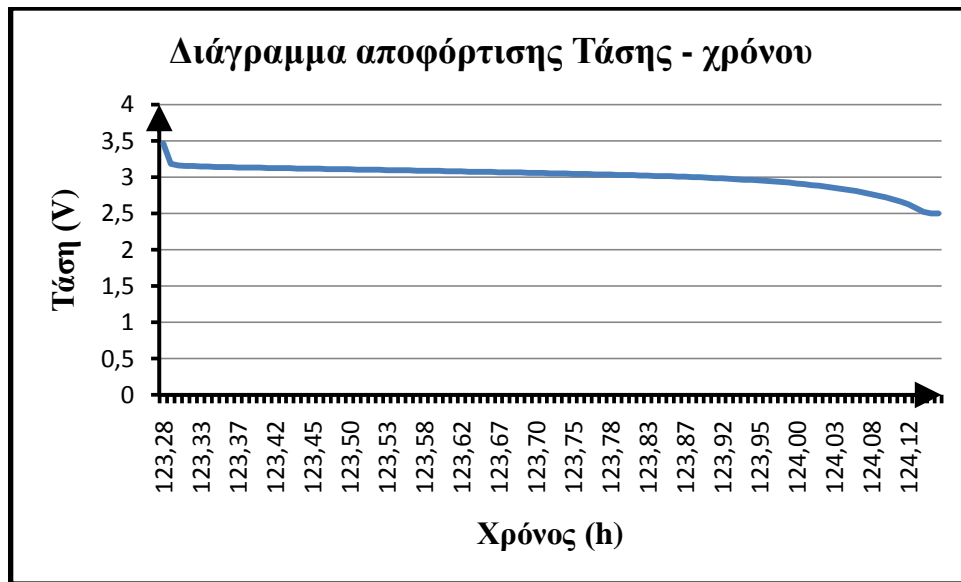
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	318,6076	0:00
Λήξη	35,93242	2:48



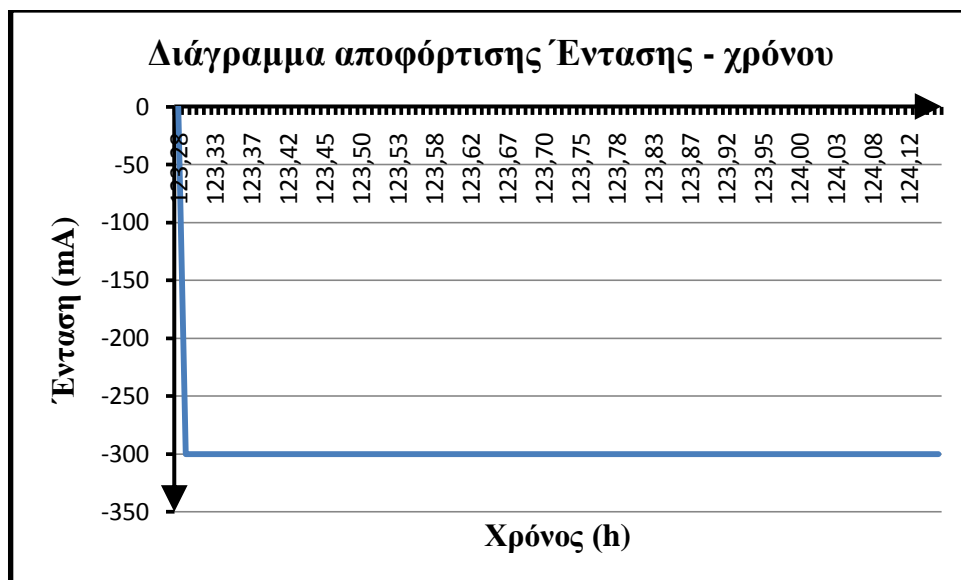
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	1,663	0:00
Λήξη	255,798	2:48



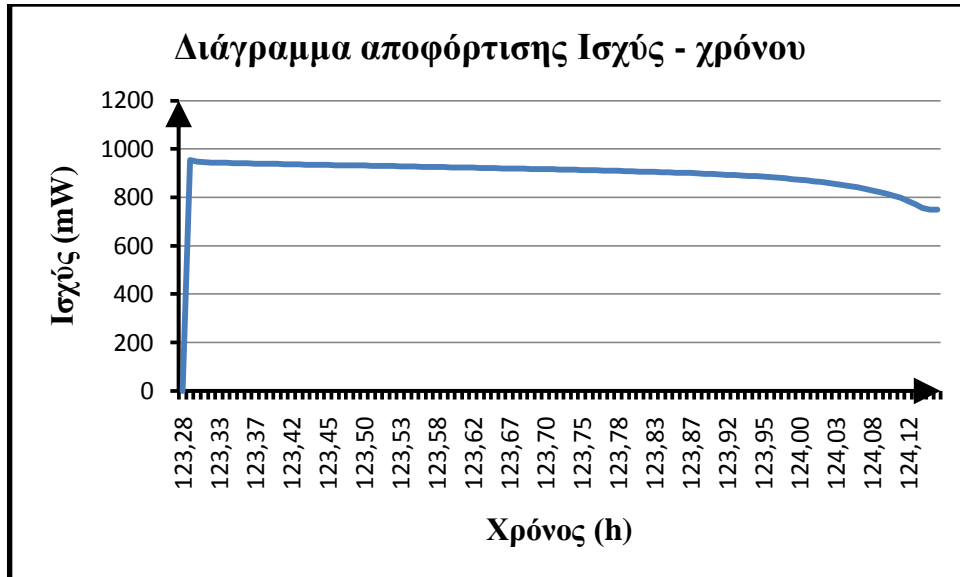
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,261	0:00
Λήξη	870,875	2:48



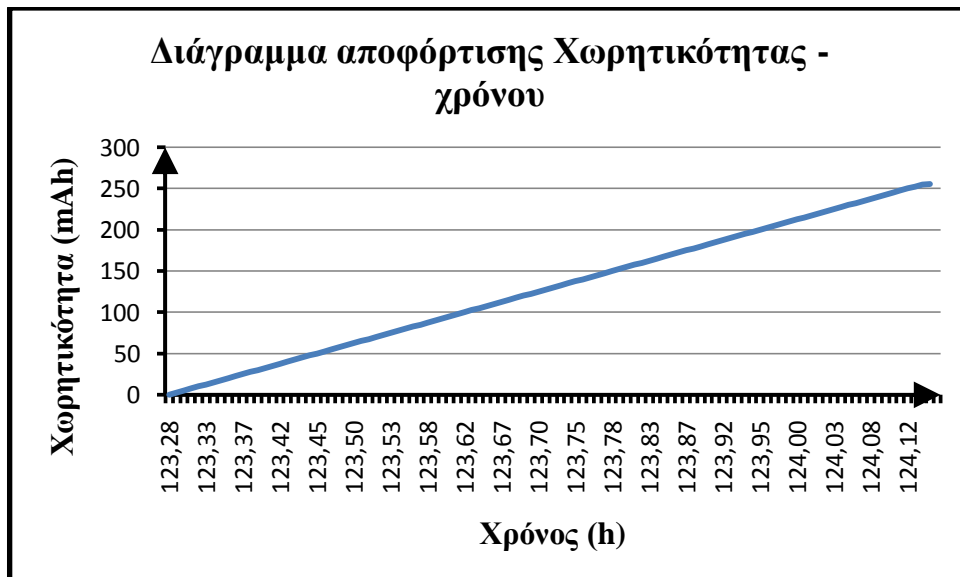
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,18	0:00
Λήξη	2,5	0:51



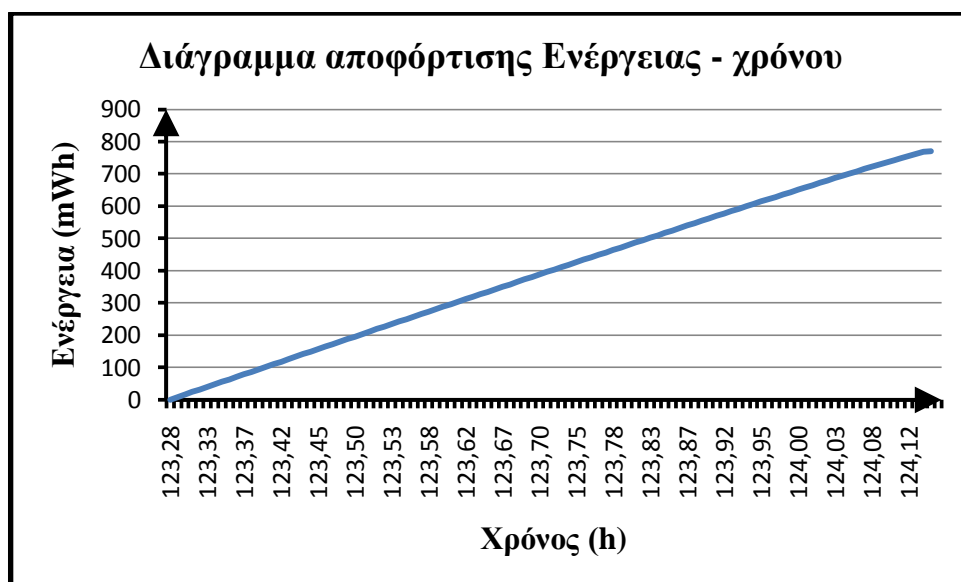
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	299,882	0:00
Λήξη	299,882	0:51



	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	953,6248	0:00
Λήξη	749,705	0:51



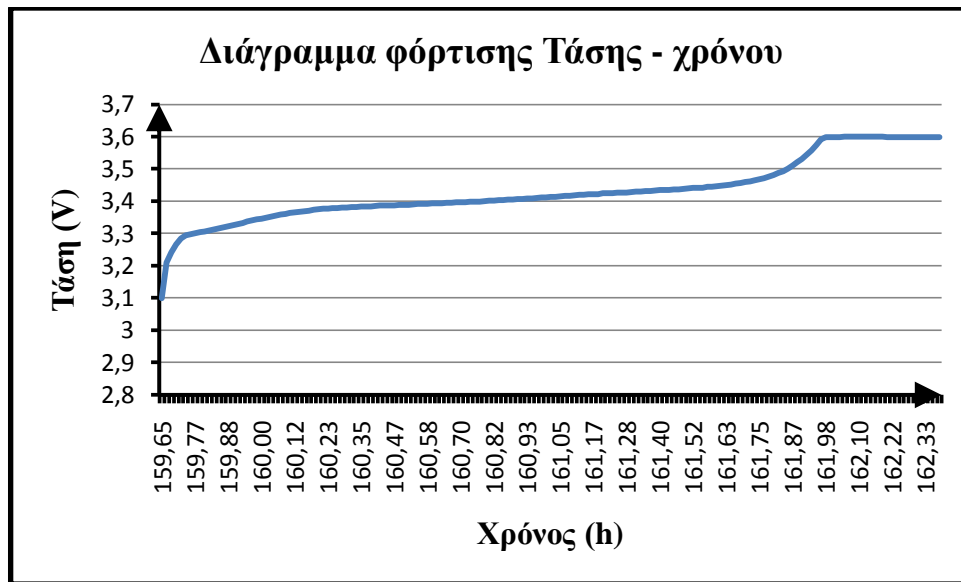
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,498	0:00
Λήξη	255,657	0:51



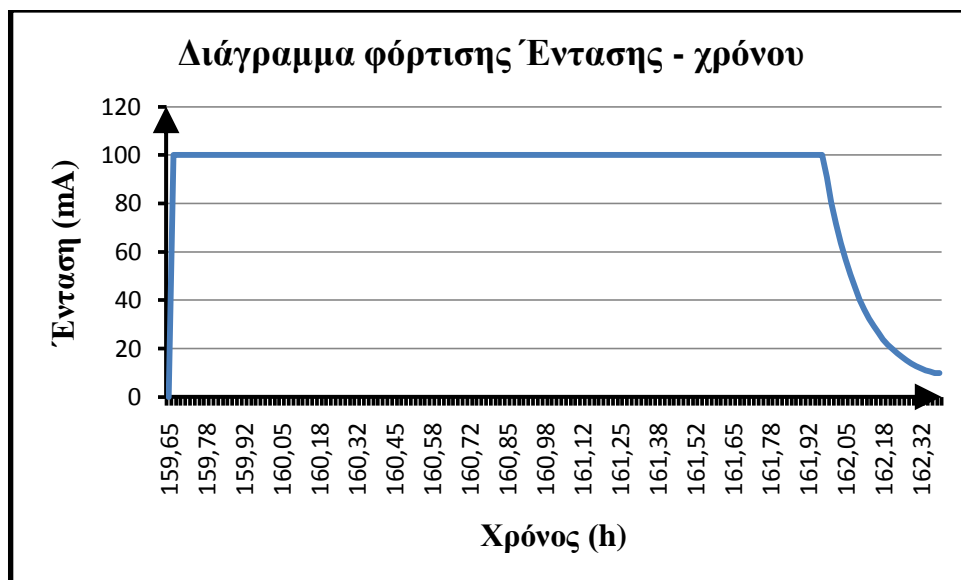
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	8,048	0:00
Λήξη	770,398	0:51

Χαρακτηριστικά 30^{ου} κύκλου:

- Η πτώση στην τιμή των ποιοτικών μεγεθών, τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης, συνεχίζεται. Γεγονός, που σημειώνει περαιτέρω μείωση της ζωής της μπαταρίας.
- Αυξάνει η τιμή της παρεχόμενης ισχύος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης, με σκοπό την υπέρβαση των εσωτερικών αντιστάσεων της μπαταρίας και την εξασφάλιση του απαιτούμενου επιπέδου των ποιοτικών μεγεθών της.
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 2:48 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 51 min.

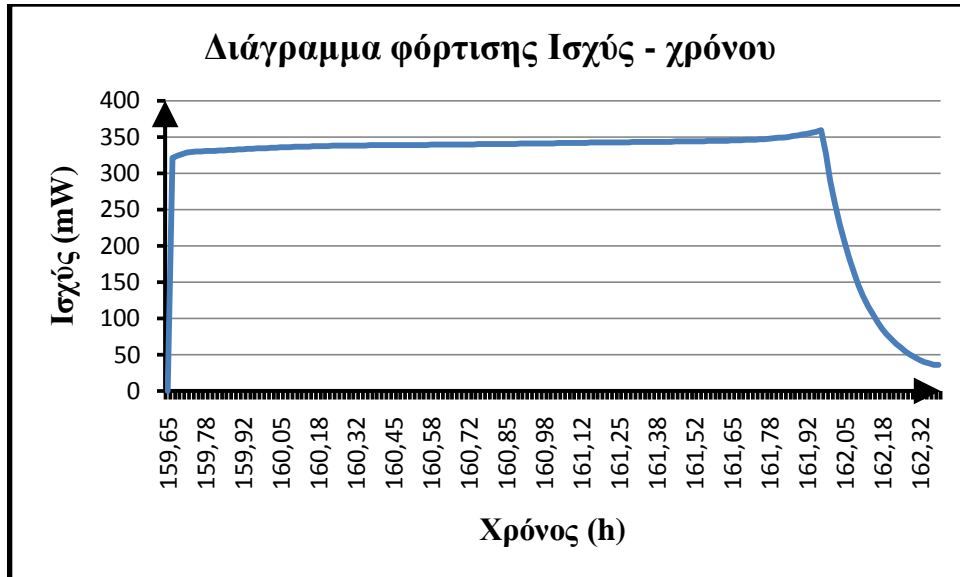


	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,21	0:00
Λήξη	3,599	2:42

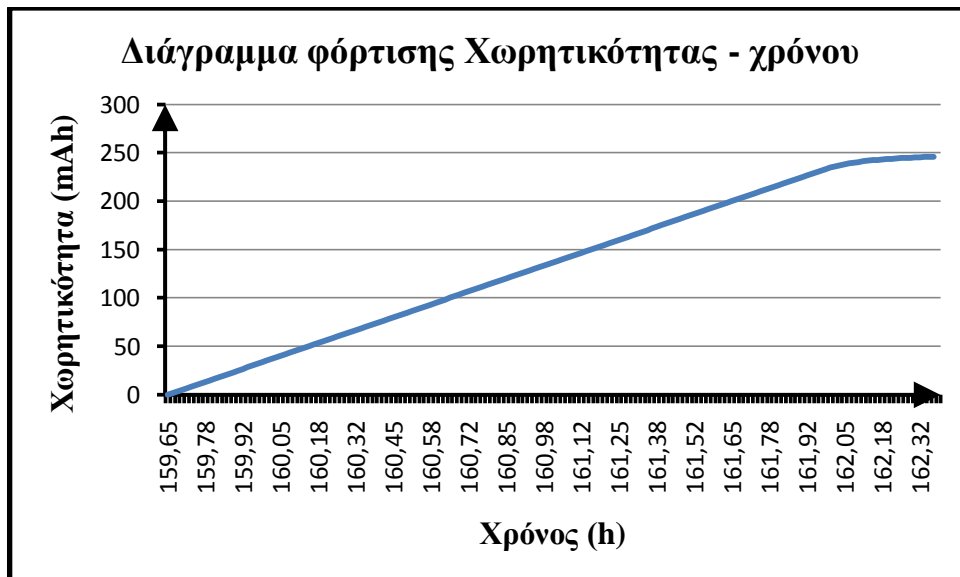


	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,982	2:42

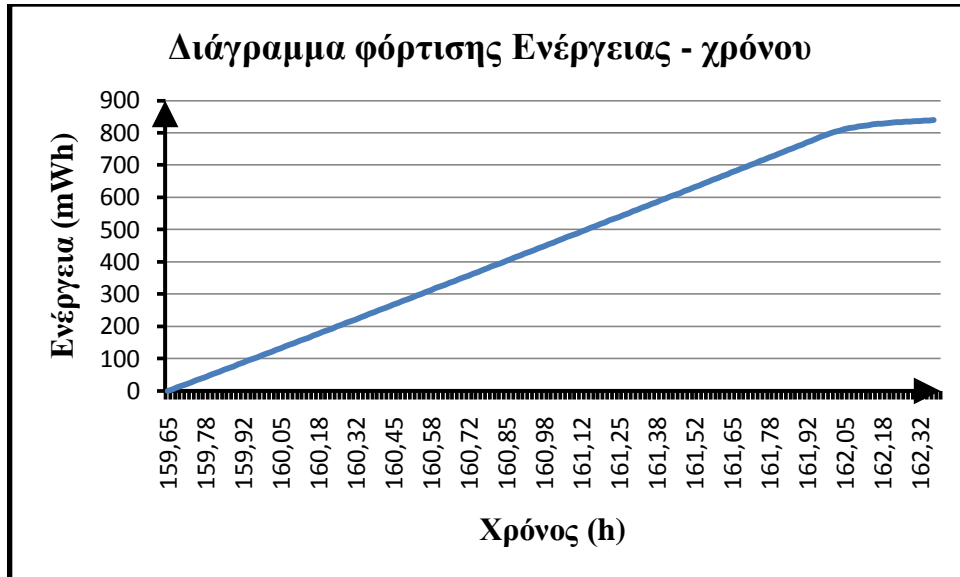
40^{ος}
κύκλος



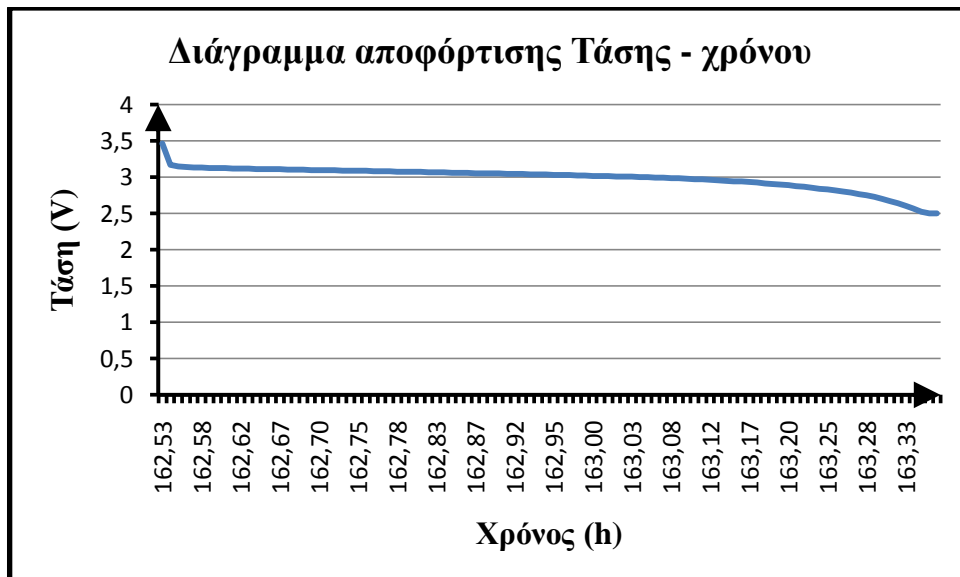
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	320,9069	0:00
Λήξη	35,92522	2:42



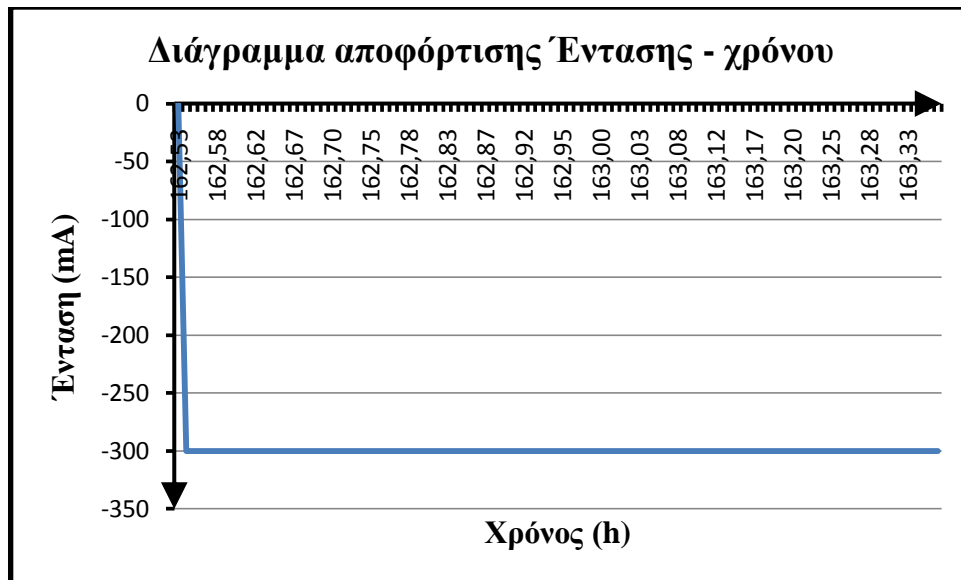
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	1,666	0:00
Λήξη	245,82	2:42



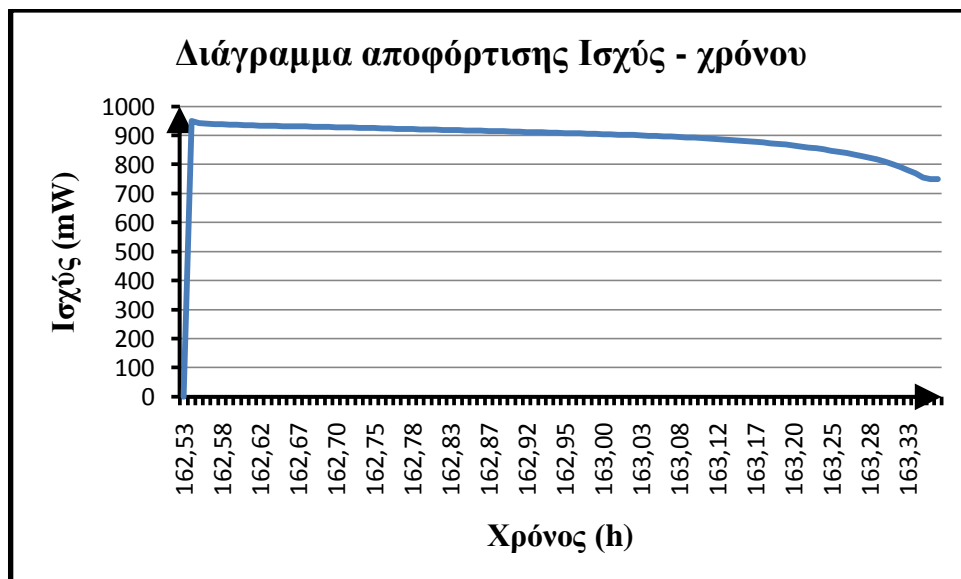
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,308	0:00
Λήξη	838,885	2:42



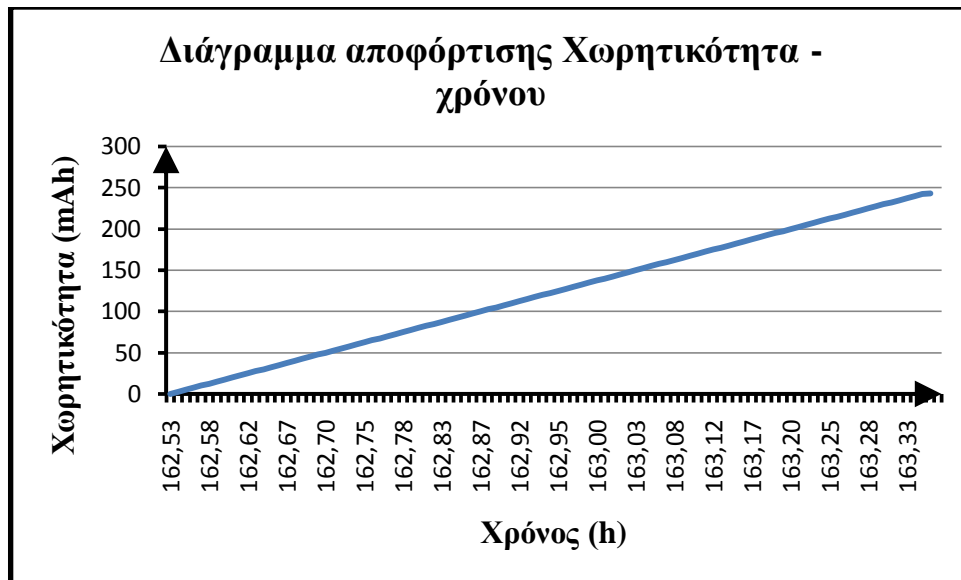
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,165	0:00
Λήξη	2,5	0:48



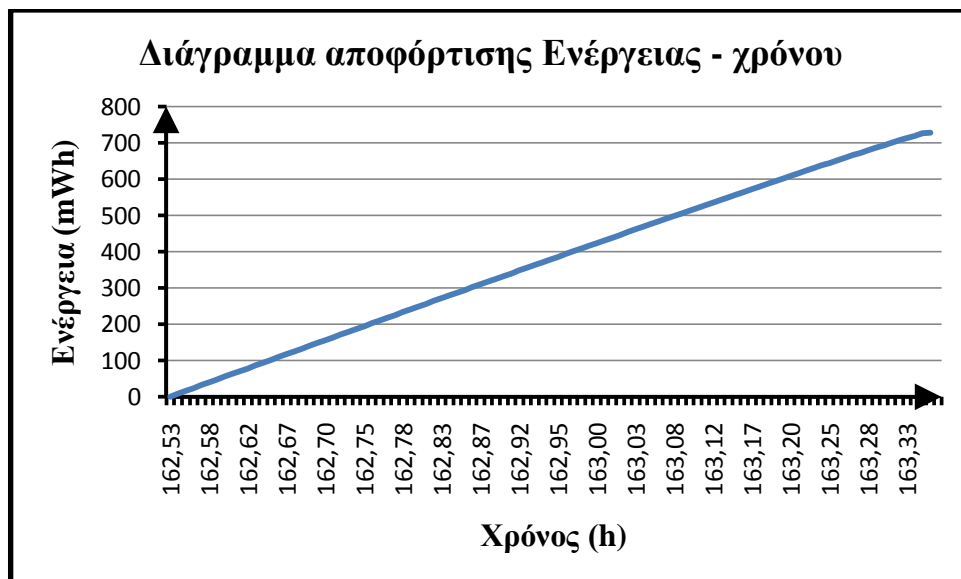
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	299,882	0:00
Λήξη	299,882	0:48



	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	949,1265	0:00
Λήξη	749,705	0:48



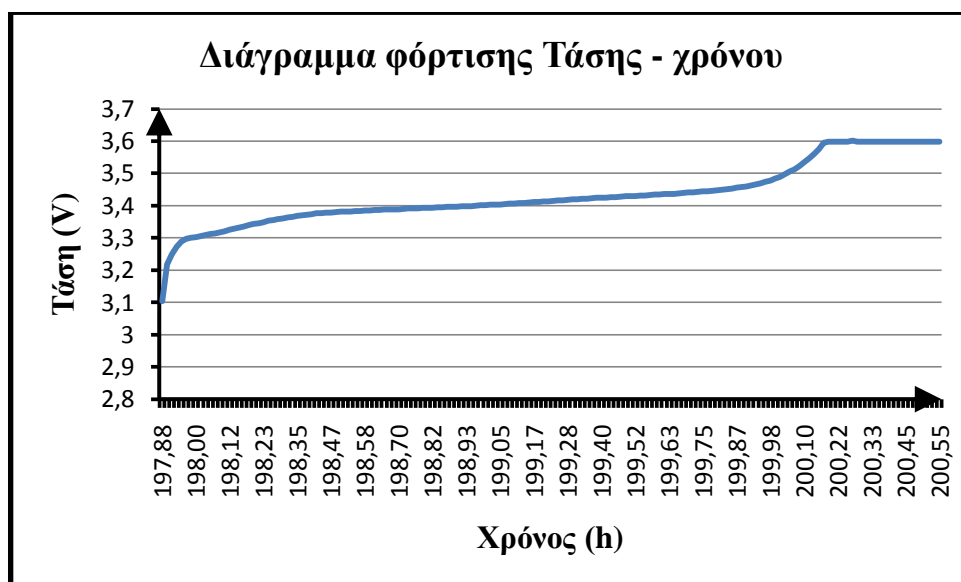
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,499	0:00
Λήξη	243,129	0:48



	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	8,012	0:00
Λήξη	727,148	0:48

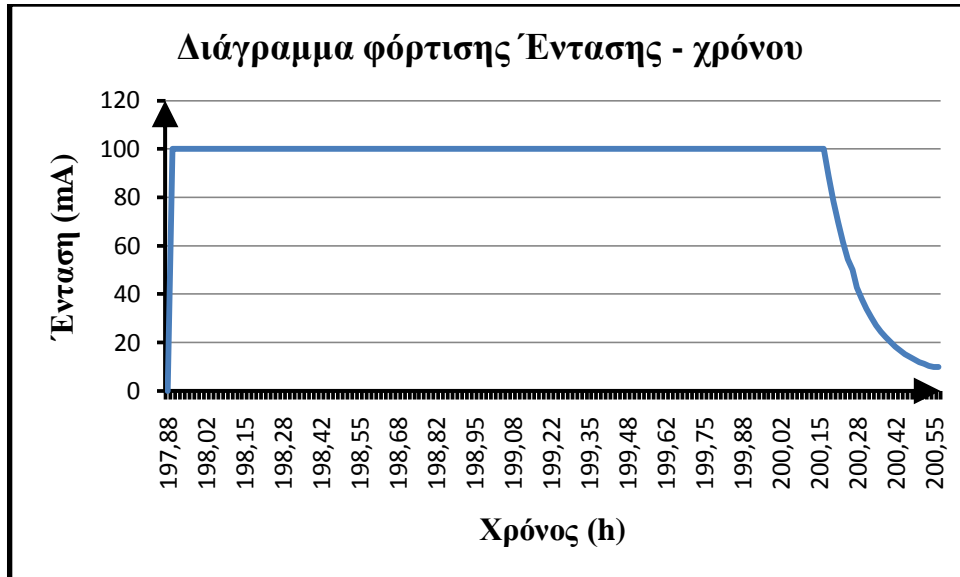
Χαρακτηριστικά 40^{ου} κύκλου:

- Η πτώση στην τιμή των ποιοτικών μεγεθών, τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης, συνεχίζεται. Γεγονός, που σημειώνει περαιτέρω μείωση της ζωής της μπαταρίας.
- Αυξάνει η τιμή της παρεχόμενης ισχύς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης, με σκοπό την υπέρβαση των εσωτερικών αντιστάσεων της μπαταρίας και την εξασφάλιση του απαιτούμενου επιπέδου των ποιοτικών μεγεθών της.
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 2:42 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 48 min.

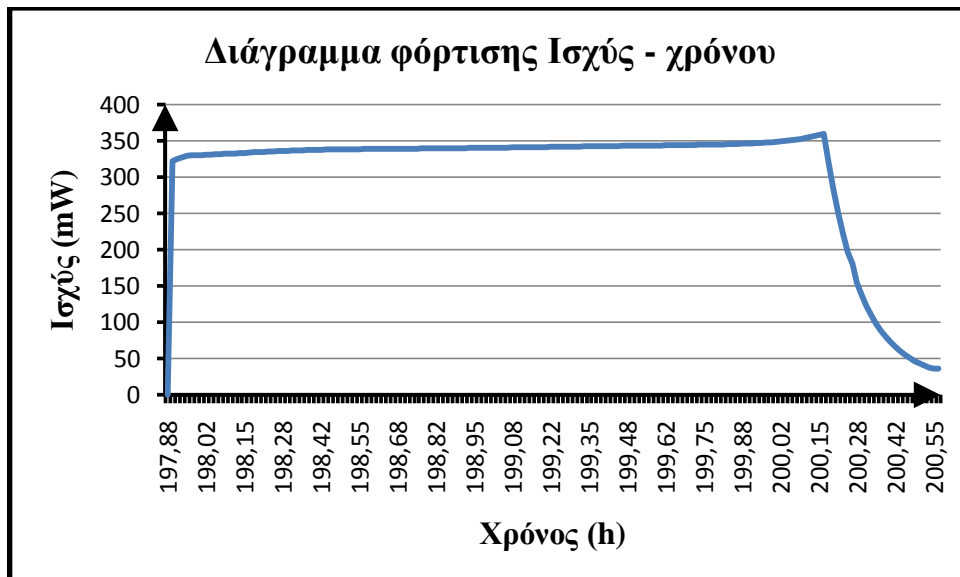


50^{ος}
κύκλος

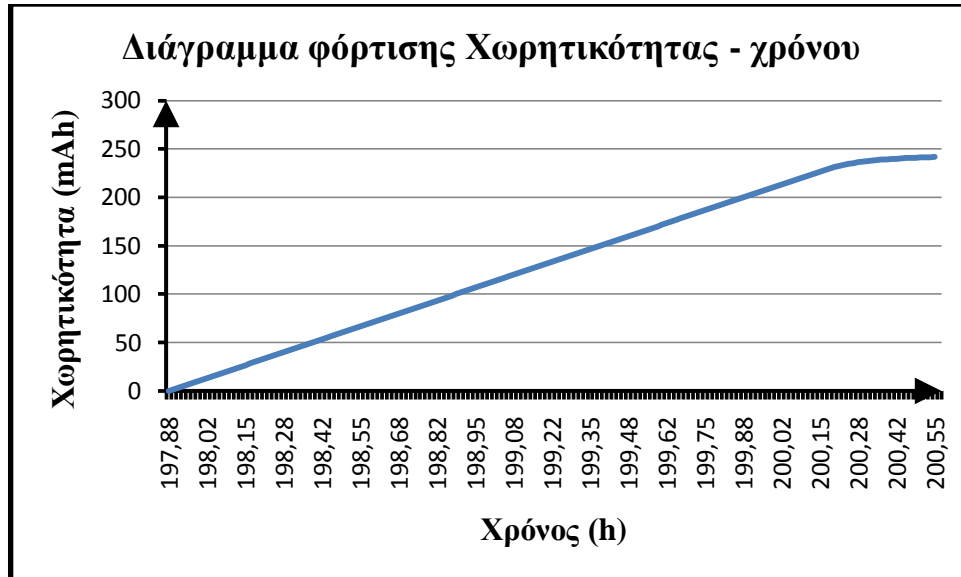
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,218	0:00
Λήξη	3,599	2:39



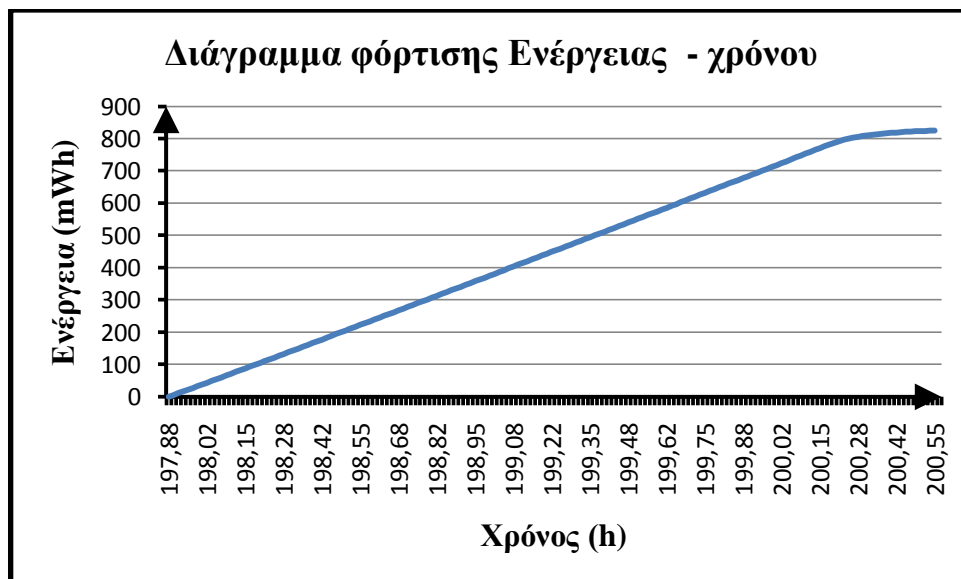
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,984	2:39



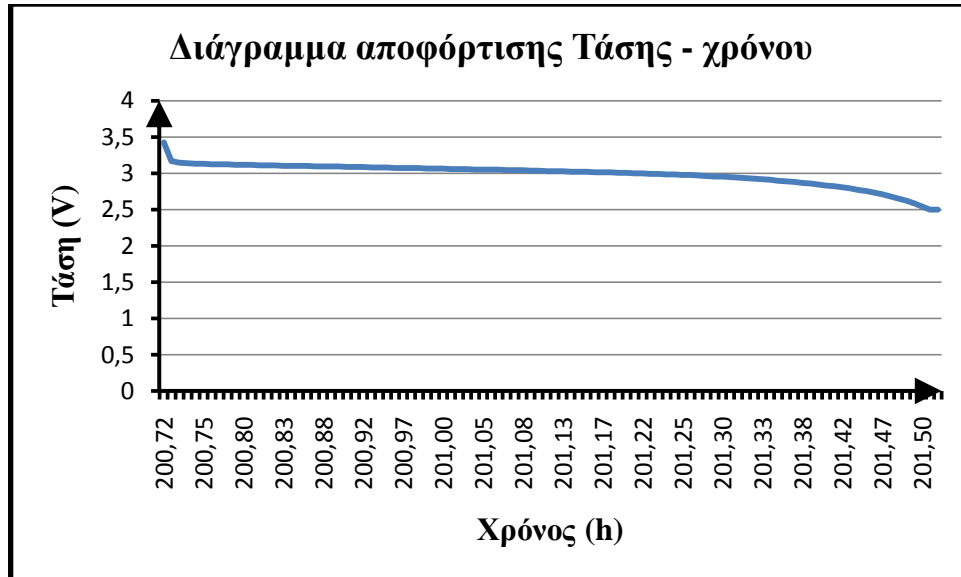
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	321,7067	0:00
Λήξη	35,93242	2:39



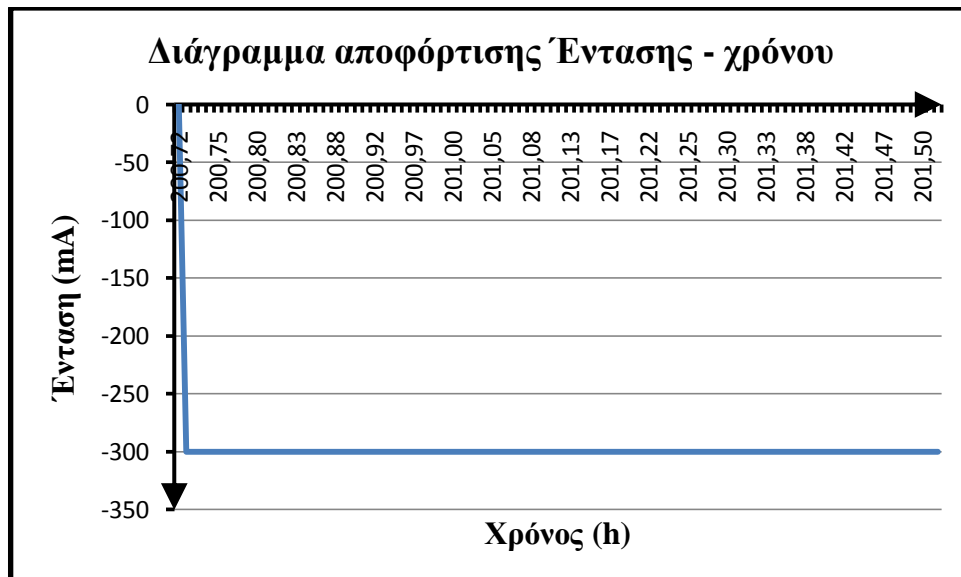
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	1,666	0:00
Λήξη	241,601	2:39



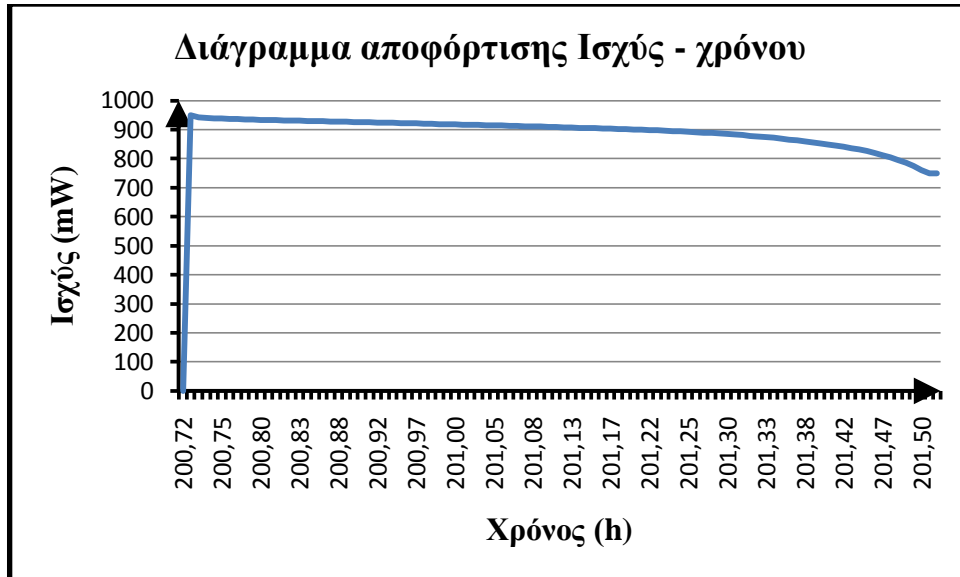
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,321	0:00
Λήξη	824,836	2:39



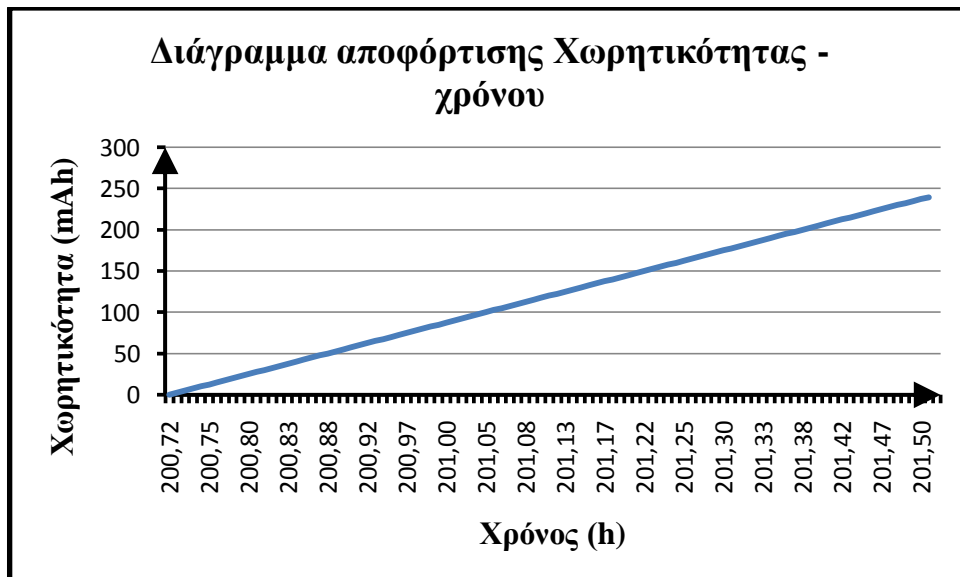
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,164	0:00
Λήξη	2,5	0:47



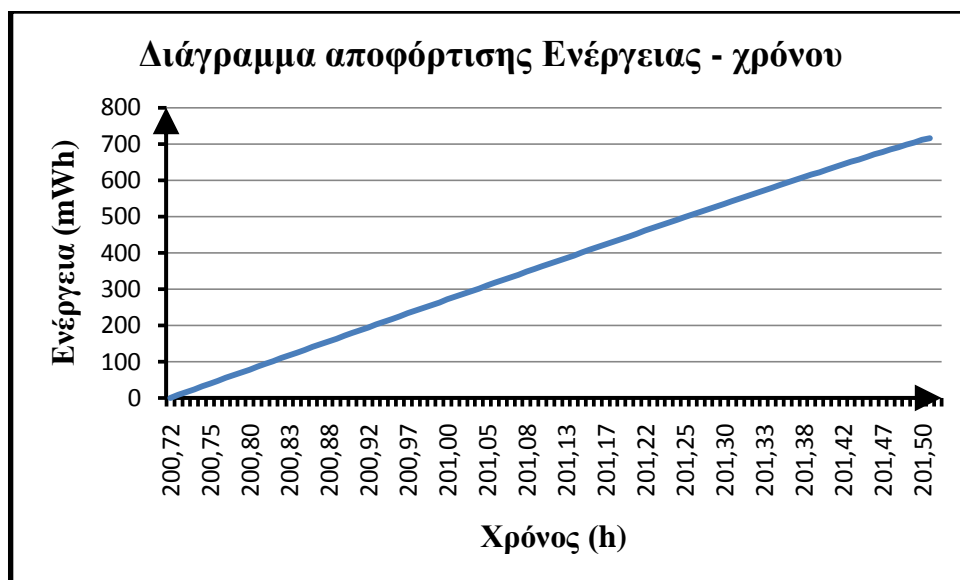
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	299,882	0:00
Λήξη	299,901	0:47



	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	948,8266	0:00
Λήξη	749,7525	0:47



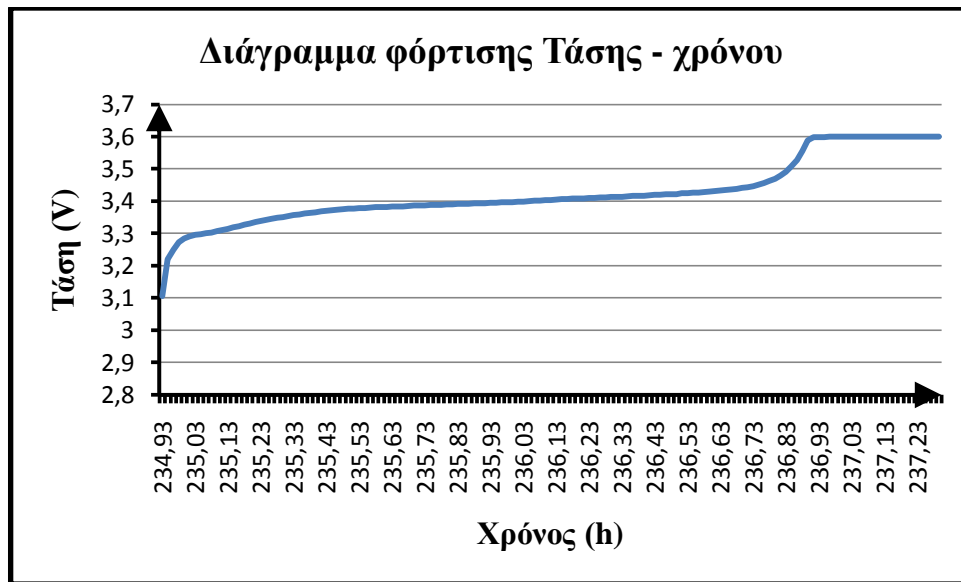
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,499	0:00
Λήξη	239,222	0:47



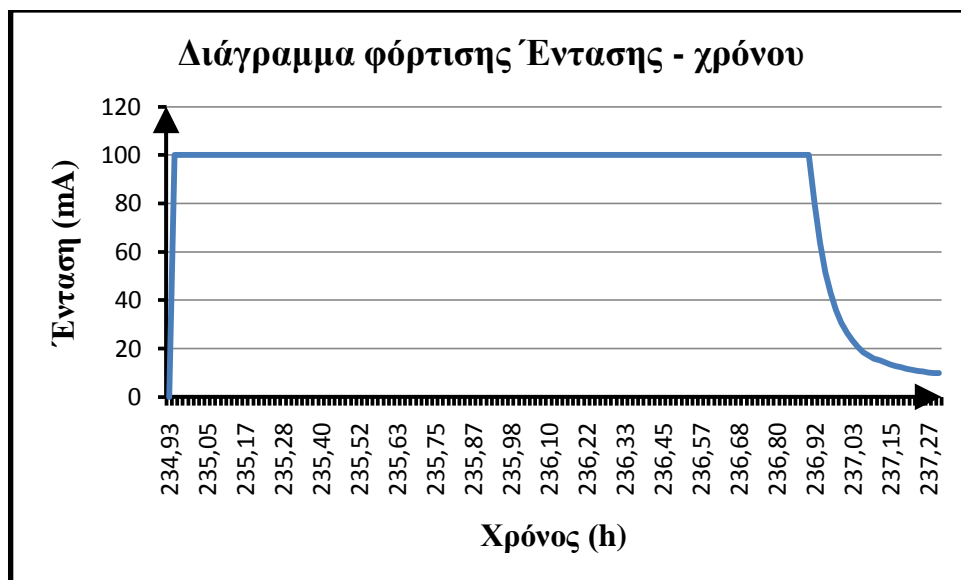
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	8,008	0:00
Λήξη	715,15	0:47

Χαρακτηριστικά 50^{ου} κύκλου:

- Η πτώση στην τιμή των ποιοτικών μεγεθών, τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης, συνεχίζεται. Γεγονός, που σημειώνει περαιτέρω μείωση της ζωής της μπαταρίας.
- Αυξάνει η τιμή της παρεχόμενης ισχύς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης, με σκοπό την υπέρβαση των εσωτερικών αντιστάσεων της μπαταρίας και την εξασφάλιση του απαιτούμενου επιπέδου των ποιοτικών μεγεθών της.
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 2:39 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 47 min.

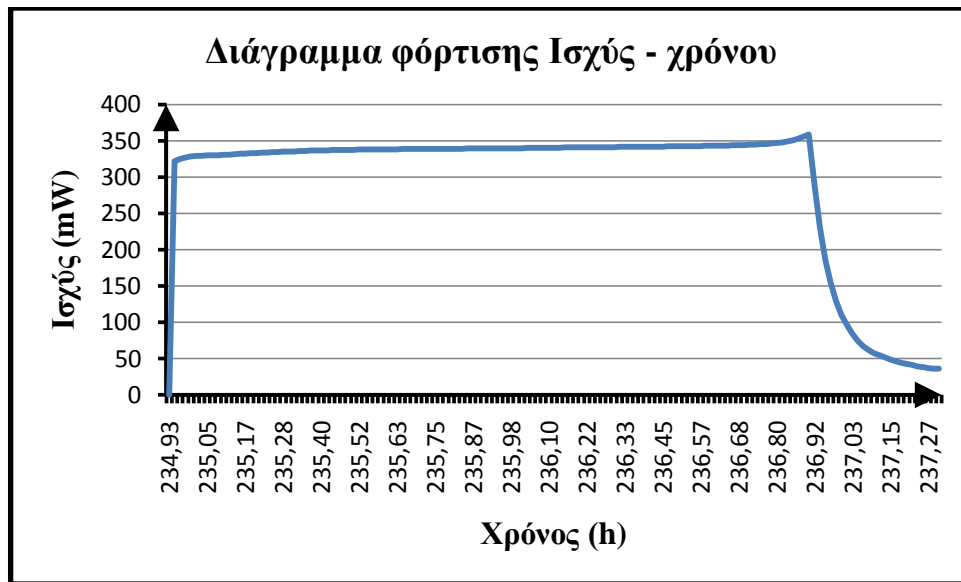


	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,219	0:00
Λήξη	3,6	2:20

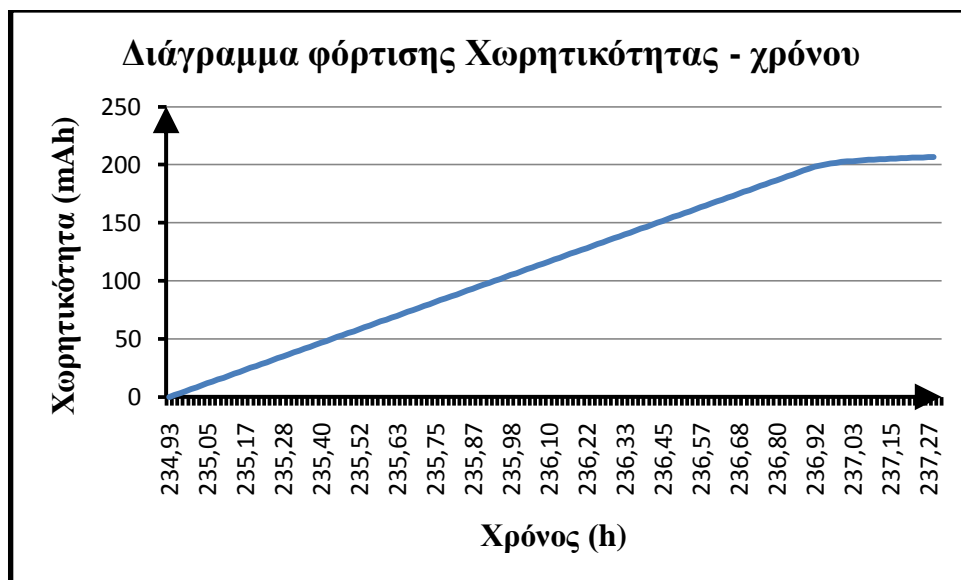


	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,965	2:20

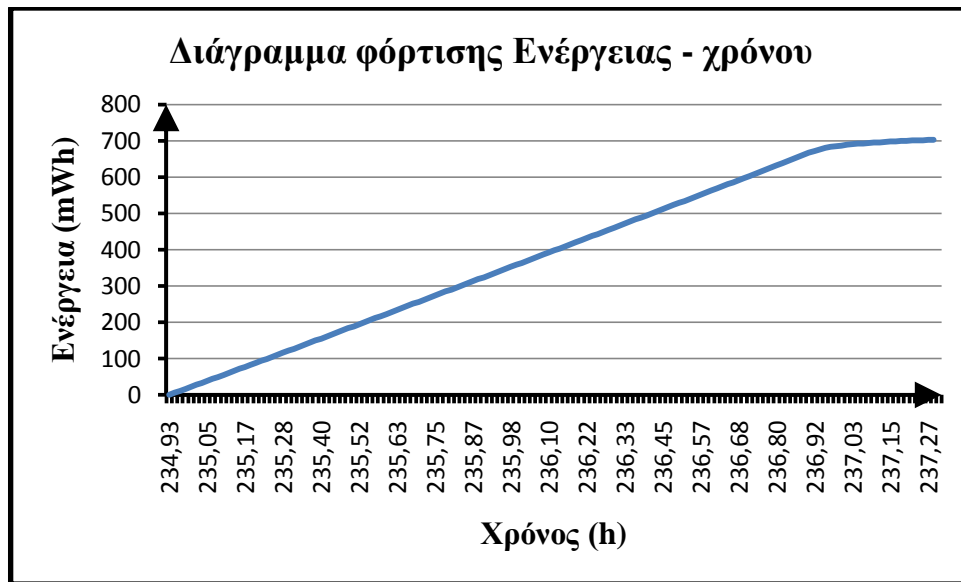
60^{ος}
κύκλος



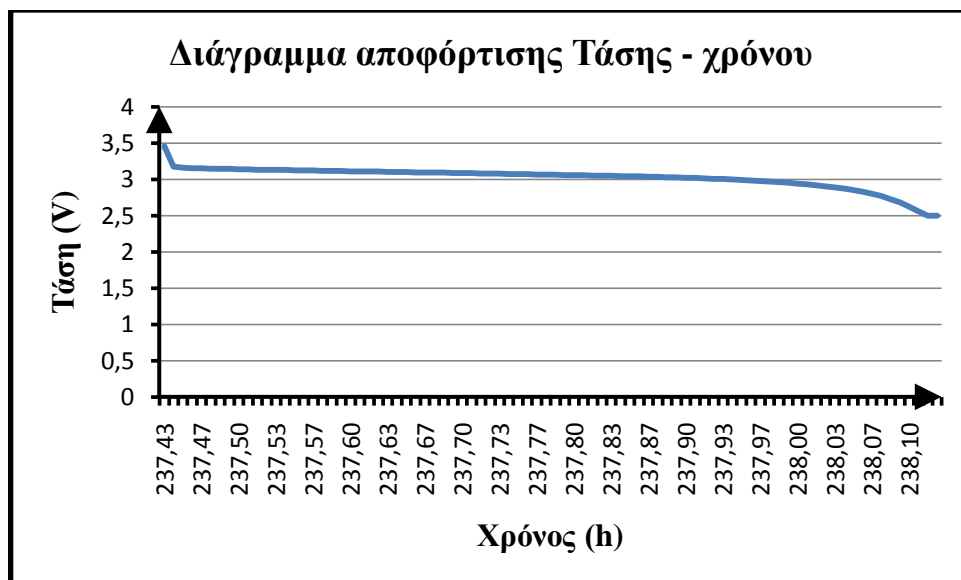
	Ισχύς_{step} (mW)	Χρόνος_{step} (h)
Έναρξη	321,8066	0:00
Λήξη	35,874	2:20



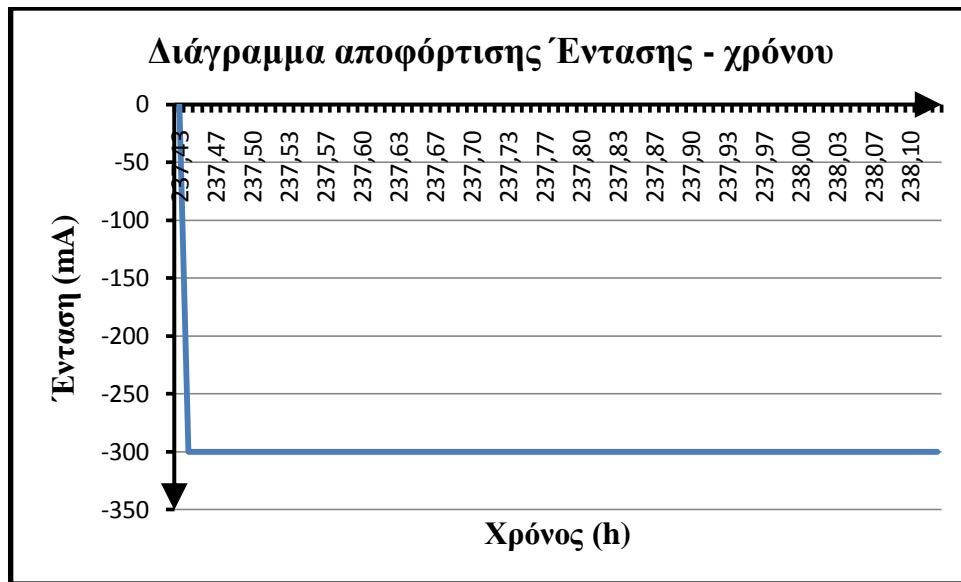
	Χωρητικότητα_{step} (mAh)	Χρόνος_{step} (h)
Έναρξη	1,666	0:00
Λήξη	206,569	2:20



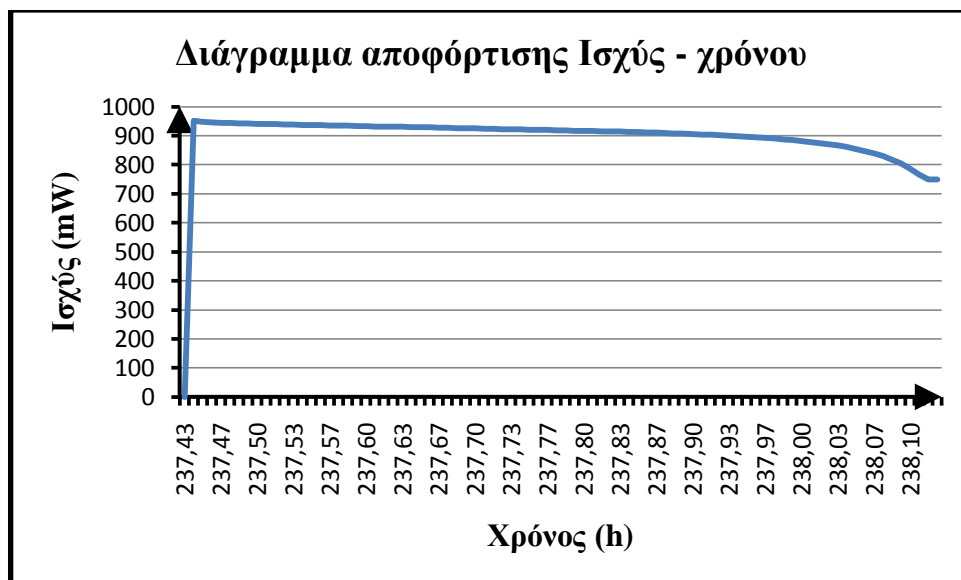
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,324	0:00
Λήξη	702,309	2:20



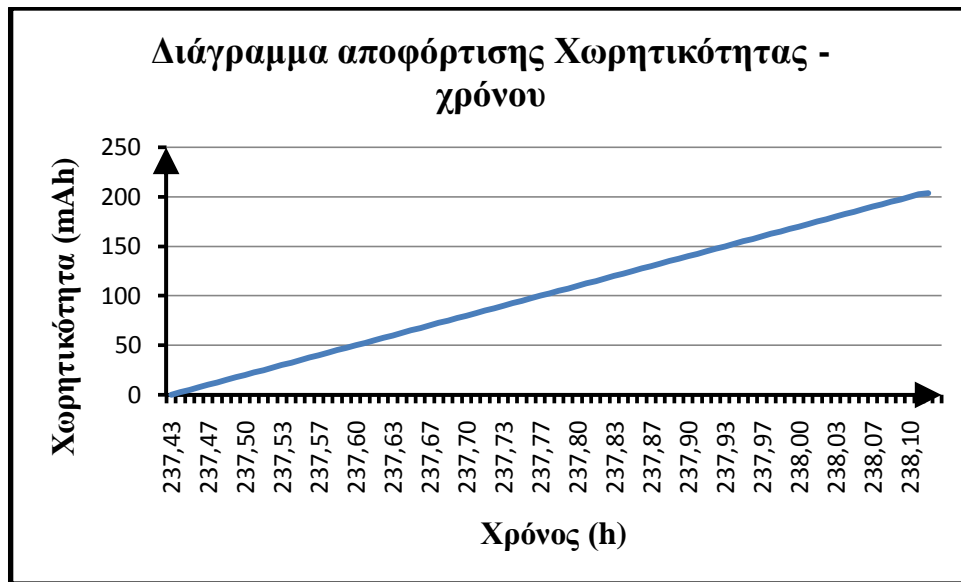
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,172	0:00
Λήξη	2,5	0:40



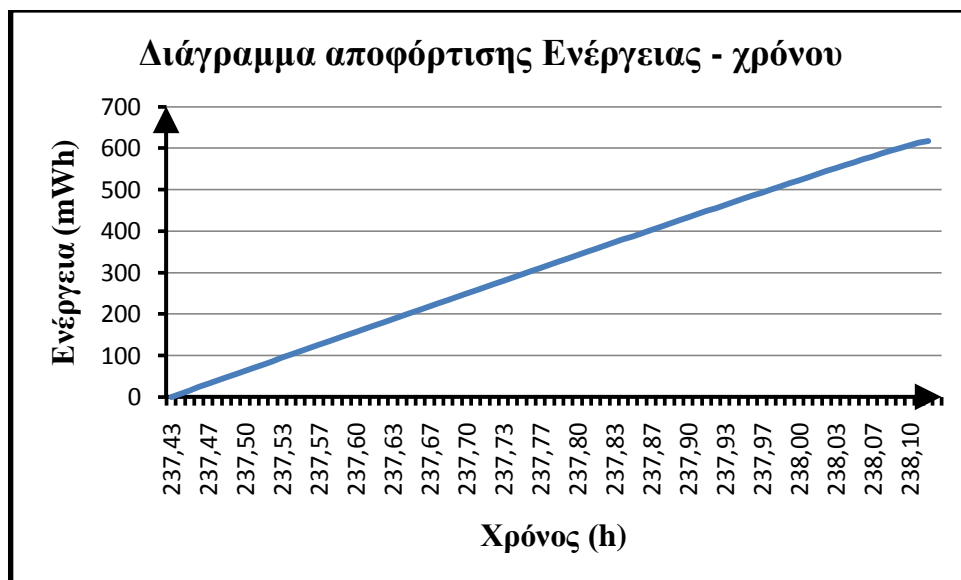
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	299,882	0:00
Λήξη	299,882	0:40



	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	951,2257	0:00
Λήξη	749,705	0:40



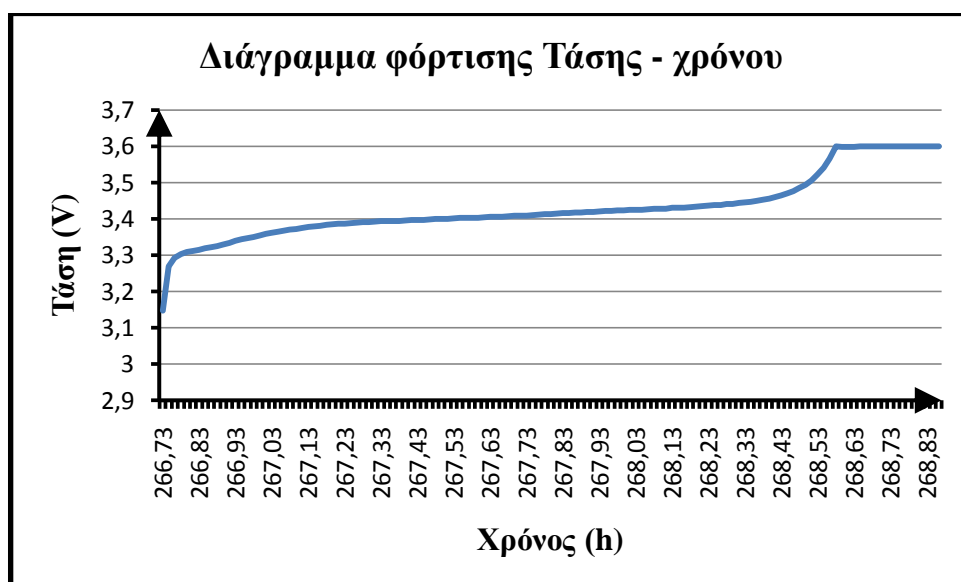
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,499	0:00
Λήξη	203,928	0:40



	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	8,033	0:00
Λήξη	617,622	0:40

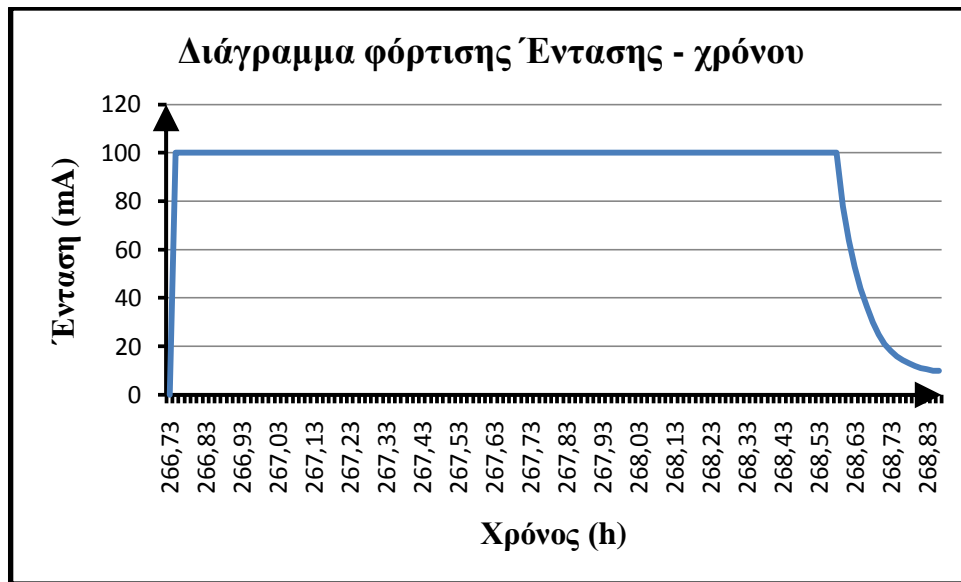
Χαρακτηριστικά 60^{ου} κύκλου:

- Η πτώση στην τιμή των ποιοτικών μεγεθών, τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης, συνεχίζεται με εντονότερο ρυθμό σε αυτόν τον κύκλο. Γεγονός, που σημειώνει περαιτέρω μείωση της ζωής της μπαταρίας.
- Αυξάνει η τιμή της παρεχόμενης ισχύς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης, με σκοπό την υπέρβαση των εσωτερικών αντιστάσεων της μπαταρίας και την εξασφάλιση του απαιτούμενου επιπέδου των ποιοτικών μεγεθών της.
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 2:20 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 40 min.

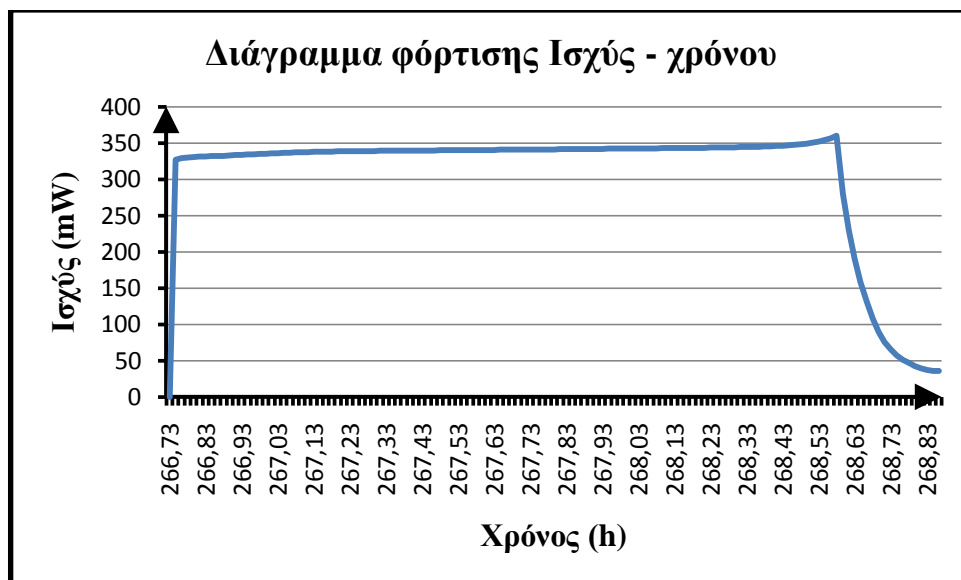


70^{ος}
κύκλος

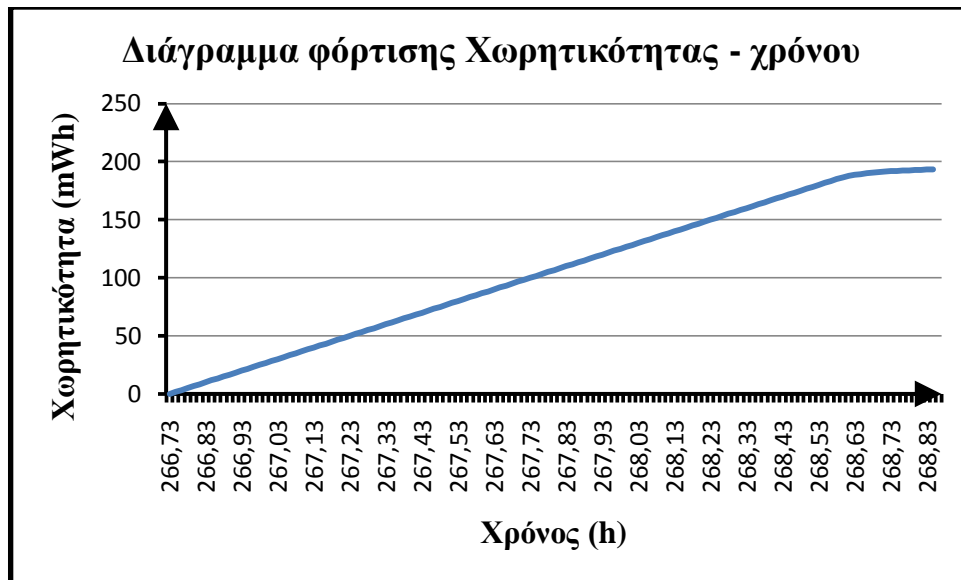
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,268	0:00
Λήξη	3,6	2:06



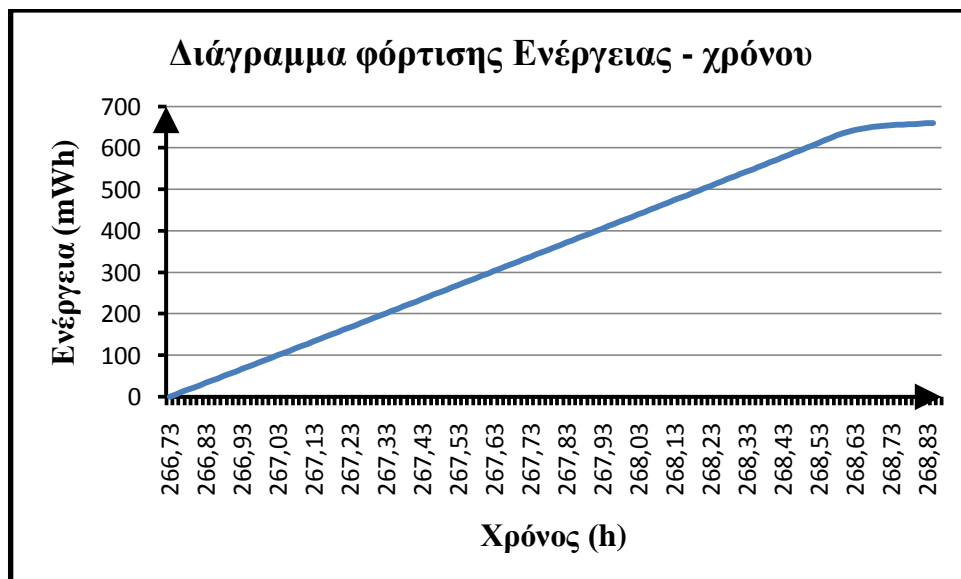
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,965	2:06



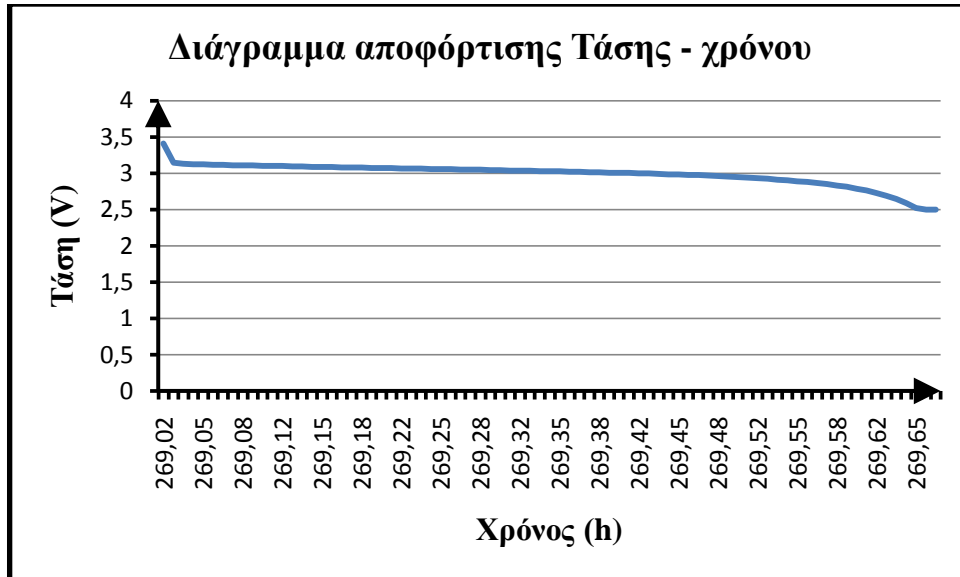
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	326,7052	0:00
Λήξη	35,874	2:06



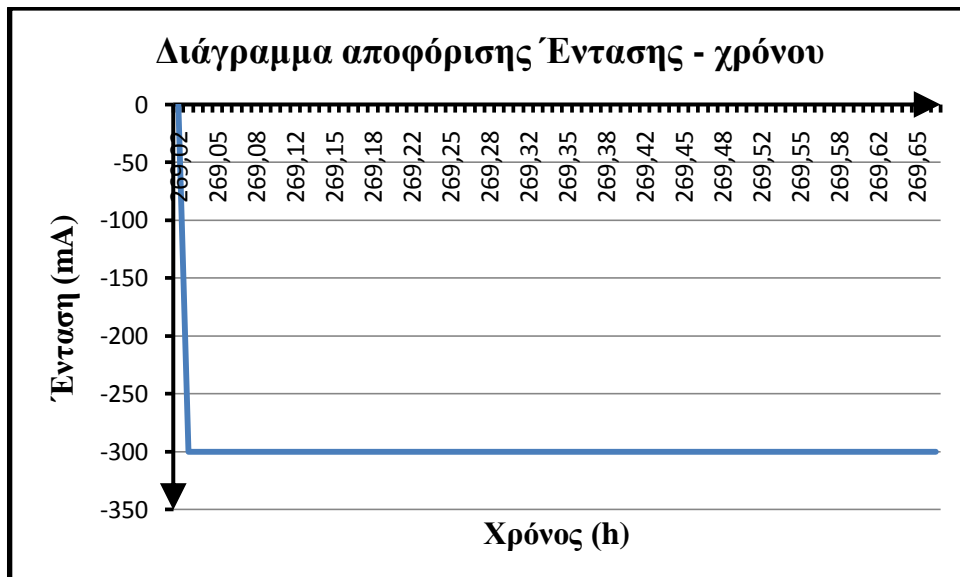
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	1,666	0:00
Λήξη	193,194	2:06



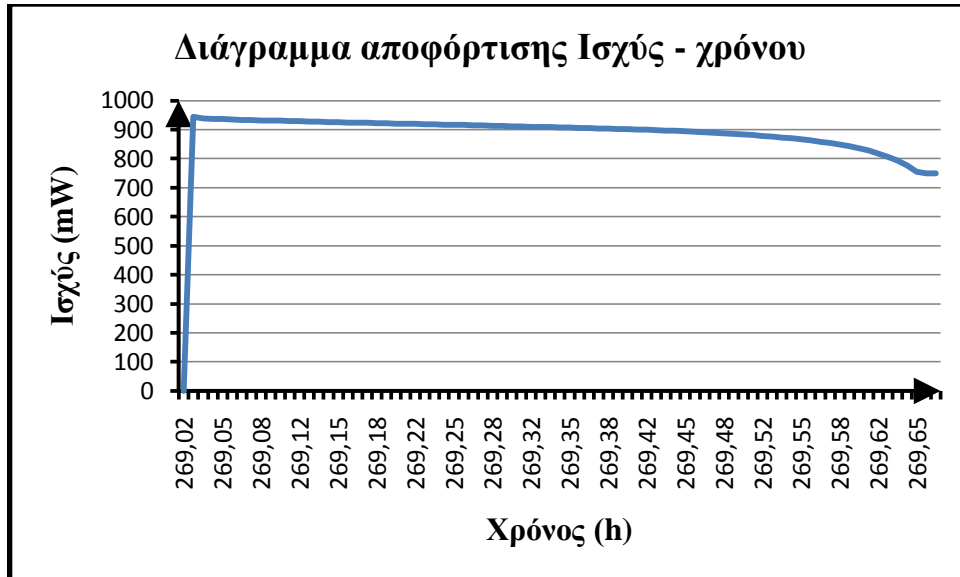
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,412	0:00
Λήξη	659,316	2:06



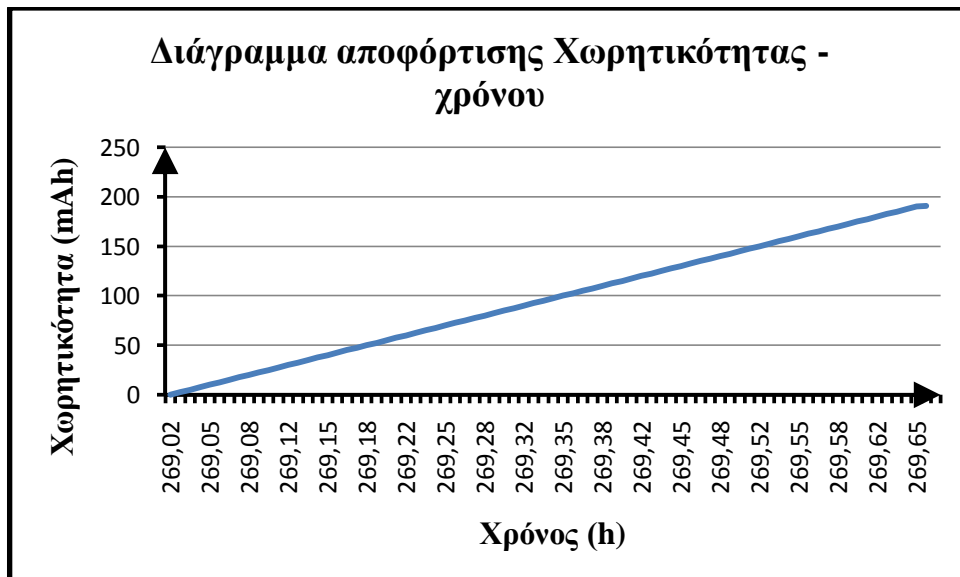
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,145	0:00
Λήξη	2,5	0:38



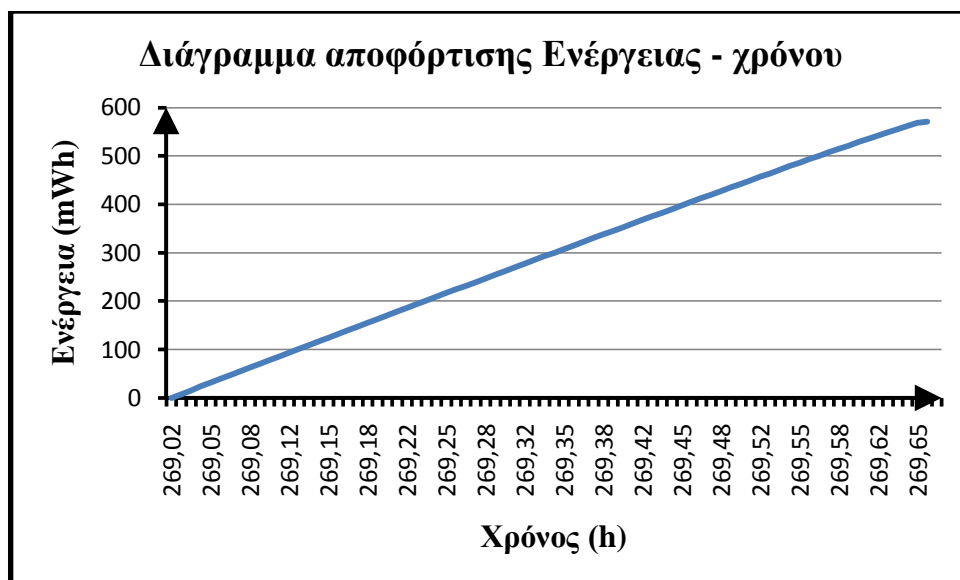
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	299,882	0:00
Λήξη	299,882	0:38



	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	943,1289	0:00
Λήξη	749,705	0:38



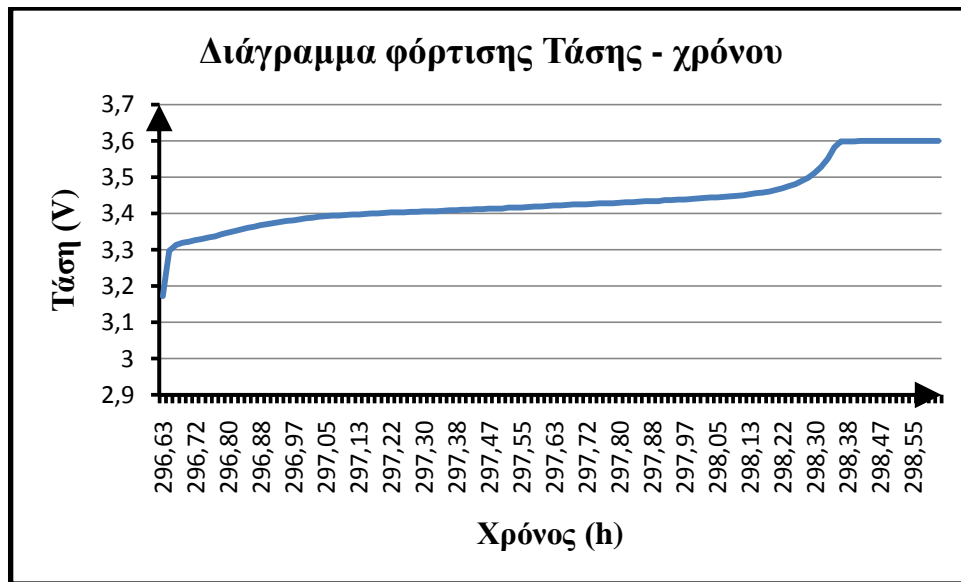
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,499	0:00
Λήξη	190,525	0:38



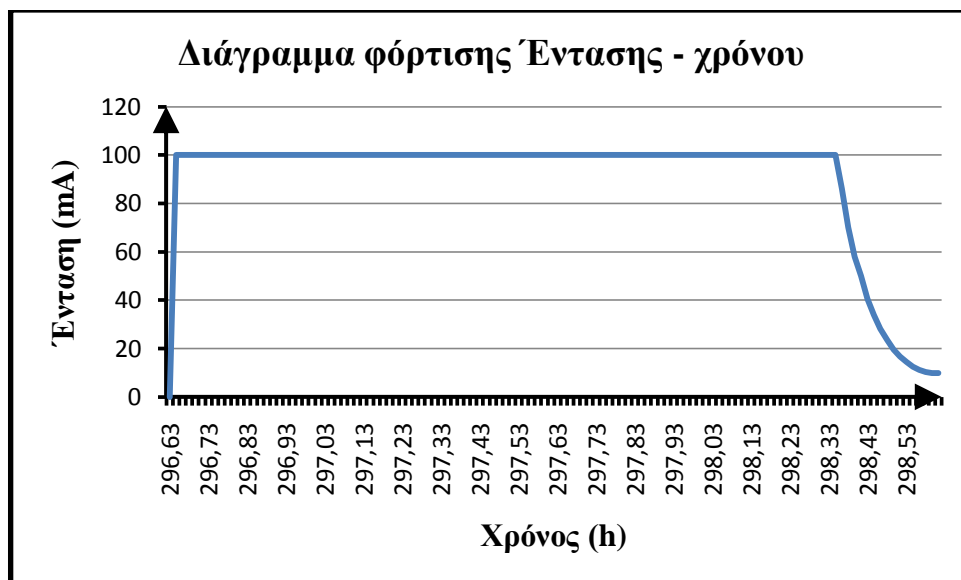
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	7,964	0:00
Λήξη	570,357	0:38

Χαρακτηριστικά 70^{ου} κύκλου:

- Η πτώση στην τιμή των ποιοτικών μεγεθών, τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης, συνεχίζεται. Γεγονός, που σημειώνει περαιτέρω μείωση της ζωής της μπαταρίας.
- Αυξάνει με πιο μεγάλο ρυθμό, σε σύγκριση με τους προηγούμενους κύκλους, η τιμή της παρεχόμενης ισχύς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης, με σκοπό την υπέρβαση των εσωτερικών αντιστάσεων της μπαταρίας και την εξασφάλιση του απαιτούμενου επιπέδου των ποιοτικών μεγεθών της.
- Αισθητή αύξηση του δυναμικού(V) της μπαταρίας, σε σύγκριση με τους προηγούμενους κύκλους, παρατηρείται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης ενώ υποβάθμισή του σημειώνεται κατά τη διαδικασία αποφόρτισης.
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 2:06 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 38 min.

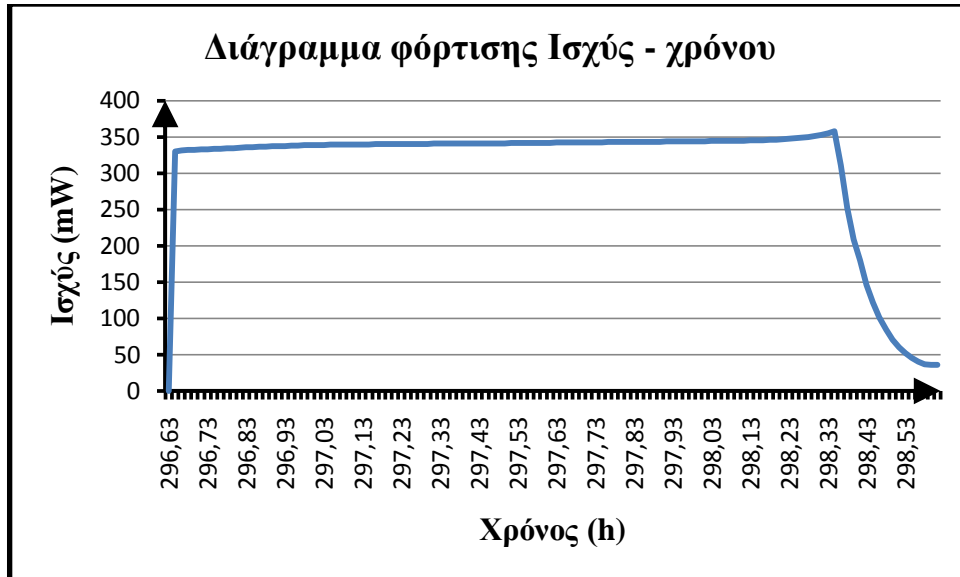


	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,296	0:00
Λήξη	3,566	1:57

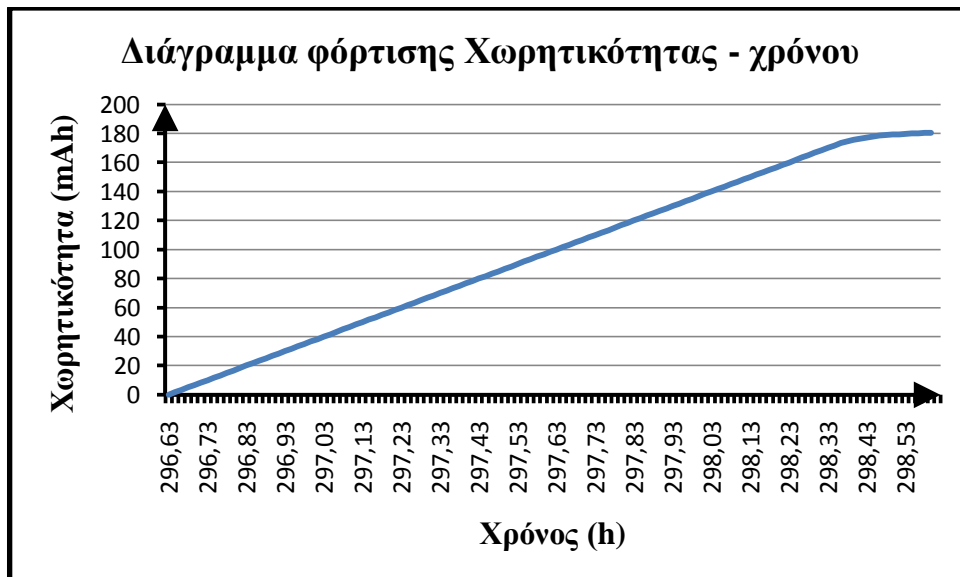


	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,965	1:57

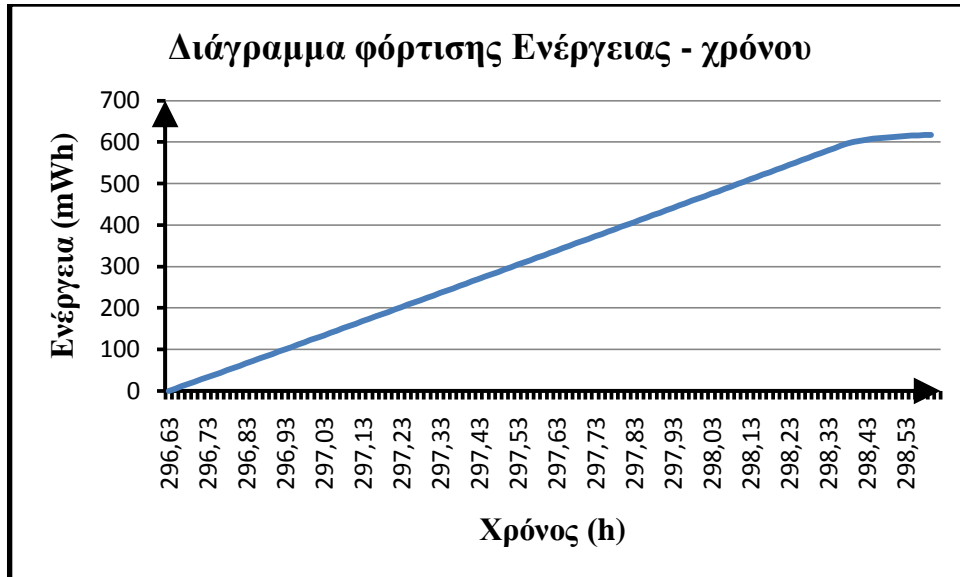
80^{ος}
κύκλος



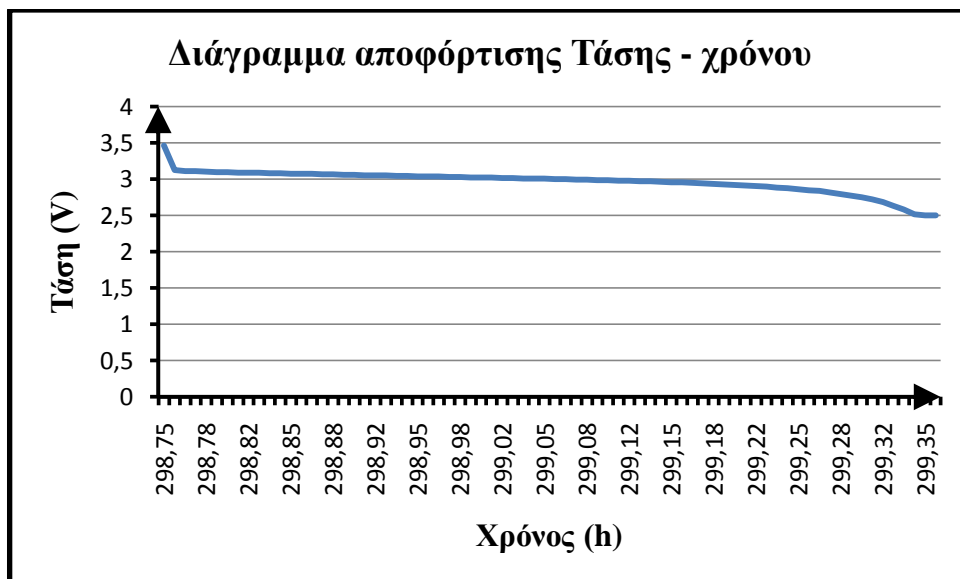
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	329,5044	0:00
Λήξη	35,86404	1:57



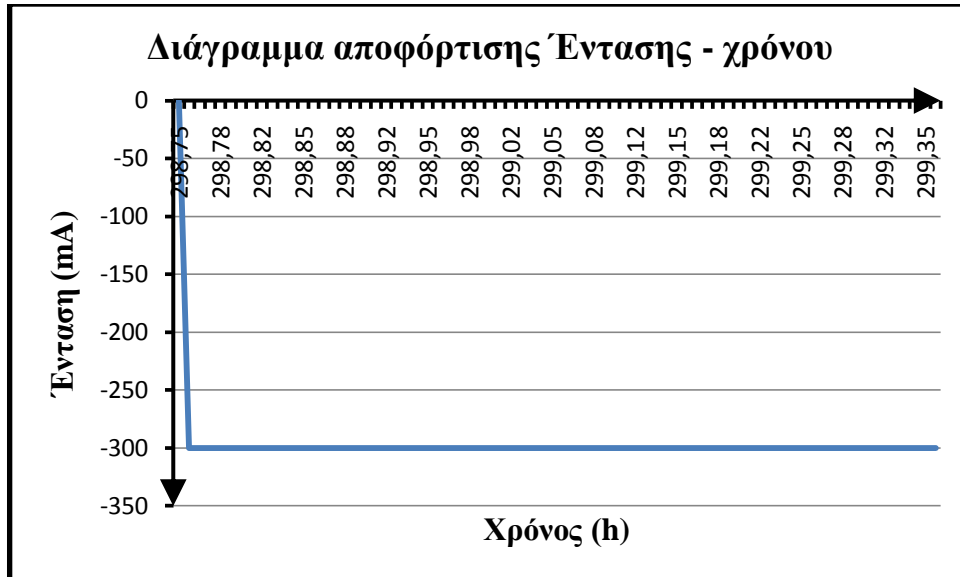
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	1,666	0:00
Λήξη	180,327	1:57



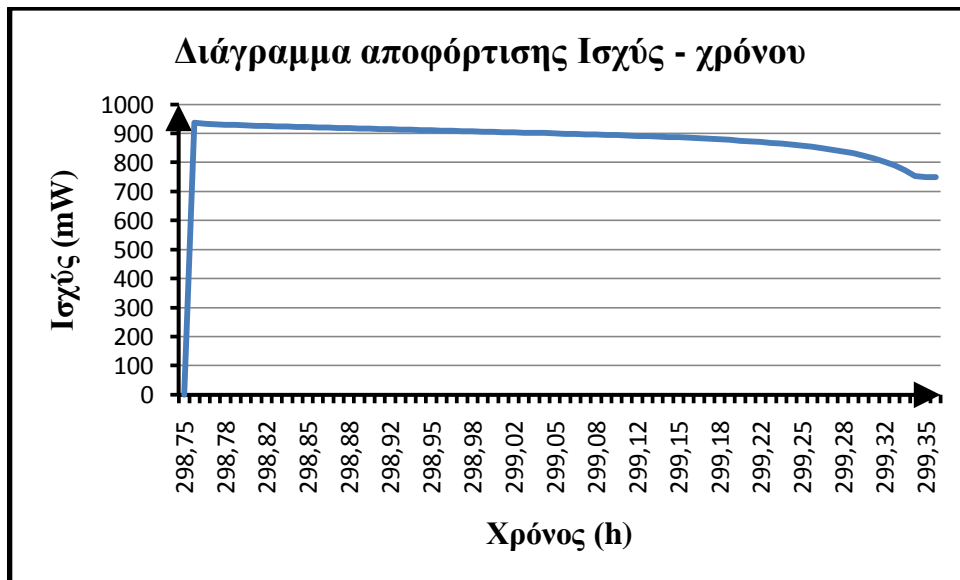
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,46	0:00
Λήξη	616,894	1:57



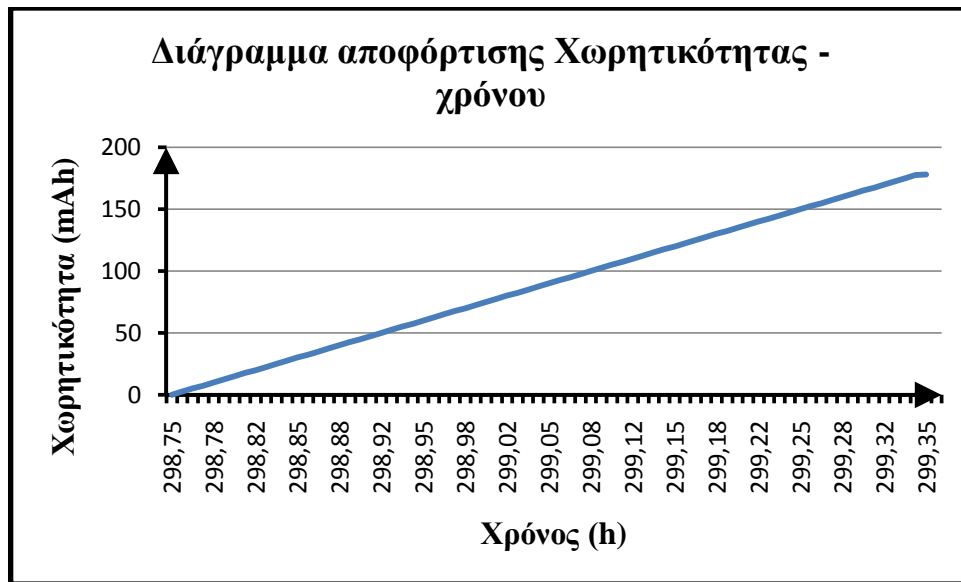
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,125	0:00
Λήξη	2,5	0:35



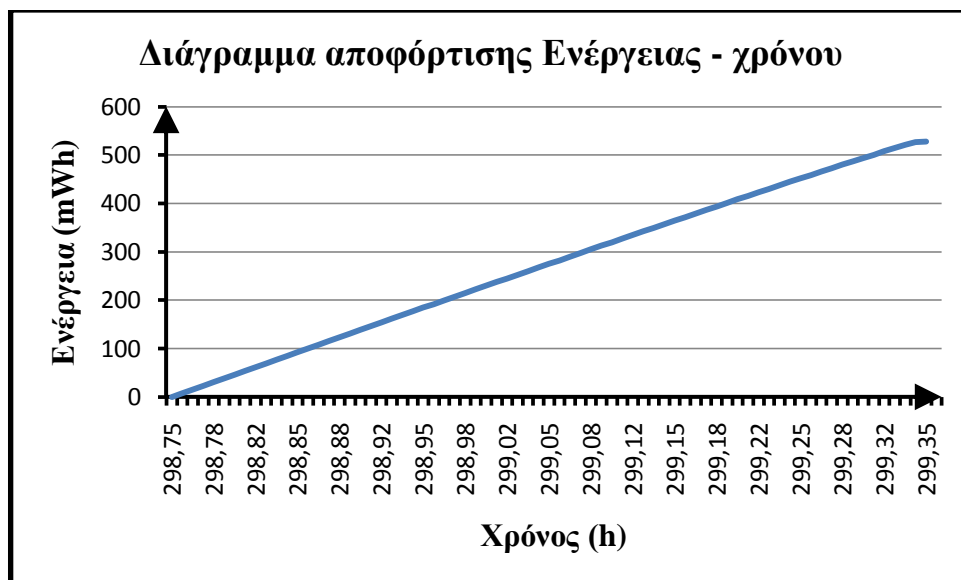
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	299,901	0:00
Λήξη	299,882	0:35



	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	937,1906	0:00
Λήξη	749,705	0:35



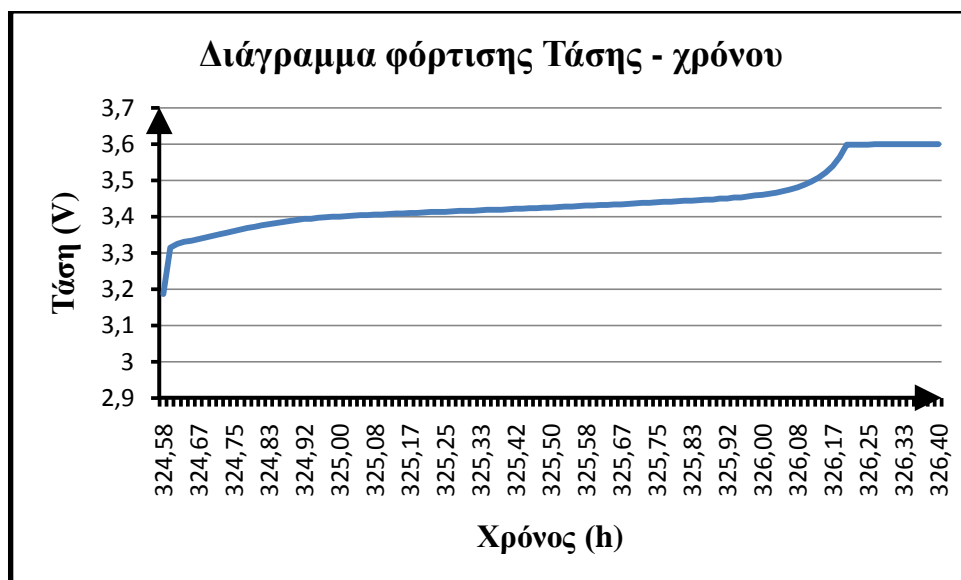
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,498	0:00
Λήξη	177,83	0:35



	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	7,914	0:00
Λήξη	528,032	0:35

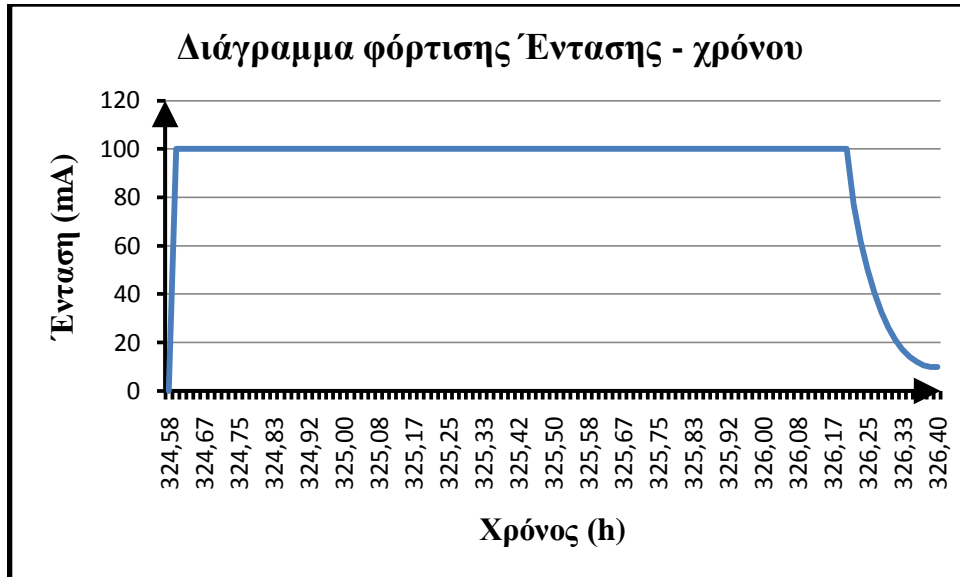
Χαρακτηριστικά 80^{ου} κύκλου:

- Η πτώση στην τιμή των ποιοτικών μεγεθών, τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης, συνεχίζεται. Γεγονός, που σημειώνει περαιτέρω μείωση της ζωής της μπαταρίας.
- Αυξάνει με πιο μεγάλο ρυθμό, σε σύγκριση με τους προηγούμενους κύκλους, η τιμή της παρεχόμενης ισχύς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης, με σκοπό την υπέρβαση των εσωτερικών αντιστάσεων της μπαταρίας και την εξασφάλιση του απαιτούμενου επιπέδου των ποιοτικών μεγεθών της.
- Αισθητή αύξηση του δυναμικού(V) της μπαταρίας, σε σύγκριση με τους προηγούμενους κύκλους, παρατηρείται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης ενώ υποβάθμισή του σημειώνεται κατά τη διαδικασία αποφόρτισης.
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 1:57 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 35 min.

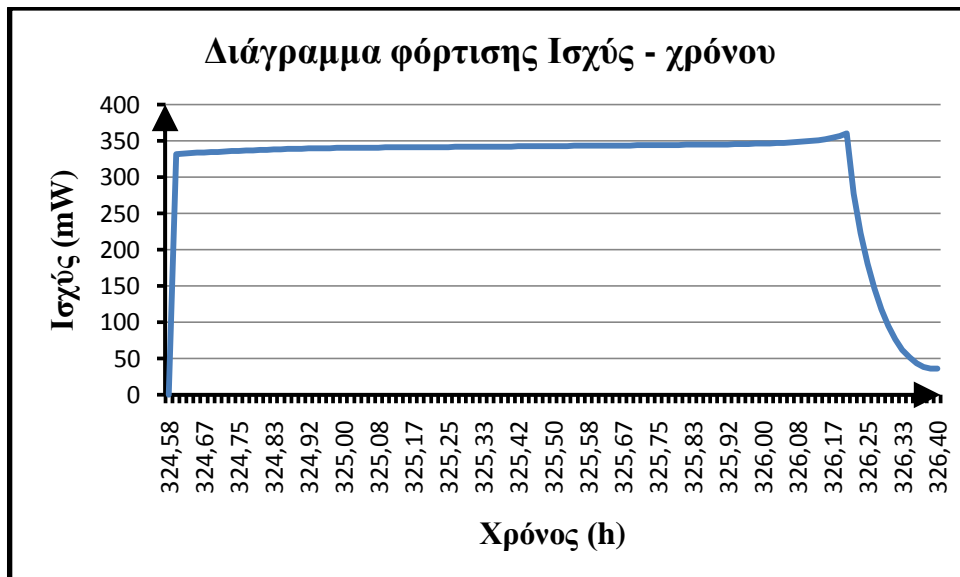


90^{ος}
κύκλος

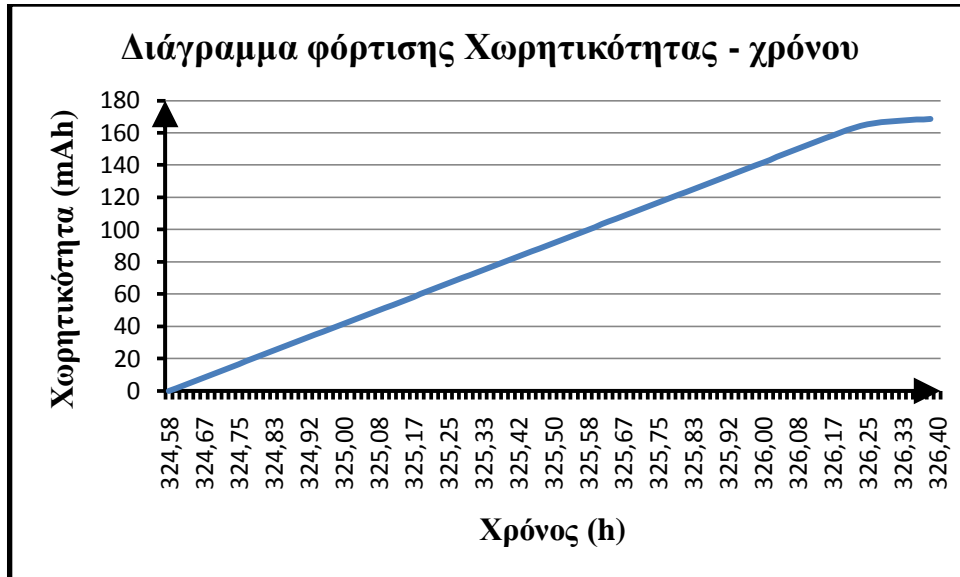
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,314	0:00
Λήξη	3,6	1:48



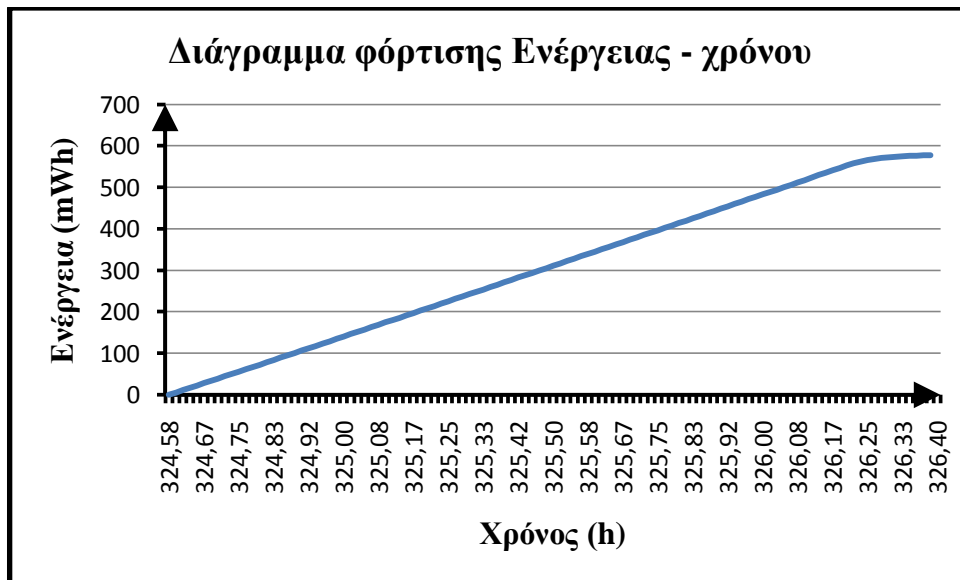
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	99,971	0:00
Λήξη	9,945	1:48



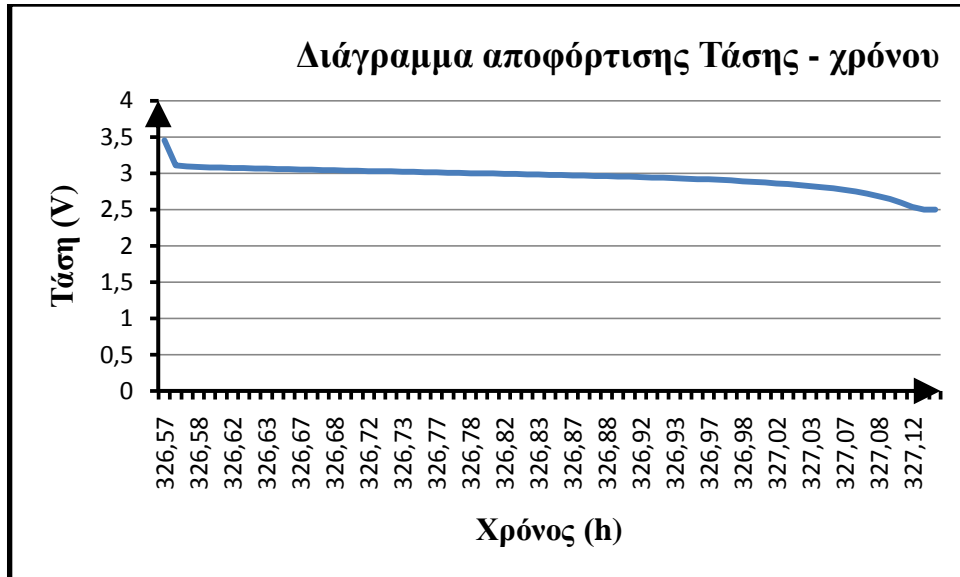
	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	331,3039	0:00
Λήξη	35,802	1:48



	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	1,666	0:00
Λήξη	168,477	1:48



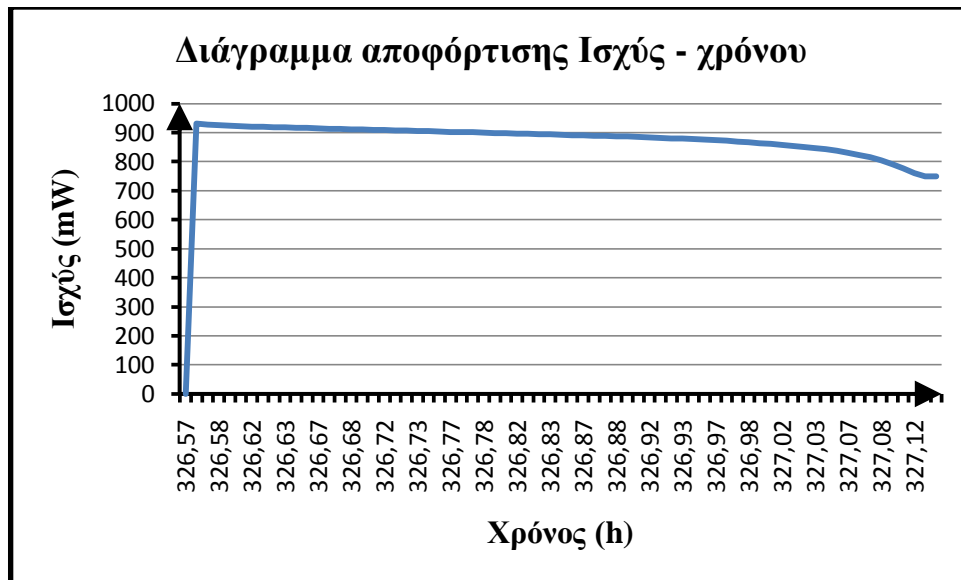
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	5,495	0:00
Λήξη	577,356	1:48



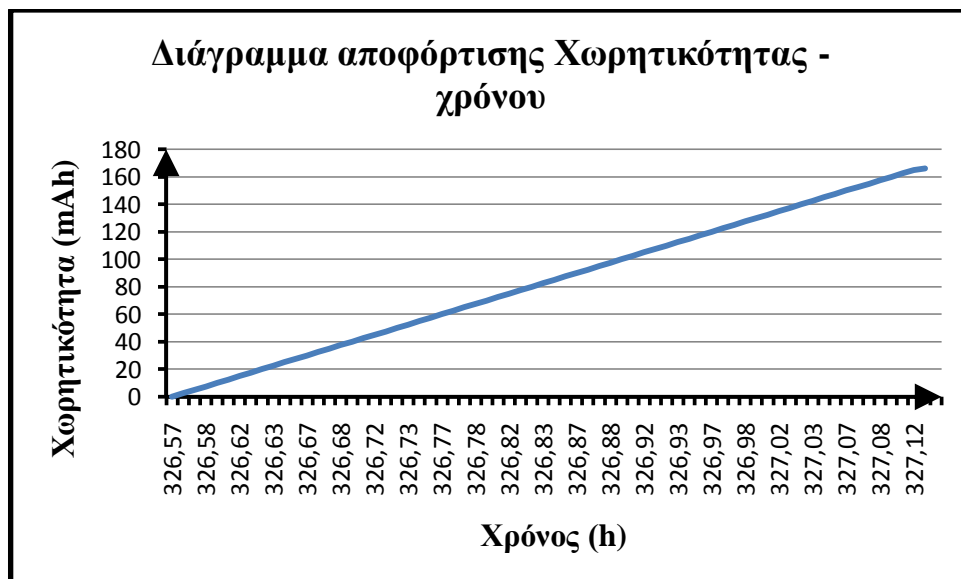
	Τάση _{step} (V)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	3,107	0:00
Λήξη	2,5	0:33



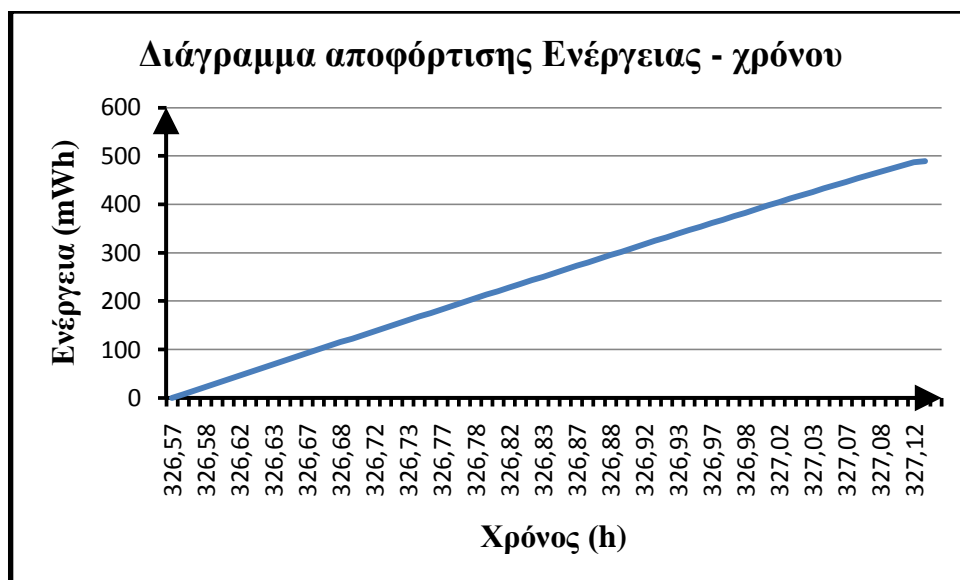
	Ένταση _{step} (mA)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	299,882	0:00
Λήξη	299,882	0:33



	Ισχύς _{step} (mW)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	931,7334	0:00
Λήξη	749,705	0:33



	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	2,499	0:00
Λήξη	166,118	0:33



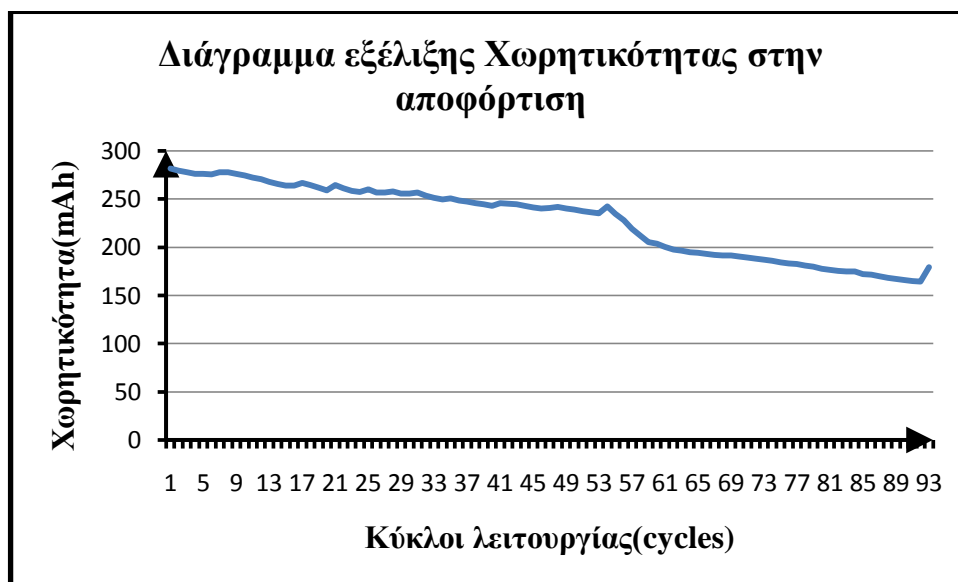
	Ενέργεια _{step} (mWh)	Χρόνος _{step} (h)
Έναρξη	7,87	0:00
Λήξη	489,777	0:33

Χαρακτηριστικά 90^{ου} κύκλου:

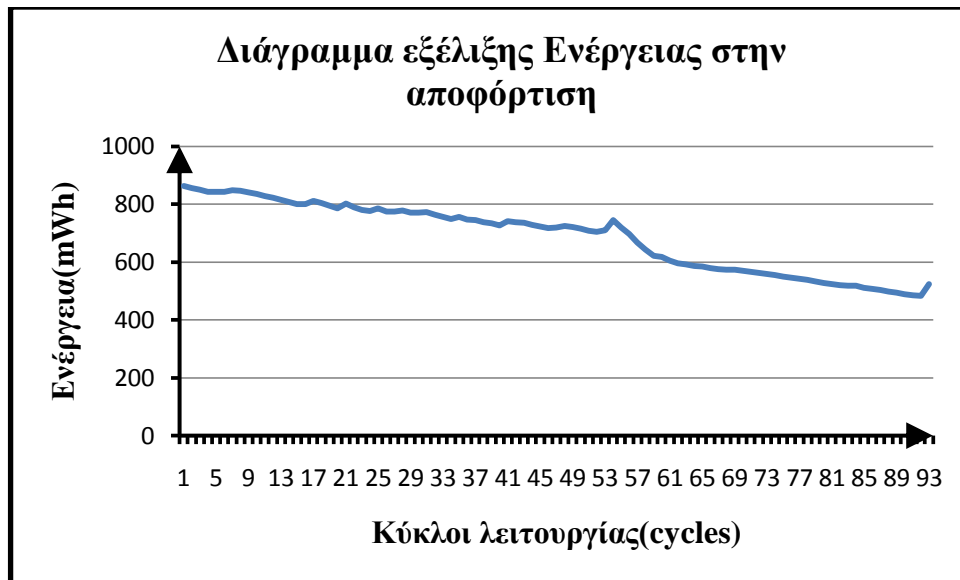
- Η πτώση στην τιμή των ποιοτικών μεγεθών, τόσο της χωρητικότητας όσο της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης, συνεχίζεται. Γεγονός, που σημειώνει περαιτέρω μείωση της ζωής της μπαταρίας.
- Αυξάνει η τιμή της παρεχόμενης ισχύς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης, με σκοπό την υπέρβαση των εσωτερικών αντιστάσεων της μπαταρίας και την εξασφάλιση του απαιτούμενου επιπέδου των ποιοτικών μεγεθών της.
- Αισθητή αύξηση του δυναμικού(V) της μπαταρίας, σε σύγκριση με τους προηγούμενους κύκλους, παρατηρείται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης ενώ υποβάθμισή του σημειώνεται κατά τη διαδικασία αποφόρτισης.
- Χρόνος_{φόρτισης} μετράται σε 1:48 h.
- Χρόνος_{αποφόρτισης} μετράται σε 33 min.

3.3. Συμπεράσματα – διαγράμματα εξέλιξης

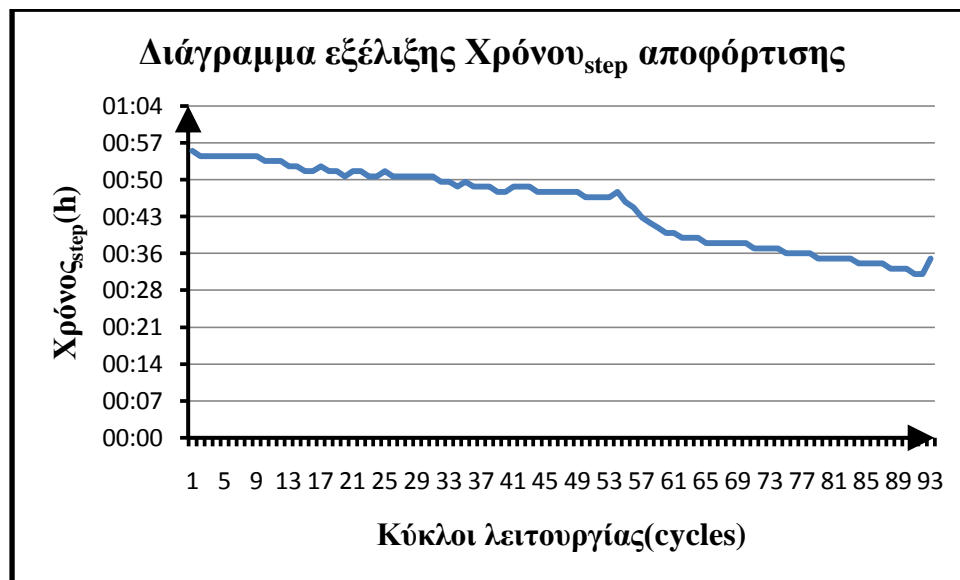
Η σημασία της μελέτης των διαδικασιών φόρτισης – αποφόρτισης, όπως γίνεται αντιληπτό και πάντα σε συνδυασμό με την παρατήρηση της μικροδομής, καθίσταται σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση της μπαταρίας. Συναθροίζοντας τα συμπεράσματα-παρατήρησης τόσο των παραπάνω διαγραμμάτων φόρτισης – αποφόρτισης, όσο των διαγραμμάτων εξέλιξης, που ακολουθούν, είναι δυνατή στη συνέχεια η σύνοψη και ανάλυση των παρατηρήσεων που αναφέρονται στη λειτουργία της μπαταρίας. Πως η εσωτερική δομή και χημεία της επηρεάζουν την εξέλιξη των ποιοτικών μεγεθών, επομένως την απόδοσή και την διάρκεια ζωής της. Ακολουθούν τα διαγράμματα εξέλιξης της Χωρητικότητας(mAh) και της Ενέργειας(mWh) κατά τη διαδικασία αποφόρτισης, καθώς και των χρόνων_{step}(h) φόρτισης και αποφόρτισης ως προς τους κύκλους λειτουργίας του κελιού.



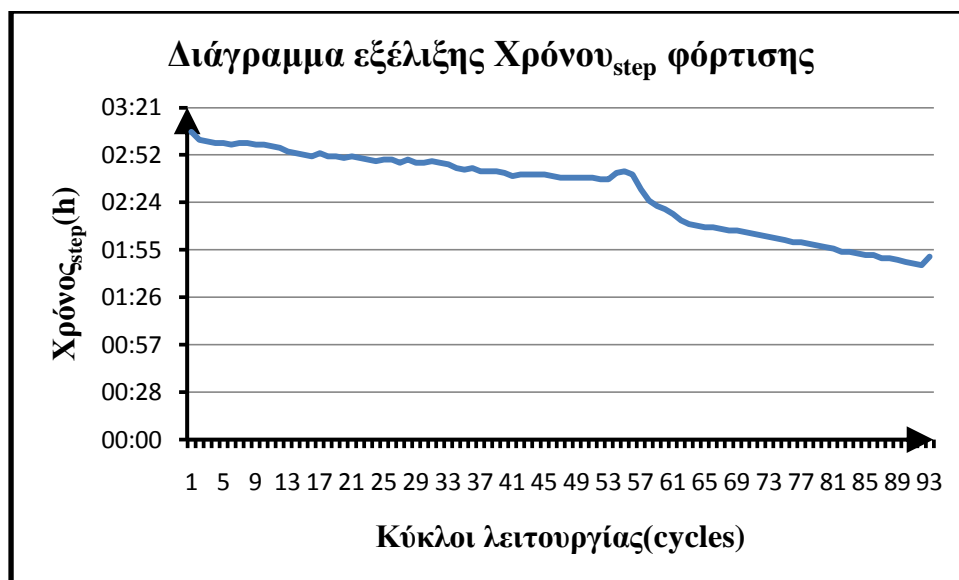
	Χωρητικότητα _{step} (mAh)	Κύκλοι(cycles)
Αρχική	281,899	1 ^{ος}
Τελική	179,544	93 ^{ος}



	Ενέργεια _{step} (mWh)	Κύκλοι(cycles)
Αρχική	864,411	1 ^{ος}
Τελική	524,216	93 ^{ος}



	Χρόνος _{step} (h)αποφόρτισης	Κύκλοι(cycles)
Αρχική	0:56	1 ^{ος}
Τελική	0:35	93 ^{ος}



	Χρόνος _{step} (h) φόρτισης	Κύκλοι(cycles)
Αρχική	3:07	1 ^{ος}
Τελική	1:51	93 ^{ος}

Συμπεράσματα

1. Υψηλή Τάση (3,6V) ανοικτού κυκλώματος σε πλήρως φορτισμένο καθεστώς: τάση ή διαφορά δυναμικού αναπτύσσεται μεταξύ των ακροδεκτών μιας πηγής τάσης και οφείλεται στον διαχωρισμό θετικών και αρνητικών φορτίων μέσα στην μπαταρία. Επί της ουσίας, η διαφορά δυναμικού αποτελεί το αίτιο της ανάπτυξης ηλεκτρικού ρεύματος. Εν προκειμένω, η υψηλή τιμή τάσης 3,6V καταγράφεται όταν το κύκλωμα δεν διαρρέεται από ρεύμα και συνιστά αιχμή του δόρατος της μπαταρίας Li-ion, συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες δευτεροβάθμιες μπαταρίες, λόγω του υψηλού παρεχόμενου ρεύματος κατά τη διαδικασία αποφόρτισής της.
2. Όριο Τάσης (2,5V) στο τέλος της διαδικασίας αποφόρτισης για την αποφυγή υπέρ-αποφόρτισης: η μπαταρία λιθίου-ίοντος μπορεί να εκτεθεί σε πολλές ανώμαλες συνθήκες, λόγω των υψηλών δυναμικών δυνατοτήτων της και συνάμα πρέπει να ικανοποιήσει τους ηλεκτρικούς και περιβαλλοντικούς όρους ασφάλειας. Υπάρχουν πολλές απαιτήσεις ασφάλειας στη λειτουργία και χρήση των εμπορικών μπαταριών λιθίου-ίοντος και κυρίως κανόνες ασφάλειας υπερφόρτισης. Από την άλλη πλευρά, το φαινόμενο της υπέρ-

αποφόρτισης πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη, με δεδομένη την απουσία αξιόπιστης και ολοκληρωμένης ηλεκτρονικής πρόληψης, όπως συμβαίνει στην κατάσταση της υπερφόρτισης. Η αντιμετώπιση του φαινομένου της υπέρ-αποφόρτισης είναι επιτακτικά σημαντική, διότι δεν υπάρχει προστατευτικό κύκλωμα ώστε να απαγορεύει την ανάστροφη ροή ρεύματος, που οδηγεί στην πέρα των ορίων αποφόρτιση των κελιών. Τα κοινά κελιά λιθίου-ιόντος λειτουργούν σε ένα εύρος δυναμικού, περίπου 2,5-4,2V και εν προκειμένω σε τάση από 2,5-3,6V. Αν τα στοιχεία της μπαταρίας αποφορτίζονταν σε τάσεις μικρότερες από 1,5V, θα προκαλούσαν ανοδική διάλυση του χαλκού(Cu) συλλέκτη, με συνέπεια την οξείδωση των ατόμων χαλκού(Cu) σε ιόντα χαλκού(Cu^{+2}). Εν συνεχεία, τα ιόντα θα αναχθούν σε μεταλλικό χαλκό(Cu), όταν το κελί θα ανακτήσει το σύνηθες εύρος τάσης. Υπάρχει σοβαρή περίπτωση όμως, να διασκορπιστούν στην επιφάνεια των ενεργών υλικών ανόδου προκαλώντας κατ' επέκταση μείωση της χωρητικότητας(mAh) ή υποβάθμιση της απόδοσης της μπαταρίας κατά τη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας, ακόμη και την πρόκληση εσωτερικού βραχυκυκλώματος του κελιού.

3. Σταθερές Έντασης ρεύμα (299,882mA) διαρρέει το κύκλωμα καθ' όλη τη διαδικασία αποφόρτισης: το αποτέλεσμα της διαφοράς δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου της μπαταρίας είναι η κίνηση του ηλεκτρικού φορτίου, το ηλεκτρικό ρεύμα όπου υπάρχει και παρατηρείται εξαιτίας της προσανατολισμένης κίνησης φορτισμένων σωματιδίων ή ιόντων. Επομένως, το εν λόγω κελί, ως μια πηγή ρεύματος παρέχει ρεύμα σταθερής και υψηλής έντασης, συγκρινόμενο με άλλα δευτεροβάθμια κελιά, ανεξάρτητα από την εξέλιξη της διαφοράς δυναμικού στο πέρας των κύκλων λειτουργίας.
4. Σημαντικά υψηλές τιμές Ισχύς (mW) της μπαταρίας Li-ion καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας αποφόρτισης: σύμφωνα με τα όσα ισχύουν για την τάση και την ένταση είναι αναμενόμενο η παρεχόμενη ισχύς της μπαταρίας να παρουσιάζει υψηλής επίδοσης συμπεριφορά μέχρι το τέλος της διαδικασίας αποφόρτισης.

5. Υψηλές τιμές Χωρητικότητας (mAh) και Ενέργειας (mWh) της μπαταρίας λιθίου-ιόντος σε κάθε κύκλο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποφόρτισης: η συμπεριφορά (γραμμικότητα διαγράμματος) των 2 μεγεθών κατά τη διαδικασία αποφόρτισης κάθε κύκλου προσδίδουν τα χαρακτηριστικά της υψηλής ποιότητας και απόδοσης στη λιθιοντική μπαταρία σε σχέση με τις υπόλοιπες δευτεροβάθμιες.
6. Φθίνουσα πορεία των διαγραμμάτων εξέλιξης της Χωρητικότητας (mAh) και της Ενέργειας (mWh) κατά την πάροδο των κύκλων λειτουργίας (φτωγή διάρκεια ζωής): η συμπεριφορά των δύο μεγεθών στη γενικότερη λειτουργία της μπαταρίας (κύκλοι ζωής) καταγράφεται φθίνουσα, παρουσιάζοντας μείωση απόδοσης στους πρώτους κύκλους και μια απότομη συνεχής υποβάθμιση, σύμφωνα με τα διαγράμματα εξέλιξης της χωρητικότητας και της ενέργειας, στους τελευταίους περίπου 30 κύκλους. Η παρατήρηση της κατάστασης των δύο χαρακτηριστικών της μπαταρίας είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ποιότητά της, δηλαδή τη διάρκεια ζωής της. Άλλωστε το προσδόκιμο ζωής της μπαταρίας λιθίου-ιόντος αποτελεί το πιο κρίσιμο μέγεθος προς επίλυση για τις μπαταρίες επόμενης γενιάς. Τα κυριότερα αίτια, της μερικώς ταχείας υποβάθμισης της ποιότητας και απόδοσης του κελιού, ερμηνεύονται από την εσωτερική δομή και την ηλεκτροχημεία του. Ειδικότερα :
- Οι ενώσεις παρεμβολής λιθίου→άνθρακα είναι θερμοδυναμικά ασταθείς σε όλους τους γνωστούς ηλεκτρολύτες. Η διάλυση-διάβρωση του ηλεκτρολύτη αποδίδεται στην αποφλοίωση του γραφίτη, δηλαδή στη φθορά του υλικού ανόδου με την επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Επομένως, οι αποθέσεις που διαμορφώνονται μέσα στον ηλεκτρολύτη οδηγεί σε μη ανακτήσιμη χωρητικότητα.
 - Σημαντικές εξώθερμες αντιδράσεις του ηλεκτρολύτη μπορούν να προκληθούν από την εφαρμογή θερμότητας.
 - Τα διαβρωτικά μέσα είναι ηλεκτρολύτες διαμέσου των οποίων επιτρέπεται η διέλευση ιοντικού ρεύματος μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Η δραστηριότητα του διαβρωτικού μέσου καθορίζεται

κυρίως από την ηλεκτρική αγωγιμότητά του, την οξειδωτική ικανότητα και τη θερμοκρασία του. Επίσης η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη επηρεάζει ισοδύναμα τόσο τις ανοδικές όσο τις καθοδικές περιοχές. Το ποσοστό της οξείδωσης ηλεκτρολύτη εξαρτάται εξαιρετικά από τα δύο είδη ηλεκτροενεργού υλικού των ηλεκτροδίων της μπαταρίας Li-ion και από την λειτουργική κατάσταση της φόρτισης (δυναμικό, θερμοκρασία).

- Τα υλικά των θετικών ηλεκτροδίων μπορούν να διαλυθούν στον ηλεκτρολύτη ως ένα βαθμό (οξειδωτική-διαβρωτική ισχύς) προκαλώντας αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη κάτω από τον σχηματισμό των πολυμερών ταινιών.
- Εκδήλωση υψηλής θερμότητας, η οποία αποβαίνει καταλυτική για την υποβάθμιση της απόδοσης της χωρητικότητας και κατ' επέκταση της ενέργειας. Συναντάται πρώτον σε πλήρως φορτισμένα κελιά, όπου αρκετά από-λιθιακά υλικά του θετικού ηλεκτροδίου είναι ισχυρά οξειδωτικά. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 180° C , μπορεί να επιτελεστεί μια επικίνδυνη θερμική απαγωγή της μπαταρίας, λόγω της θερμικής αποσύνθεσης του καθοδικού υλικού, σε συνδυασμό με την ισχυρά εξώθερμη οξείδωση του οργανικού ηλεκτρολύτη. Δεύτερον, με την άνοδο της θερμοκρασίας αυξάνει η ικανότητα άμεσου αντίδρασης του ανοδικού υλικού με τον ηλεκτρολύτη. Τρίτον η πρόκληση εύφλεκτων αέριων προϊόντων της αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη μπορεί να προκαλέσει σοβαρό πλήγμα στη λειτουργία της μπαταρίας καθώς τα προϊόντα μπορούν να συσσωρευτούν στο κελί ιονικής-μεταφοράς, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φόρτισης. Τέταρτον, σημαντική παράμετρος που επιδρά αρνητικά στη διάρκεια ζωής της μπαταρίας Li-ion αποτελεί η αύξηση της εσωτερικής αντίστασης³ της με την άνοδο της θερμοκρασίας. Κατ' επέκταση, η συνεχής αύξηση της αντίστασης δυσκολεύει την διέλευση του ρεύματος φόρτισης (κίνηση

³ Ο όρος εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας Li-ion συναθροίζει την αντίσταση ηλεκτροδίων-ηλεκτρολύτη, την αντίσταση του ηλεκτρολύτη στην ιοντική ροή καθώς και την υψηλή ειδική αντίσταση του λιθίου που επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Αυξάνεται κατά τη θερμική ενεργοποίηση, εφόσον ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων αυξάνει, λόγω της αύξησης του πλάτους δόνησης των ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος.

ελεύθερων ηλεκτρονίων) σε σημείο να μην μπορεί το κύκλωμα να ανταποκριθεί στις ανάγκες λειτουργίας του.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αίτια και δεδομένου ότι το θετικό ηλεκτρόδιο είναι η πηγή λιθίου σε μια μπαταρία μεταφοράς ιόντων, οι απώλειες φορτίου και λιθίου αποβαίνουν καταστρεπτικές για την ενέργεια ολόκληρου του κυττάρου. Επιβάλλεται, λοιπόν ο περιορισμός των απωλειών μέσω της προστασίας των υλικών των ηλεκτροδίων από την άμεση αντίδρασή τους με τον οργανικό ηλεκτρολύτη. Στην ηλεκτροχημική προστασία, στόχος είναι η μεταβολή του δυναμικού διάλυσης του μετάλλου ή του κράματος κατά τέτοιο τρόπο ώστε το δυναμικό, που εμφανίζει τελικά το υλικό να βρίσκεται στη ζώνη (περιοχή) της μη προσβολής, είτε στην περιοχή παθητικοποίησης, όπως προσδιορίζονται από αντίστοιχα διαγράμματα Pourbaix^[48]. Στην πρώτη κατάσταση, το δυναμικό διάβρωσης πρέπει να είναι χαμηλότερο από το δυναμικό ισορροπίας μετάλλου-διαλύματος(οργανικού ηλεκτρολύτη). Τότε επιτελείται καθοδική προστασία. Στη δεύτερη κατάσταση, το δυναμικό διάβρωσης πρέπει να παραμείνει υψηλότερα του δυναμικού ισορροπίας. Τότε επιτελείται ανοδική προστασία.

Ανοδική προστασία

Στην ανοδική προστασία η τιμή του δυναμικού διάβρωσης αυξάνεται, ώστε να εμπεριέχεται στην περιοχή της παθητικοποίησης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται μόνο στα μέταλλα και τα κράματα που παθητικοποιούνται. Εν προκειμένω το λίθιο παρεμβαλλόμενο στον άνθρακα παρουσιάζει μια χημική και ηλεκτροχημική συμπεριφορά που ευνοεί τη χρήση του στις υψηλής ενεργειακής πυκνότητας μπαταρίες. Αντίθετα τα προϊόντα της αποσύνθεσης (διάβρωσης) ηλεκτρολύτη των αλκαλιών μετάλλων, εκτός του λιθίου(Li), είναι μερικώς διαλυτά με συνέπεια να μην διαμορφώνουν τις προστατευτικές ταινίες. Οι άριστες προστατευτικές ιδιότητες των φιλμ (SolidElectrolyteInterface), που διαμορφώνονται σε λιθιακούς(lithiated) άνθρακες μπορούν να συσχετιστούν άμεσα με την ποιότητα της παθητικοποίησης στο μεταλλικό λίθιο. Επομένως, οι επιφάνειες που εκτίθενται στον ηλεκτρολύτη προστατεύονται κινητικά από τα SEI φιλμ. Σε αντίθεση βέβαια, με τον αυθόρμητο σχηματισμό των φιλμ στο μεταλλικό

λίθιο, η εφαρμογή της ανοδικής προστασίας στην επιφάνεια του Li_xC_6 πραγματοποιείται ως δευτερεύουσα αντίδραση κατανάλωσης φορτίου μέσα στους πρώτους κύκλους της παρεμβολής/αποπαρεμβολής των ιόντων λιθίου (Li^+) στον ανθρακούχο οικοδεσπότη-υλικό. **Αυτό ουσιαστικά εξηγεί την πτώση(απότομη) της χωρητικότητας(mAh) και της ενέργειας(mWh) κατά τους πρώτους κύκλους (υψηλές τιμές διάβρωσης ώστε πάνω από αυτές να δημιουργούνται οι ζώνες παθητικοποίησης SEI) και εν συνεχεία την τάση εξισορρόπησης με τις συνεχείς αυξομειώσεις των τιμών τους, όπως καταγράφονται στα διαγράμματα εξέλιξης των δύο μεγεθών. Επίσης παρατηρείται η άνοδος των τιμών της χωρητικότητας και της ενέργειας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης του τελευταίου κύκλου (93^{ου}), μετά από αλληπάλληλους κύκλους υποβάθμισης, η οποία ενισχύει το συλλογισμό μας για την καταγραφή μιας πιο ομαλής πορείας της απόδοσης και της διάρκειας ζωής της μπαταρίας λιθίου-ιόντος πέραν του 93^{ου} κύκλου, προσεγγίζοντας τελικά μια πιο εκθετική γραφική παράσταση των διαγραμμάτων εξέλιξης.**

Καθοδική προστασία

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο, οι μέθοδοι προστασίας του καθοδικού ενεργού υλικού μπαταρίας λιθίου-ιόντος είναι λιγότερο ανεπτυγμένες σε σύγκριση με την ανοδική προστασία. Τα υλικά καθόδου και συγκεκριμένα το μέταλλο που συμμετέχει ενεργά στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, με συνέπεια να ανάγεται ή να οξειδώνεται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών αποφόρτισης και φόρτισης αντίστοιχα, υφίσταται τον κίνδυνο μερικής οξείδωσης του μέσα στον ηλεκτρολύτη ως αποτέλεσμα πιθανής υπέρφόρτισης του στοιχείου. Αυτό συνεπάγεται σοβαρή φθορά του καθοδικού υλικού και συνακόλουθη διάσπαση του ηλεκτρολύτη με δραματικές επιπτώσεις στην απόδοση της μπαταρίας και τη διάρκεια ζωής της. Μια πιθανώς αποτελεσματική λύση είναι η επιβολή εξωτερικού ρεύματος με σκοπό να μειώσει το δυναμικό διάβρωσης του εν' λόγω μετάλλου ως προς το δυναμικό ισορροπίας μετάλλου-διαλύματος. Επομένως, ηλεκτρονικά κυκλώματα, που παρατηρούν τις τιμές του δυναμικού, επεμβαίνουν επιβάλλοντας εξωτερικό ρεύμα, κατά τη διαδικασία φόρτισης, με σκοπό την επιτυχία δυναμικού που να εκφράζει τη ζώνη της μη προσβολής του υλικού

στο διάγραμμα Rourbaix⁴. Εν προκειμένω το μεταλλικό υλικό καθόδου, που συμμετέχει στις ηλεκτροχημικές συμπεριφορές, είναι ο σίδηρος(Fe).

7. Αύξο-μείωση της αρχικής Τάσης(V) στις διαδικασίες φόρτισης και αποφόρτισης των τελευταίων 30 κύκλων(cycles) αντίστοιχα: σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι η μεταβολή της τάσης που παρατηρείται είναι κατά πολύ μικρότερη από τις υπόλοιπες δευτεροβάθμιες μπαταρίες, που παρουσιάζουν το φαινόμενο της μνήμης, αλλά υπολογίσιμη ως προς την συμπεριφορά του δυναμικού καθ' όλη τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης-αποφόρτισης. Κυρίως χρησιμεύει ως "σημάδι" για τον εντοπισμό αλλαγών στη εσωτερική δομή και ηλεκτροχημική λειτουργία του κελιού, με άμεση επιρροή στην εξέλιξη των ποιοτικών μεγεθών της μπαταρίας λιθίου-ιόντος(χωρητικότητα, ενέργεια). Όσον αφορά την αύξηση της τιμής της αρχικής διαφοράς δυναμικού (3,219V→3,319V) κατά τη διαδικασία φόρτισης στους τελευταίους 30 κύκλους είναι φανερό ότι συμβολίζει αλλαγή στην ηλεκτροχημική λειτουργία του κελιού. Εν προκειμένω, στη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας συναντάται ένας μικρός αριθμός ιόντων λιθίου, τα οποία δεν παρεμβάλλονται(αποτυγχάνουν) στο ανοδικό υλικό(γραφίτης), με συνέπεια την ύπαρξη ανενεργών, "βαριών" ιόντων λιθίου(Li⁺) στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Επομένως, παρεμποδίζεται μερικώς η κίνηση της ιοντικής ροής μεταξύ των ακροδεκτών της μπαταρίας και ακολούθως αυξάνοντας η αρχική τάση, η κάθοδος-φόρτισης(γραφίτης) προσελκύει περισσότερα ηλεκτρόνια(e⁻) με σκοπό την ομαλή φόρτιση του κελιού. Από την άλλη πλευρά, η μείωση της αρχικής διαφοράς δυναμικού(3,172V→3,099V) κατά τη διαδικασία αποφόρτισης συνδέεται με την υποβάθμιση της χωρητικότητας(mAh) της μπαταρίας, δεδομένου του συνεχούς παρεχόμενου ρεύματος(mA).
8. Εξαιρετικά χαμηλό ποσοστό αυτό-αποφόρτισης(self-discharge): η αυτό-αποφόρτιση παρατηρείται στην μπαταρία και εν προκειμένω στην μπαταρία λιθίου-ιόντος, με τη μορφή απώλειας της αποθηκευμένης φόρτισης όταν τα ηλεκτρόδια δεν επικοινωνούν μεταξύ τους(παύση λειτουργίας ή χρόνια

⁴ Το διάγραμμα Rourbaix επιτρέπει τον εντοπισμό ζωνών διάβρωσης, μη προσβολής και παθητικοποίησης ενός μετάλλου.

ανενεργή). Προκαλείται από ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μέσα στο κελί, μεταξύ των υλικών των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, ισοδυναμώντας με την εφαρμογή ενός μικρού εξωτερικού φορτίου. Εμφανίζεται εντονότερα στις υψηλές θερμοκρασίες. Επομένως, η αποθήκευση των μπαταριών σε χαμηλές θερμοκρασίες και η δημιουργία, μετά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας τους, των ζωνών παθητικοποίησης συντελούν στη μείωση του ποσοστού αυτό-αποφόρτισης και κατ' επέκταση στη διατήρηση της αποθηκευμένης ενέργειας. Ειδικότερα στη μπαταρία λιθίου-ιόντος με καθοδικό υλικό LiFePO_4 το ποσοστό αυτό-αποφόρτισης είναι περιορισμένο σε σχέση με άλλα καθοδικά υλικά και πολύ μικρότερο σε σύγκριση με τις υπόλοιπες δευτεροβάθμιες μπαταρίες.

9. Ο αρκετός χρόνος, που χρειάζεται το στοιχείο Li-ion για την διαδικασία φόρτισης του.

Ανακεφαλαιώνοντας, η μπαταρία λιθίου-ιόντος, που κατασκευάστηκε χαρακτηρίζεται από τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά απόδοσης, όπως η υψηλή τάση ανοιχτού κυκλώματος και η μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα. Το σημαντικότερο συμπέρασμα, που προκύπτει από τις μετρήσεις είναι η εξαιρετική αντοχή στην υποβάθμιση της απόδοσης της, όταν το καθοδικό υλικό είναι το LiFePO_4 δεδομένης της καταπόνησης σε 93 συνεχείς κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης (38% υποβάθμιση της χωρητικότητας).

Η κυρίαρχη και μονοπωλιακή χρήση των μπαταριών λιθίου-ιόντος στις ηλεκτρονικές συσκευές ευρείας κατανάλωσης εδώ και πλέον 15 χρόνια αλλά και η σημασία των συσκευών, όπως κινητά και υπολογιστές, στη βελτίωση της καθημερινότητας του ανθρώπου αποτέλεσαν το έναυσμα για την πρώτη γνωριμία μαζί τους. Τα χαρακτηριστικά της χρηστικής τους δεινότητας ως προς τα υπόλοιπα δευτεροβάθμια κελιά περιορίζονται σε μόνο τρεις αλλά συνάμα ουσιαστικές λέξεις: **ποιότητα, απόδοση και ασφάλεια**. Αδιαμφισβήτητα, αποτελούν τη γέφυρα, στα στέρεα θεμέλια της οποίας εναποτίθενται οι προσδοκίες για τη μετάβαση στο δεύτερο στάδιο έρευνας και εξέλιξης της τεχνολογίας μπαταριών λιθιοντικής μεταφοράς (Li-ion transfer). Αυτό συνίσταται στη δημιουργία αξιόπιστης συμπεριφοράς της προκείμενης τεχνολογίας με κύριο στόχο την ποιοτική αποθήκευση και τροφοδοσία συσκευών υψηλού οικονομικού, κοινωνικού, περιβαλλοντικού και τεχνολογικού ενδιαφέροντος.

Ήδη σε παγκόσμιο επίπεδο, με γνώμονα την προστασία του περιβάλλοντος και κατ' επέκταση την ειδική μέριμνα για την περιστολή των ρύπων, αναπτύσσονται τεχνολογίες όπως η «υβριδική» και σε πολύ πρώιμο στάδιο, η «ηλεκτρική» στα οχήματα, όπου η μπαταρία λιθίου-ιόντος μερικώς ή αυτοτελώς αντίστοιχα επιτελεί το ρόλο του αποθηκευτή και τροφοδότη ηλεκτρικής ενέργειας. Σε αντίθεση η χώρα μας, ενώ γεωστρατηγικά μπορεί να υπηρετήσει έξοχα τις περιβαλλοντικές και βιοκλιματικές επιταγές ως κύριους πυλώνες της βιώσιμης ανάπτυξης με καθαρές ενεργειακές λύσεις, χαρακτηρίζεται από μια περιορισμένη ερευνητική και βιομηχανική δραστηριότητα γύρω από τις μπαταρίες λιθίου-ιόντος και τα εναλλακτικά ενεργειακά υλικά-ορυκτά.

Η διπλωματική εργασία υπηρετεί την προσπάθεια να αναδειχθεί η σημαντική προοπτική της δεδομένης πηγής ενέργειας (δεύτερης γενιάς μπαταρία Li-ion), των χαρακτηριστικών της και των προς εξέλιξη αδυναμιών της. Δεν θα ήταν συνετό να προταθούν ερευνητικές απόψεις χωρίς επαλήθευση αλλά να αναφερθούν πεδία μελλοντικής έρευνας που απαιτούν απαντήσεις:

- Αργή φόρτιση του κελιού: ενδεχομένως είναι δυνατή η δραστική βελτίωση του χρόνου φόρτισης, δεδομένου ότι το λίθιο σαν χημικό στοιχείο είναι πολύ ελαφρύ και κινητικό
- Μεγάλο μέγεθος και βάρος του κελιού: απαιτητικές ενεργειακά εφαρμογές απαιτούν βελτίωση των διαστάσεων και του βάρους του κελιού και ενδεχομένως καινοτομικά υλικά μπορούν να συνεισφέρουν σ' αυτό (σημειώνεται ότι για μια αυτονομία 150km σε ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο υπολογίζεται βάρος μπαταρίας γύρω στα 250kg)
- Βελτίωση της ποιότητας: απαιτείται ο περιορισμός των ανεπιθύμητων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων με σκοπό την αύξηση της αυτονομίας και της διάρκειας ζωής της μπαταρίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΩΝ

- [1] : Google fotos, «Battery's history».
- [2, 3] : Wikipedia, «Battery».
- [4, 5] : Θ. Α. Χατζημπαλάση, «Η ιστοσελίδα της Ηλεκτροχημείας». Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα χημείας, (2007).
- [6] : Σ. Λιοδάκης, Χημεία Β' και Γ' Κατεύθυνσης Λυκείου, ΟΕΔΒ (2005).
- [7, 8] : Wikipedia, «How batteries work».
- [9, 10] : Wikipedia, «Redox».
- [11, 12, 48] : Δ. Πάνιας, «Γενική Χημεία», Αθήνα (2006).
- [13, 17, 18, 19] : J. Wiley & Sons, «Encyclopedia of imaging Science and Technology», (2008).
- [14, 22, 26, 27, 28, 41, 43] : Yueping Yao, «Carbon based anode materials for lithium-ion batteries», University of Wollongong, (2003).
- [15] : Wikipedia, «Lithium-ion battery».
- [16] : G. Ceder, «New material could solve issues», TechTalk, MIT, (2009).
- [20] : Bri. J. Landi, Matthew J. Ganter, Cory D. Cress, Roberta A. DiLeo and Ryne P. Raffaele, «Energy & Environmental Science», «Carbon nanotubes for lithium ion batteries», (2009).
- [21, 23, 24, 25] : Martin Winter, Jürgen O. Besenhard, Michael E. Spahr, and Petr Novak, «Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries», (1998).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΩΝ

- [29, 34, 36] : K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, «Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries», (1997).
- [30, 31, 32, 33] : Peter J. Bouwman, «Lithium Intercalation in preferentially oriented submicron LiCoO₂ films», (2002).
- [35] : M.Thackeray, «An unexpected conductor», Nature Publishing Group (2002).
- [37, 38] : Fernanda F. C. Bazito and Roberto M. Torresi, «Cathodes for Lithium Ion Batteries: The Benefits of Using Nanostructured Materials», (2006).
- [39, 40] : Yonggang Wang, Yarong Wang, Eiji Hosono, Kaixue Wang and Haoshen Zhou, «The design of a LiFePO₄/Carbon Nanocomposite with a Core-Shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method», (2008).
- [42] : G. G. Bottle, R. E. White, Zhengming Zhang, «Thermal stability of LiPF₆-EC:EMC electrolyte for lithium-ion batteries», (2001).
- [44] : Ε. Χριστοφόρου, «Ηλεκτροτεχνία και Ηλεκτρονική Τεχνολογία», Αθήνα (2000).
- [45] : Ι. Ν. Αβαριτσιώτης, «Τεχνολογία Πολυψηφιδικών Πακέτων», Αθήνα (1997).
- [46, 47] : Ι. Δ. Χρυσουλάκος, Δ. Ι. Παντελής, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», Αθήνα (2003).