ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΥΡΑΝΤΩΝΗ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ-ΟΡΕΣΤΗ
Διπλωματούχου Μηχανικού Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2022

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΥΡΑΝΤΩΝΗ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ-ΟΡΕΣΤΗ
Διπλωματούχου Μηχανικού Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2022

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΔΟΜΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΛΙΘΙΟΥ–ΙΟΝΤΟΣ (Li–ion).....σελ.1
1.1. ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΜΠΑΤΑΡΙΑ σελ.1
1.2. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ σελ.3
1.2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ.....σελ.4
1.2.2. ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....σελ.5
1.2.3. ΟΞΕΙΔΑΝΑΓΩΓΗ.....σελ9
1.2.4. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ.....σελ.11
1.2.5. ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΓΑΛΒΑΝΙΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ Η ΗΛΕΚΤΡΕΓΕΡΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ.....σελ.12
1.3 ΕΙΔΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ.....σελ.17
1.3.1. ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ (PRIMARY BATTERY).....σελ.17
1.3.2. ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ (SECONDARY BATTERY).....σελ.18
1.4. ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ.....σελ.21
1.5. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΛΙΘΙΟΥ – ΙΟΝΤΟΣ (LI – ION) σελ.22
1.5.1. ΙΣΤΟΡΙΑ.....σελ.25
1.5.2. ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ (LI) - ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΠΑΡΕΜΒΟΛΗΣ.....σελ.28
1.5.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ LI – ION.....σελ.35
1.5.4. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ – ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ LI-ION.....σελ.42
1.5.5. ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΣΤΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ LI – ION.....σελ.43
2. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ σελ.45
2.1. ΑΝΑΓΚΗ ΓΙΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ.....σελ.45
2.2. BLACK MASS.....σελ.46
2.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗ.....σελ.47
2.4. ΟΦΕΛΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ.....σελ.48
3. ΒΑΣΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΈΝΝΟΙΕΣ.....σελ.49
3.1. ΗΛΕΚΤΟΛΥΣΗ.....σελ.49
3.2. ΗΛΕΚΤΟΑΠΟΘΕΣΗ.....σελ.52
4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....σελ.53
4.1. ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (E.D.X.).....σελ.53
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....σελ.56
5.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ.....σελ.56
5.2.ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....σελ.58
5.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....σελ.70
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....σελ.72

Περίληψη

Το αντικείμενο της έρευνας αφορά στην μπαταρία ιόντων λιθίου. Ξεκινώντας από τη δομή των μπαταριών αυτού του τύπου μελετήθηκαν κυρίως η άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο), η κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο) και ο ηλεκτρολύτης της όλης σύνθεσης του στοιχείου. Μελετήθηκαν πειραματισμοί με χρήση φύλλων χαλκού (Cu) και αργιλίου (Al) αλλά και το black Mass.

Αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μπαταριών Li-ion καθώς και το επίπεδο ασφάλειας που αυτές έχουν. Παρουσιάζεται η ανάγκη ανακύκλωσης των μπαταριών, αφού η έντονη ζήτησή τους απαιτεί περισσότερο διαθέσιμο δυναμικό στον κλάδο αυτού του είδους ενέργειας, οι τεχνικές ανάκτησης-ανακύκλωσής τους καθώς και τα οφέλη από την ανακύκλωση. Με την βοήθεια της τεχνικής μελέτης μικροανάλυσης ακτίνων Χ από διασπορά ενέργειας (E.D.X.) και με κύρια μέθοδο την ηλεκτροαπόθεση συντελέστηκε η πειραματική εργασία.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει εύρεση παλαιών χρησιμοποιημένων μπαταριών, αποφόρτιση αυτών, καθαρισμό, διαχωρισμό black mass από τα φύλλα αλουμινίου, χαλκού και πλαστικού-μεμβράνης. Ακολούθησαν οι δοκιμές με διαλύματα του υπό εξέταση υλικού σε τρία ποτήρια με ανάλογες-αντίστοιχες επεμβάσεις μέσω ρυθμιστικού διαλύματος σε κάθε ποτήρι για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Φυσικά προηγήθηκαν διεργασίες οι οποίες προετοίμασαν τα ηλεκτρόδια να δεχθούν την ηλεκτροαπόθεση. Μετά το πέρας των δοκιμών εξετάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και συγκρίνονται μεταξύ τους. Το αναμενόμενο είναι η διαπίστωση ότι το κοβάλτιο είναι το κυρίαρχο στοιχείο καθώς και εμφάνιση του στοιχείου του χαλκού, αφού ο χαλκός είναι η βάση πάνω στην οποία έγινε η ηλεκτροαπόθεση του καθαρού κοβάλτιου καθώς η τεχνική αυτή για την ανάκτηση του υλικού είναι επιλεκτική.

Abstract

The subject of the research concerns the lithium ion battery. The main study was the structure of batteries of this type, the anode (negative electrode), the cathode (positive electrode) and the electrolyte of the entire composition of the cell. Experiments were studied using copper (Cu) and aluminum (Al) sheets as well as black mass.

The advantages and disadvantages of Li-ion batteries are mentioned as well as the level of safety they have. The need to recycle batteries is presented, since their intense demand requires more availability in the sector of this type of energy. Moreover, their recovery-recycling techniques are referred along with the benefits of recycling. The experimental work is carried out with method of the electrodeposition for the recovery of the cobalt and with the help of the energy dispersive X-ray microanalysis technique (E.D.X.).

The experimental process includes finding old used batteries, discharging and cleaning them along with separating the black mass from aluminum, copper and plastic-membrane sheets. This was followed by the tests with solutions of the examined material in three glasses with the corresponding interventions through buffer and etching solutions in each glass to achieve the desired result. Furthermore, there were processes that prepared the electrodes for the process of the electrodeposition. After the end of the tests, the results that were obtained are examined and compared with each other. The expected findings is that cobalt is the dominant element as well as the appearance of the element of copper, since copper is the base on which pure cobalt was electrodeposited as this technique for the recovery of the material is selective.

Ευχαριστίες

Θέλω να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με την τόσο ενδιαφέρουσα και με προοπτικές μελέτη «ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ». Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Πέτρο Τσακηρίδη της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών για την για την πρόθυμη και ευγενική βοήθεια που μας παρείχε στις μετρήσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Παναγιώτη Πρίφτη για την αέναη βοήθεια και τις εύστοχες παρατηρήσεις του καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας και τέλος όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικών Αισθητήρων για την πρόθυμη και αγόγγυστη συνδρομή τους.

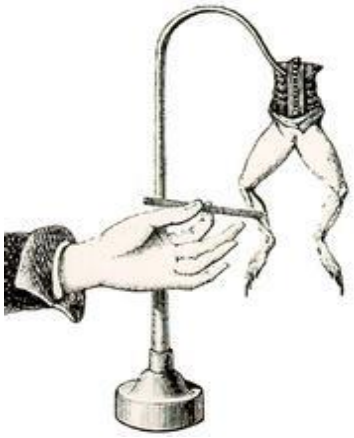
1. ΔΟΜΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΛΙΘΙΟΥ–ΙΟΝΤΟΣ (Li–ion)

1.1. Τι είναι η μπαταρία

Στην επιστήμη της ηλεκτρονικής καλείται συσσωρευτής, βολταϊκό στοιχείο ή μπαταρία, ένα σύνολο πολλών ηλεκτροχημικών γαλβανικών στοιχείων τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τέτοιο τρόπο ώστε να αποθηκεύεται χημική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή η οποία είναι αποθηκευμένη στα κελιά της μπαταρίας δημιουργεί μία διαφορά δυναμικού μεταξύ των άκρων της-ακροδεκτών της. Εάν συνδέσουμε την μπαταρία με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα όλα τα ηλεκτρόνια κινούνται από την μπαταρία και, μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος, παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Ο Alessandro Volta το 1800 εφηύρε τον πρώτο βολταϊκό σωρό και έκτοτε η μπαταρία αποτελεί μία κοινή πηγή ηλεκτρικής ισχύος, με τη βιομηχανική παραγωγή της να αποκομίζει τεράστια κέρδη με εφαρμογές σε βιομηχανικό και οικιακό επίπεδο.

Η αρχή της ιστορίας για την εφεύρεση της μπαταρίας ξεκίνησε όταν το 1771 ο Ιταλός γιατρός ανατομίας Λουίτζι Γκαλβάνι (Luigi Galvani), πειραματιζόμενος παρατήρησε ότι εάν έφερνε σε επαφή τα νεύρα των μηρών ενός νεκρού βατράχου με δύο διαφορετικά μέταλλα (π.χ. σίδηρο και χαλκό (Cu)), ο μυς του μηρού του βατράχου έκανε μία σύσπαση. Στην πραγματικότητα δημιουργήθηκε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα το οποίο αποτελείται από ένα μέταλλο το οποίο ήταν σε επαφή με το μηρό του βατράχου και το άλλο μέταλλο ακουμπούσε ταυτόχρονα τον ελεύθερο μηρό και το πρώτο μέταλλο, το οποίο κύκλωμα είναι ένα κλειστό κύκλωμα (εικόνα 1.1).

Η αντιστοιχία του πειράματος με την σύγχρονη τεχνολογία είναι ο μηρός-πόδι του βατράχου με τον ηλεκτρολύτη και τον αισθητήρα και τα δύο μέταλλα με τα ηλεκτρόδια της μπαταρίας.



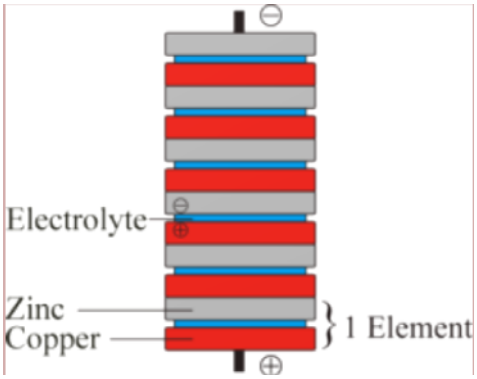
Εικόνα 1.1: Το πείραμα του Galvani Όταν ο Γκαλβάνι ακουμπούσε τη σιδερένια ράβδο

Τότε ο Λουίτζι Γκαλβάνι υποστήριξε ότι αυτό το συγκεκριμένο συμβάν ήταν κάποιο είδος ηλεκτρισμού στο μυϊκό σύστημα, του βατράχου και το ονόμασε «ζωικό ηλεκτρισμό». [1]

Αργότερα, όπως είπαμε προηγουμένως, ο Alessandro Volta (1800) ήρθε να ανατρέψει την άποψη του Γκαλβάνι ο οποίος υποστήριζε τον ζωικό ηλεκτρισμό και απέδειξε ότι μπορεί να έχουμε παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από την επαφή δύο μετάλλων, με το πείραμα της εικόνας 1.2. (βολταϊκό στοιχείο).

Εικόνα 1.2: βολταϊκός σωρός

Το πείραμα αποτελούνταν από μία συσκευή η οποία περιείχε διαδοχικά στρώματα ψευδαργύρου (Zn), χαλκού (Cu) και χαρτονιού εμβυθιζόμενα σε αλατισμένο νερό. (Σχήμα 1.1)



Σχήμα 1.1: βολταϊκός σωρός Cu - Zn

Τα δύο μέταλλα που ήταν στη συσκευή αντιδρούν μεταξύ τους χημικά κα δημιουργούν μία ηλεκτρική πηγή. Ήταν η πρώτη μορφή μπαταρίας «βολταϊκό στοιχείο» και σηματοδότησε την αλλαγή εποχής στην τεχνολογία του ηλεκτρισμού. Μέχρι τότε είχαμε τον στατικό ηλεκτρισμό των ακίνητων ηλεκτρικών φορτίων και με το βολταϊκό στοιχείο περάσαμε στον ηλεκτρισμό των κινουμένων φορτίων (ηλεκτρικό ρεύμα).

Αργότερα τη σκυτάλη πήρε ο Michael Faraday (1834) ο οποίος έφερε την έννοια των ανιόντων και των κατιόντων τα οποία προσελκύονται αντίστοιχα από την άνοδο και από την κάθοδο. Αυτό αμφισβητούσε τη θεωρία του Volta η οποία υποστήριζε ότι τα στοιχεία βολταϊκού σωρού παράγουν συνεχώς ενέργεια χωρίς να επηρεάζονται από διάφορες χημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα εντός του (π.χ. διάβρωση).
Λίγο αργότερα, το 1836, ήρθε να προστεθεί στην υπάρχουσα μορφή της μπαταρίας το στοιχείο Daniell, με το οποίο η μπαταρία πήρε το εισιτήριο για να εισαχθεί στη βιομηχανία σαν κύρια πηγή ηλεκτρικής ενέργειας αφού με αυτό το στοιχείο απέδιδε περισσότερη αξιόπιστα ηλεκτρικά ρεύματα. Όμως και τώρα υπήρξαν σημαντικές δυσκολίες, λόγω κυρίως διαρροών που παρουσίαζαν συχνά οι υγροί ηλεκτρολύτες.

Η λύση δόθηκε όταν στις αρχές του 20ου αιώνα εφευρέθηκαν οι μπαταρίες ξηρού στοιχείου, όπου μία μορφή πάστας αντικατέστησε τους υγρούς ηλεκτρολύτες. Η εξάπλωση της μπαταρίας παγκοσμίως είναι καταλυτική με τον ετήσιο τζίρο της βιομηχανίας κατασκευής μπαταριών να φθάνει τα 108.4 εκατομμύρια δολάρια και με ρυθμό αύξησης 14,4% σε ετήσια βάση μέχρι το 2027. [2]

1.2. Λειτουργία μπαταρίας

Για να αναλύσουμε τη λειτουργία της μπαταρίας, είναι απαραίτητο να αποσαφηνίσουμε και να ασχοληθούμε με δύο έννοιες που αναφέρονται στη δομή και τις διεργασίες που ανάγονται στη λειτουργία της και μιλάμε για την ηλεκτροχημεία και τα γαλβανικά στοιχεία.

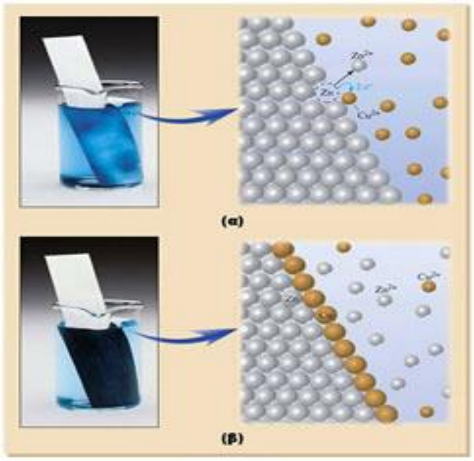
1.2.1. Ηλεκτροχημεία

Όταν σε μία αντίδραση συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το αναγωγικό στο οξειδωτικό μέσο υπάρχει οξειδοαναγωγιγή αντίδραση. Στην περίπτωση κατά την οποία το οξειδωτικό και το αναγωγικό μέσο είναι σε απόλυτη επαφή μεταξύ τους, καθίσταται άμεση η μεταφορά των ηλεκτρονίων και τότε έχουμε να κάνουμε με μία κλασσική οξειδοαναγωγική αντίδραση. Παραδείγματος χάρη, εάν βυθίσουμε σε ένα υδατικό διάλυμα ιόντων χαλκού (Cu^{2+}), ένα έλασμα ψευδαργύρουν (Zn), ο ψευδάργυρος (Zn), του ελάσματος, επειδή είναι περισσότερο αναγωγικό σώμα από τον χαλκό (Cu), οξειδώνεται. Αυτό σημαίνει ότι ιόντα ψευδαργύρου (Zn^{2+}), απελευθερώνονται στο διάλυμα και τα ηλεκτρόνια τα οποία παράγονται καταναλώνονται στην αναγωγή των ιόντων του χαλκού (Cu^{2+}). Η οξειδοαναγωγιγή αντίδραση χαλκού (Cu)-ψευδαργύρου (Zn), παρίσταται κατωτέρω:

$$\mathbf{Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu} \qquad \mathbf{(1.1)}$$

με τη μεταφορά των ηλεκτρονίων να είναι άμεση, αφού τα αντιδρώντα μέταλλα βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους.

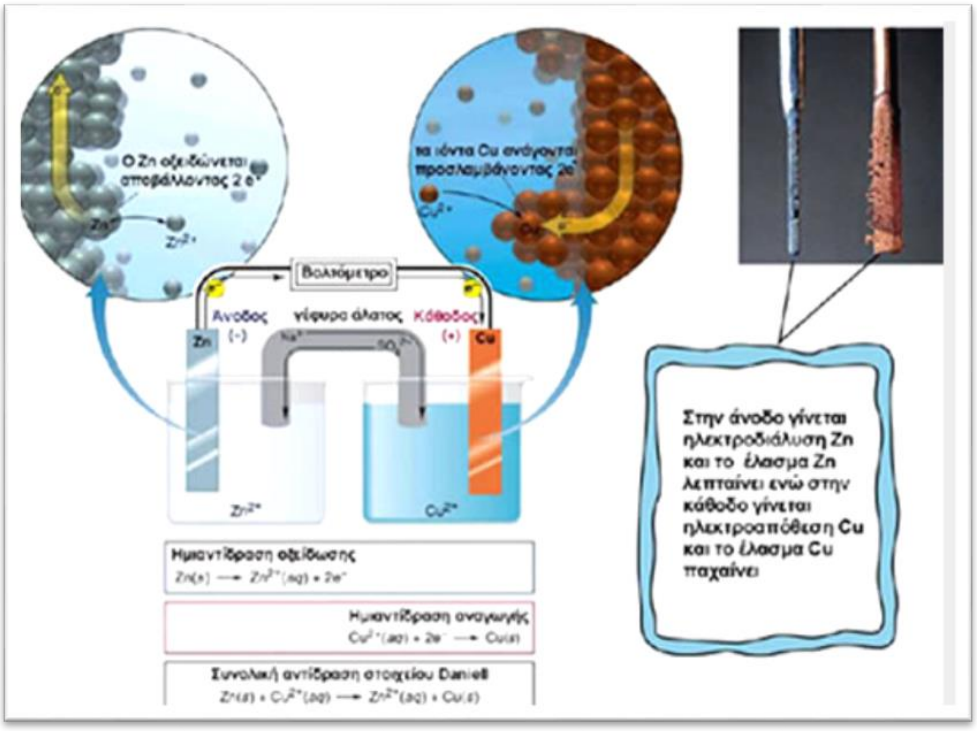
Είπαμε ότι ο ψευδάργυρος (Zn) είναι περισσότερο οξειδωτικό σώμα από τον χαλκό (Cu), έτσι ιόντα Zn^{2+} απελευθερώνονται εντός του διαλύματος ενώ άτομα χαλκού (Cu) επικάθονται στην επιφάνεια του μεταλλικού ελάσματος του ψευδαργύρου (Zn), (βλέπε εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.3 : Αναγωγικό και οξειδωτικό σώμα βρίσκονται σε άμεση επαφή

Άλλη επίδραση που παρατηρούμε είναι η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος λόγω της μείωσης των ιόντων του χαλκού (Cu^{2+}) από το διάλυμα, αφού ο χαλκός (Cu) έδινε το χαρακτηριστικό χρώμα στο διάλυμα, (βλέπε εικόνα 1.3).

Εάν τα δύο μέσα (αναγωγικό και οξειδωτικό δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή το ένα με το άλλο, τότε η μεταφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται μέσω άλλου (τρίτου) σώματος, (στο πείραμά μας ένας μεταλλικός αγωγός). Στην περίπτωση αυτή έχουμε ηλεκτροχημική αντίδραση, (βλέπε εικόνα 1.4)[3]



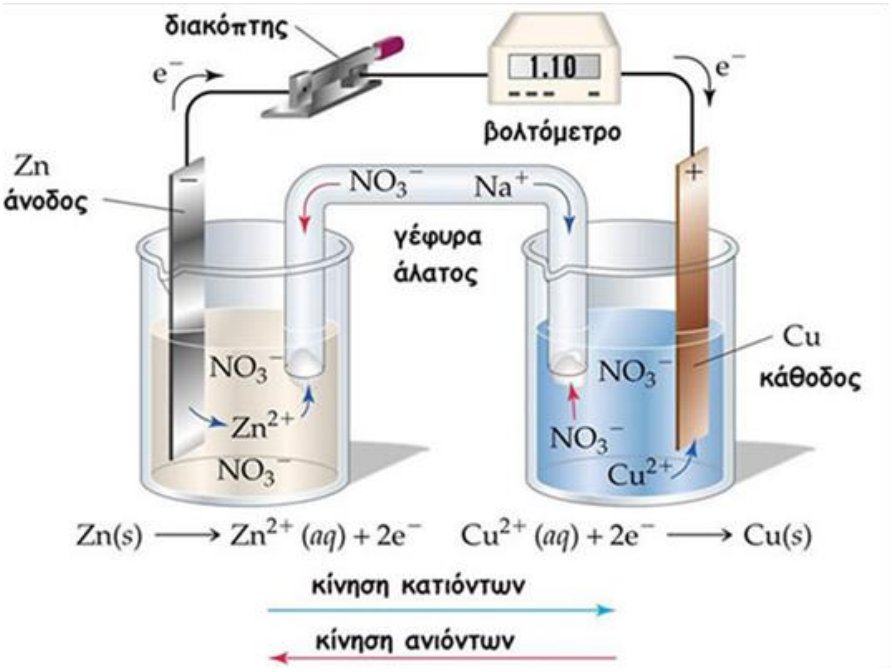
Εικόνα 1.4: Το αναγωγικό και το οξειδωτικό σώμα δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή

1.2.2. Γαλβανικά στοιχεία

Με μία πειραματική διάταξη όπως είναι αυτή των γαλβανικών στοιχείων και με αρωγή μίας αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, μπορούμε να παράξουμε ηλεκτρικό ρεύμα και έτσι η χημική ενέργεια από τη χημική αντίδραση μετασχηματίζεται σε ηλεκτρική. Τα γαλβανικά αυτά στοιχεία είναι δύο ηλεκτρόδια ή ημιστοιχεία τα οποία μέσω ενός ηλεκτρολυτικού συνδέσμου (γέφυρα άλατος), συνδέονται μεταξύ τους. Ο

ενδιάμεσος ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος αποτρέπει την ανάμιξη των δύο στοιχείων, αλλά αφήνει ελεύθερα να μετακινηθούν τα ιόντα των διαλυμάτων. Η ημιαντίδραση της οξείδωσης λαμβάνει χώρα στο ένα ημιστοιχείο το οποίο είναι ο αρνητικός πόλος του γαλβανικού στοιχείου και αποκαλούμε άνοδο, ενώ το ημιστοιχείο όπου γίνεται η ημιαντίδραση της αναγωγής αποτελεί τον θετικό πόλο του (γαλβανικού) στοιχείου και είναι η κάθοδος (της διάταξης).

Εάν τώρα συνδέσουμε τον αρνητικό και τον θετικό πόλο της διάταξης με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, το αποτέλεσμα θα είναι η διαρροή (κίνηση) του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω αυτού του συνολικού κυκλώματος, Το στοιχείο Daniell είναι ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μιας τέτοιας ηλεκτρικής σύνθεσης. Στην εικόνα 1.5. βλέπουμε μία ράβδο ψευδαργύρου (Zn) εμβαπτισμένη σε διάλυμα ιόντων ψευδαργύρου Zn^{2+} (το διάλυμα είναι νιτρικού ψευδαργύρου $Zn(NO_3)_2$),



Εικόνα 1.5: Γαλβανικό στοιχείο Daniell

η οποία ράβδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο ανόδου) και λαμβάνει χώρα οξείδωση κατά την αντίδραση:

Άνοδος $\mathbf{Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-}$ (1.2)

Οξείδωση

όπου παράγονται ηλεκτρόνια τα οποία κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο. Η κάθοδος είναι μία ράβδος χαλκού (Cu) εμβαπτισμένη σε διάλυμα ιόντων Cu^{2+} (διάλυμα νιτρικού χαλκού $Cu(NO_3)_2$), η οποία και είναι το θετικό ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο καθόδου) όπου λαμβάνει χώρα αναγωγή, σύμφωνα με την αντίδραση:

Κάθοδος (+) Αναγωγή $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)}$ (1.3)

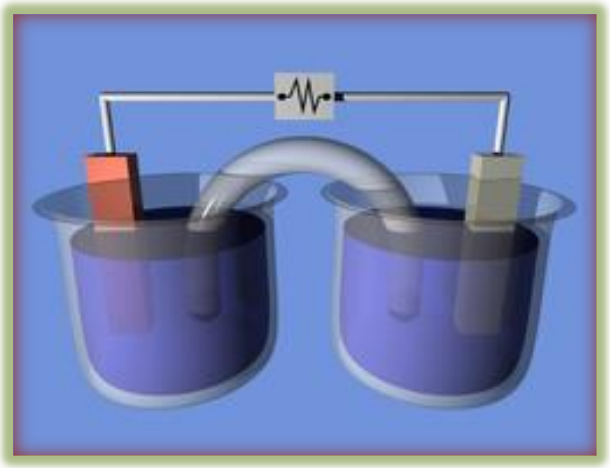
Εάν προσθέσουμε τις δύο αντιδράσεις, θα λάβουμε τη συνολική αντίδραση οξειδοαβαγωγής, ως ακολούθως:

Άνοδος Οξείδωση $\mathbf{Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-}$ (1.2)

Κάθοδος (+) Αναγωγή $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}}$ (1.3)

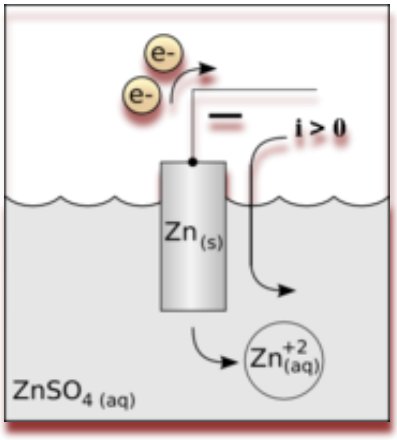
Συνολική αντίδραση $\mathbf{Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$ (1.4)[4]

Συμπληρωματικά, η μπαταρία αποτελείται από ένα ή περισσότερα βολταϊκά στοιχεία και κάθε στοιχείο έχει δύο ημιστοιχεία τα οποία συνδέονται με έναν αγώγιμο ηλεκτρολύτη, οποίος περιέχει τα ανιόντα και τα κατιόντα (βλέπε σχήμα 1.2)

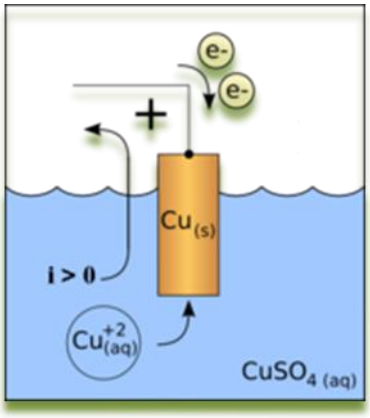


Σχήμα 1.2: Ένα βολταϊκό κύτταρο για λόγους επίδειξης. Σε αυτό το παράδειγμα τα δύο ημιστοιχεία συνδέονται από μία γέφυρα άλατος-ηλεκτρολύτη, που επιτρέπει τη μεταφορά των ιόντων, αλλά όχι και των μορίων νερού.

Το ένα από τα δύο ημιστοιχεία έχει τον ηλεκτρολύτη και το αρνητικό ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο ανόδου προς τα οποία κατευθύνονται τα ανιόντα (αρνητικά φορτισμένα ιόντα), (σχήμα 1.3) και το άλλο ημιστοιχείο έχει τον ηλεκτρολύτη και το θετικό ηλεκτρόδιο ή το ηλεκτρόδιο καθόδου προς τα οποία κατευθύνονται τα κατιόντα (θετικά φορτισμένα ιόντα, σχήμα 1.4).[5]



Σχήμα 1.3: άνοδος μπαταρίας, κίνηση ηλεκτρονίων και ιόντων

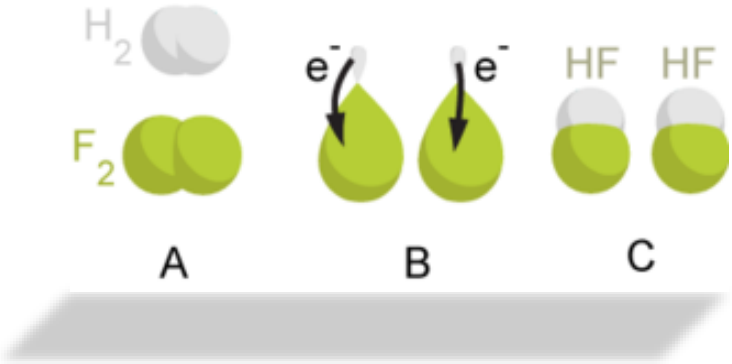


Σχήμα 1.4: κάθοδος μπαταρίας

Μία σημαντική συμπλήρωση είναι ότι κατά την επαναφόρτιση της μπαταρίας ο θετικός ακροδέκτης είναι η άνοδος και η κάθοδος είναι ο αρνητικός ακροδέκτης. Η εξήγηση είναι ότι αυτό παρατηρείται όταν η ροή ηλεκτρονίων η οποία διέρχεται από την μπαταρία, προέρχεται από εξωτερική πηγή (π.χ. γεννήτρια)

1.2.3. Οξειδαναγωγή

Για την λειτουργία της μπαταρίας τον κυρίαρχο ρόλο παίζουν οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Και τούτο διότι η οξειδοαναγωγή είναι η αιτία κατά την οποία, μέσω των χημικών αντιδράσεων, τα άτομα των στοιχείων μεταβάλλουν τον αριθμό οξείδωσής τους (Α.Ο.), όπως δείχνει και σχήμα 1.5:



Σχήμα 1.5: Μεταβολή αριθμού οξείδωσης ατόμων.

Η οξειδοαναγωγή απαντάται σε πλήθος εφαρμογών στην καθημερινή ζωή τόσο σε οργανικό ατομικό επίπεδο (π. χ. η ζωή του ανθρώπου, η αναπνοή των αερόβιων οργανισμών, η οξείδωση της ζάχαρης στο ανθρώπινο σώμα μέσω μιας σειράς πολύπλοκων διαδικασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων), στα φυτά (η φωτοσύνθεση, η δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου από τις ρίζες των ψυχανθών και η μετατροπή του σε παράγωγα της αμμωνίας), όσο και σε οργανικές ενώσεις όπου εδώ έχουμε μια απλή οξειδοαναγωγική διαδικασία όπως η οξείδωση του άνθρακα για να παραγάγει το διοξείδιο του άνθρακα, ακόμα και η αναγωγή του άνθρακα από το υδρογόνο για να παραγάγει το μεθάνιο (CH_4). Επίσης επηρεάζει τις διάφορες μεταλλουργικές διεργασίες, ή τη διάβρωση των μετάλλων. Η έννοια της οξειδοαναγωγής εμπεριέχει δύο άλλες έννοιες, αυτή της αναγωγής και την άλλη της οξείδωσης. Οι έννοιες αυτές αναλύονται στον τον ακόλουθο *πίνακα 1.1*:

Πίνακας 1.1

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

Όπως αναφέραμε παραπάνω η οξειδοαναγωγή εμπεριέχει δύο διαφορετικές δράσεις, την ημιαντίδραση της οξείδωσης και την ημιαντίδραση της αναγωγής κατά τις οποίες αντιδράσεις διαπιστώνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προσλαμβάνουν ή αποβάλλουν τα άτομα. Κατά την διάρκεια των δύο ημιαντιδράσεων στην μεν οξείδωση απελευθερώνονται ηλεκτρόνια τόσα όσα δεσμεύονται κατά την ημιαντίδραση της αναγωγής. Το αναγωγικό μέσο δίνει στην πρώτη ημιαντίδραση και το οξειδωτικό σώμα δεσμεύει στη δεύτερη ημιαντίδραση. Η σύνθεση και των δύο ημιαντιδράσεων δίνει την οξειδοαναγωγική αντίδραση και αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 1.6.[6]

Reduction

$Oxidant + e^- \rightarrow Product$

(Gain of Electrons) (Oxidation Number Decreases)

Oxidation

$Reductant \rightarrow Product + e^-$

(Loss of Electrons) (Oxidation Number Increases)

Σχήμα 1.6 : ημιαντίδραση οξείδωσης και ημιαντίδραση αναγωγής.

Έχουμε δύο έννοιες οι οποίες προσδιορίζουν τα χημικά στοιχεία όταν αυτά συμμετέχουν σε χημικές δράσεις και συγκεκριμένα σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και (οι έννοιες) είναι το οξειδωτικό και το αναγωγικό μέσο. Ας δούμε τους ορισμούς:
Οξειδωτικά θα λέγαμε τα σώματα (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα), τα οποία δημιουργούν οξείδωση αλλά αυτά ανάγονται, δηλαδή τα άτομά τους μπορεί να μειώσουν τον αριθμό οξείδωσής τους και επομένως να αναχθούν.

Αναγωγικά είναι τα σώματα (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα), τα οποία δημιουργούν αναγωγή αλλά αυτά οξειδώνονται, δηλαδή τα άτομά τους μπορούν να αυξήσουν τον αριθμό οξείδωσής τους με την οξείδωση.

Η μπαταρία με τις εγγενείς οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, κατά τις οποίες η μεν οξείδωση γίνεται στην άνοδο με ταυτόχρονη αποβολή ηλεκτρονίων και δε αναγωγή στην κάθοδο με ταυτόχρονη δέσμευση ηλεκτρονίων, αποτελεί αξιόπιστη ηλεκτρική πηγή. Η όλη διεργασία συμπληρώνεται με τα δύο ηλεκτρόδια τα οποία δεν έρχονται επ΄ ουδενί σε επαφή μεταξύ τους αλλά συνδέονται ηλεκτρικά μέσω ενός ηλεκτρολύτη σε υγρή ή στερεά κατάσταση. Είναι πιθανό το ενδεχόμενο να έχουμε στοιχεία (μπαταρία) με δύο ημιστοιχεία με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες.

1.2.4. Ηλεκτρολύτης

Μία ουσία γενικά, η οποία έχει ηλεκτρική συμπεριφορά αγώγιμου μέσου και έχει ελεύθερα ηλεκτρόνια σε ένα διάλυμα είναι ηλεκτρολύτης, ή αλλιώς ιοντικό διάλυμα[7]. Ανεξαρτήτως μορφής (σε υγρή ή στερεά κατάσταση) οι ηλεκτρολύτες επιτελούν ισχυρά την αποστολή τους. Συναντώνται, ως επί τω πλείστων, σαν διαλύματα οξέων, βάσεων ή αλάτων, ενώ και μερικά αέρια στοιχεία είναι πιθανό να συμπεριφερθούν σαν ηλεκτρολύτες υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ή μικρής πίεσης. Περισσότερο σπάνια μπορεί να έχουμε διαλύματα ηλεκτρολυτών από τη διάλυση μερικών βιολογικών και συνθετικών πολυμερών σωμάτων. Όταν σε έναν ηλεκτρολύτη εφαρμόζονται ηλεκτρόδια και το σύστημα τροφοδοτείται με τάση, ο ηλεκτρολύτης καθορίζει την ηλεκτρική ενέργεια. Εάν σε ένα διάλυμα κάποια ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν στην όλη διαδικασία μέσω του ηλεκτρολύτη, προκαλείται μία χημική αντίδραση στην κάθοδο κατά την οποία δεσμεύονται ηλεκτρόνια και μία άλλη αντίδραση ενεργοποιεί την άνοδο η οποία δημιουργεί ηλεκτρόνια τα οποία λαμβάνονται από αυτήν.

Όλο αυτό το γεγονός έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση στον ηλεκτρολύτη ενός αρνητικά φορτισμένου νέφους γύρω από την κάθοδο και το ίδιο συμβαίνει απέναντι στην άνοδο όπου έχουμε την εμφάνιση ενός θετικά φορτισμένου νέφους. Αυτή η χημική κινητικότητα ενεργοποιεί τα ιόντα του ηλεκτρολύτη τα οποία κινούνται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξισορροπήσουν αυτές τις φορτίσεις στην μεν άνοδο με αύξηση των θετικών

ιόντων (λόγω οξείδωσης) στη δε κάθοδο με μείωση των θετικών ιόντων (λόγω επελθούσης αναγωγής). Αυτό γίνεται διότι εάν συσσωρεύονταν φορτία στα δύο στοιχεία (θετικό φορτίο στην άνοδο και αρνητικό στην κάθοδο) θα είχαμε διακοπή στην ροή των ηλεκτρονίων και επομένως ένα μη ενεργό ηλεκτρικό στοιχείο. Ο ηλεκτρολύτης, άρα είναι ο καταλυτικός παράγοντας τόσο στη συνολική χημική αντίδραση όσο και στην εν γένει λειτουργία των στοιχείων, αφού αφήνει να πραγματοποιείται η κίνηση του φορτίου από τον έναν ακροδέκτη στον άλλον κλείνοντας το κύκλωμα και λειτουργεί σαν προμηθευτής ανιόντων και κατιόντων αντικαθιστώντας αυτά τα οποία δεσμεύονται από τα ηλεκτρόδια.

1.2.5. Δυναμικό γαλβανικού στοιχείου ή Ηλεκτρεγερτική δύναμη

Οποιοδήποτε γαλβανικό στοιχείο φέρει τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής. Ταυτόχρονα αναπτύσσεται μία διαφορά δυναμικού μεταξύ των ακροδεκτών του στοιχείου η οποία ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη του στοιχείου ή δυναμικό γαλβανικού στοιχείου. Το δυναμικό το οποίο είναι το μέτρο της σχετικής ικανότητας των συστατικών του οξειδοαναγωγικού συστήματος για δέσμευση και αποβολή ηλεκτρονίων έχει άμεση σχέση με κάθε οξειδοαναγωγική αντίδραση. Η μηδενική τιμή της ηλεκτρεγερτικής δύναμης καταδεικνύει ότι δεν υπάρχει πιθανότητα να διεξαχθεί οξειδοαναγωγικό περιστατικό ή ολοκλήρωση κάποιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης και παράλληλα αντικατάσταση της ισορροπίας του συστήματος, η δε μεγάλη τιμή της ηλεκτρεγερτικής δύναμης φανερώνει την ύπαρξη μεγάλης τάσης για οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Δυναμικό γαλβανικού στοιχείου (Ε) καλείται η διαφορά δυναμικού, που εμφανίζεται στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δεν διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.[8]

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 πίεση P = 1 atm, θερμοκρασία Θ = 25 0C ή T = 298 K, συγκέντρωση διαλύματος C = 1 M.

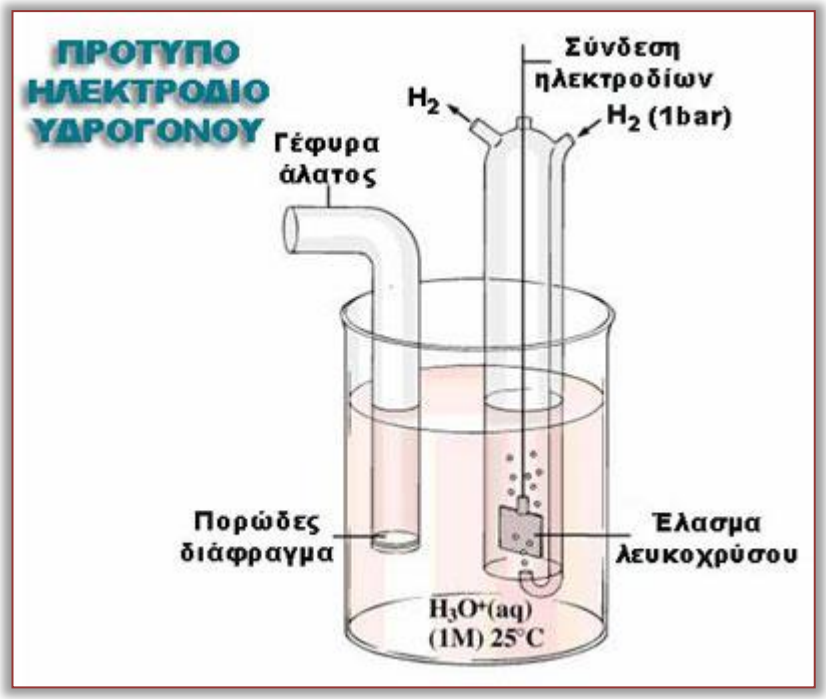
Στον τύπο 1.1. τα E^0 (πρότυπα δυναμικά στοιχείων), που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του E^0 ενός γαλβανικού στοιχείου, είναι πρότυπα δυναμικά οξειδοαναγωγής που συμμετέχουν στον κατωτέρω τύπο:

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

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

Από τον τύπο φαίνεται ότι η εύρεση του δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου είναι ακριβώς το ίδιο με τον υπολογισμό του δυναμικού κάθε ημιστοιχείου. Επειδή το δυναμικό σαν φυσικό μέγεθος είναι έννοια σχετική, δεν μετράται η απόλυτη τιμή δυναμικού αλλά η διαφορά δυναμικού μεταξύ του προς μέτρηση ηλεκτροδίου και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς το οποίο από συνθήκη θεωρούμε ότι έχει μηδενική τιμή δυναμικού. Στην περίπτωσή μας ηλεκτρόδιο αναφοράς (επομένως και με τιμή 0) θεωρούμε το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου ή ημιστοιχείο υδρογόνου. Στην εικόνα 1.6 απεικονίζεται το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το οποίο είναι ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt) εντός ενός σωλήνα από γυαλί, ο οποίος σωλήνας περιέχει αέριο υδρογόνο (H_2) υπό πίεση μιας (1) ατμόσφαιρας (Atm) και σε θερμοκρασία δωματίου (25° C), εμβαπτισμένο σε διάλυμα ισχυρού οξέος (π.χ. υδροχλωρικό οξύ (HCl), θειικό οξύ (H_2SO_4)) και συγκέντρωσης διαλύματος M=1. Το αδρανές ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου εντός του διαλύματος, απορροφά στην επιφάνεια το αέριο υδρογόνο (H_2) για να αποκατασταθεί η ισορροπία στο διάλυμα, κατά την αντίδραση:

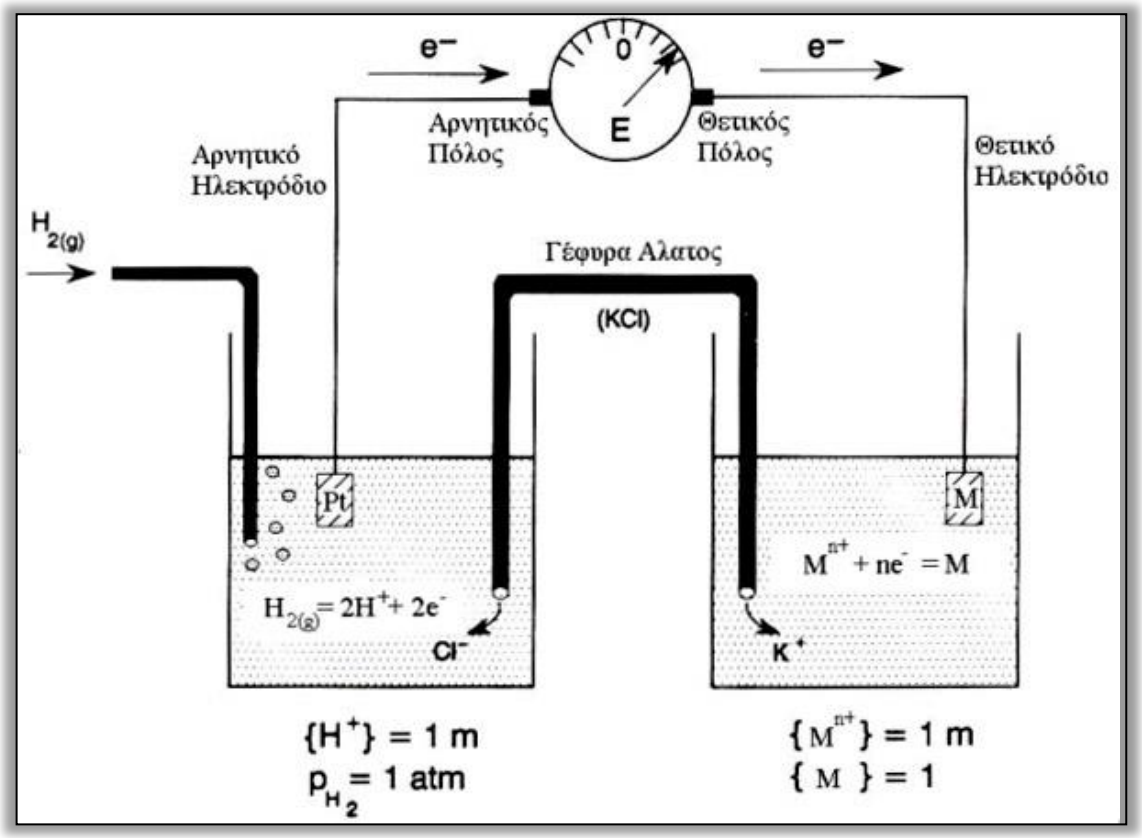
$$\mathbf{H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-}$$



Εικόνα 1.6 : Το ημιστοιχείο του υδρογόνου **Pt , H_2 / H^+**

Στην προκειμένη περίπτωση (της διάταξης στην εικόνα 1.6), το δυναμικό οξειδοαναγωγής ορίστηκε ίσο με το μηδέν (0) με αυθαίρετο τρόπο, η δε εκλογή του ηλεκτροδίου υδρογόνου, επιλέχθηκε έτσι διότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτροδίου υδρογόνου έχει τιμή περίπου το μέσο όρο των δυναμικών αναγωγής όλων των άλλων ηλεκτροδίων.

Για να υπολογίσουμε το δυναμικό κάθε ημιστοιχείου χρησιμοποιούμε μία διάταξη που ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο. Η διάταξη αυτή συγκροτείται από το πρότυπο ή κανονικό ημιστοιχείο υδρογόνου (H_2) και από το ημιστοιχείο του οξειδοαναγωγικού συστήματος του οποίου το δυναμικό E^0 του ημιστοιχείου που επιθυμούμε να προσδιορίσουμε ($M_{(s)}$ / $M^{X+}_{(aq)}$). Τα δύο αυτά ημιστοιχεία του συστήματος επικοινωνούν μεταξύ τους με ένα εξωτερικό κύκλωμα, στο οποίο έχει παρεμβληθεί ένα βολτόμετρο το οποίο μετρά την τάση του ρεύματος του γαλβανικού στοιχείου. Το κύκλωμα κλείνει με ένα ηλεκτροχημικό σύνδεσμο ή γέφυρα άλατος (διάλυμα άλατος). Η όλη μέτρηση πραγματοποιείται υπό ιδανικές (εργαστηρίου) συνθήκες (θερμοκρασία 25° C, πίεση μία (1) ατμόσφαιρα (Atm) και συγκέντρωση διαλύματος M=1). Το βολτόμετρο θα δείξει την τάση (διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ημιστοιχείων) και αυτό προσδιορίζει το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής των ημιστοιχείων του συστήματος $M_{(s)}$ / $M^{X+}_{(aq)}$, δεδομένου ότι το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής του ημιστοιχείου του υδρογόνου (H_2) λαμβάνεται κατά συνθήκη ίσο με το μηδέν (0), σχήμα 1.7:[9]



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

Η εξίσωση **E^0στοιχείου = E^0οξειδοαναγωγής καθόδου - E^0οξειδοαναγωγής ανόδου** δίνει σαν αποτέλεσμα το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής των ημιστοιχείων του συστήματος της συγκεκριμένης διάταξης.

Σε ένα ηλεκτρόδιο στο οποίο το κανονικό ή πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι μικρότερο από το κανονικό ή πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής του άλλου ηλεκτροδίου συντελείται απελευθέρωση ηλεκτρονίων (θα υπάρχει οξείδωση) και θα δεσμευθούν από το άλλο ηλεκτρόδιο (θα υπάρχει αναγωγή). Άρα εάν το δυναμικό E^0 ενός ηλεκτροδίου είναι μικρό, τότε αυτό είναι πολύ έντονα αναγωγικό μέσο και οξειδώνεται πολύ περισσότερο. Αντίθετα εάν το δυναμικό E^0 ενός ηλεκτροδίου είναι μεγάλο τότε αυτό είναι πολύ έντονα οξειδωτικό μέσο και ανάγεται πολύ πιο εύκολα.

Το ενδεχόμενο να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση, αποδίδεται από το πρότυπο ή κανονικό δυναμικό E^0 του στοιχείου και αυτό το δυναμικό E^0 πρότυπου ή κανονικού δυναμικού, δεν εκφράζει την ποσότητα των σωμάτων που αντιδρούν. Δηλαδή το δυναμικό E^0 στοιχείου είναι ανεξάρτητο από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μετακινούνται, ενώ

ταυτόχρονα δίνει πληροφορίες για την ταχύτητα της αντίδρασης οξειδοαναγωγής όταν αυτή διεξάγεται υπό ιδανικές (εργαστηρίου) συνθήκες.. Εάν οι συνθήκες στη θερμοκρασία, την πίεση και τη συγκέντρωση του διαλύματος μεταβληθούν, θα αλλάξει και η τιμή του δυναμικού E^0. Ανάλογα με την τιμή του δυναμικού E^0 του πρότυπου δυναμικού στοιχείου εξάγονται ορισμένες διαπιστώσεις, όπως:

Α. Εάν το δυναμικό E^0 στοιχείου είναι μεγαλύτερο του μηδενός (0):

1) Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου (+) πραγματοποιείται αναγωγή και στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (-) διεξάγεται οξείδωση.
2) Τα ηλεκτρόνια e^- στο εξωτερικό κύκλωμα κινούνται από τα αριστερά προς τα δεξιά, από το μικρότερο δυναμικό προς το μεγαλύτερο, από την άνοδο προς την κάθοδο.
3) Η χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα αφ΄ εαυτής (χωρίς παροχή ηλεκτρικού ρεύματος).
4) Το ηλεκτρόδιο της καθόδου (+) έχει θετικότερο δυναμικό από το ηλεκτρόδιο της ανόδου (-).

Β. Εάν το δυναμικό E^0 στοιχείου είναι μικρότερο του μηδενός (0):

1) Η χημική αντίδραση δεν μπορεί να λάβει χώρα αφ΄ εαυτής,
2) Είναι απαραίτητο για να έχουμε αντίδραση να συμμετέχει εξωτερική πηγή ηλεκτρισμού, όπως μία μπαταρία, με συσσωρευμένη τάση μεγαλύτερη από την απόλυτη τιμή του δυναμικού E^0 στοιχείου. Για να γίνει η σύνδεση της μπαταρίας με το σύστημα είναι αναγκαίο ο αρνητικός πόλος της μπαταρίας να συνδεθεί με το ηλεκτρόδιο που επιλέγουμε να παίζει το ρόλο της καθόδου με επακόλουθο το σώμα το οποίο οξειδωνόταν προηγουμένως στην άνοδο να ανάγεται στην κάθοδο. Αντίστροφα, το σώμα το οποίο προηγουμένως ήταν σε αναγωγή στην κάθοδο να οξειδώνεται στην άνοδο

Γ. Όταν έχουμε κατάσταση ισορροπίας για το σύστημα , τότε το δυναμικό E^0 του γαλβανικού στοιχείου είναι μηδέν (0).[10]

1.3 Είδη μπαταρίας

Οι μπαταρίες ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, στις πρωτοβάθμιες και τις δευτεροβάθμιες. Η πρωτοβάθμια μπαταρία έχει το χαρακτηριστικό ότι αποδίδει το ρεύμα της σαν προϊόν χημικής αντίδρασης χωρίς η αντιστροφή να έχει αποτέλεσμα και η αρχική μπαταρία να είναι ουσιαστικά μη επαναφορτιζόμενη. Υπάρχει περίπτωση να υπάρξει συνεχής ή διαλείπουσα αποφόρτιση και αυτό είναι μία ασφάλεια πριν καταναλωθούν οι χημικές ουσίες που συγκροτούν την μπαταρία κατά την κατασκευή της. Τότε η πρωτοβάθμια μπαταρία, ως αποφορτισμένη, πρέπει να αντικατασταθεί. Αντίθετα οι δευτεροβάθμιες μπαταρίες ή μπαταρίες αποθήκευσης, επειδή το ρεύμα που διαθέτουν είναι προϊόν χημικής αντίδρασης η οποία (αντίδραση) είναι εύκολα αντιστρέψιμη, είναι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Κατά την αποφόρτιση οι συνηθισμένες ροές ηλεκτρικού ρεύματος της μπαταρίας κινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση από τις συνηθισμένες ροές ρεύματος της φόρτισης, οι οποίες (ροές ρεύματος της φόρτισης) κινούνται μέσω των ακροδεκτών της μπαταρίας, ενώ όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία, τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί στη δευτεροβάθμια μπαταρία επανέρχονται περίπου στις αρχικές συνθήκες φόρτισης.

1.3.1. Πρωτοβάθμιες μπαταρίες (primary battery)

Λόγω κατασκευής οι πρωτοβάθμιες μπαταρίες καλύπτουν ανάγκες όπου απαιτείται πηγή συνεχούς ισχύος και ακολουθούνται οι παρακάτω προϋποθέσεις:

1) Να υπάρχει μεγάλη γκάμα μεγεθών της μπαταρίας (π,χ, για φακό τσέπης)

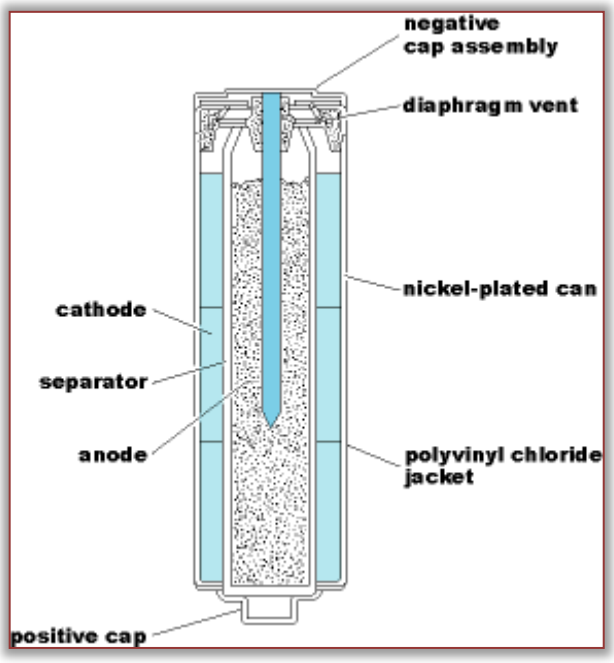
2) Επειδή ο ηλεκτρικός εξοπλισμός φόρτισης δεν διατίθεται ως επί το πλείστον είναι αναμενόμενη η παραμένουσα ισχύς ώστε διαρκεί μακρά χρονικά διαστήματα (ημέρες, μήνες, έτη) και ενώ η μπαταρία δεν χρησιμοποιείται.

3) Δεν ενδιαφέρει το κόστος μιας αποφόρτισης.

Επειδή μία πρωτοβάθμια μπαταρία δεν έχει προοπτική επαναφόρτισης, η μπαταρία οδηγείται στα απορρίμματα, όταν εξαντληθεί η ενέργειά της.

Υπάρχουν διάφορα είδη μπαταρίας τα οποία χρησιμοποιούνται σε φορητές συσκευές και δεν εξαρτώνται από το εναλλασσόμενο ρεύμα του δικτύου. Αυτές οι μπαταρίες είναι εύχρηστες, μικρού βάρους περιορισμένης δαπάνης αγοράς για την ενέργεια που παρέχουν, μακράς σχετικά διάρκειας ζωής με μικρά περιθώρια αποφόρτισης και με

σχεδόν μηδενική συντήρηση. Το είδος του ηλεκτρολύτη (υγρός, υδαρής, στερεός) καθορίζει την ταξινόμηση στις πρωτοβάθμιες μπαταρίες, (μπορούμε να το δούμε στο σχήμα 1.8). Ο ηλεκτρολύτης στις περισσότερες πρωτοβάθμιες μπαταρίες περιβάλλεται από ένα είδος gelling ή άλλες φορές αναμιγνύεται σαν πηλός και χρησιμοποιείται με τον όρο «ξηράς υφής» και έχει εφαρμογή στον τύπο Leclanche ψευδαργύρου-άνθρακα και σε κάποιους άλλους τύπους. Σε κάποιες κατηγορίες μπαταριών σαν αυτές ψευδαργύρου-άνθρακα, μαγνησίου, αλκαλικές-διοξειδίου του μαγγανίου, mercuric οξείδιο και ψευδαργύρου–αέρα χρησιμοποιείται υγρός ηλεκτρολύτης ή σύστημα ηλεκτρολυτών. Στις μπαταρίες λιθίου χρησιμοποιούνται μη υδατικά συστήματα ηλεκτρολυτών. [11]



Σχήμα 2.8: Δομή μιας πρωτοβάθμιας μπαταρίας

1.3.2. Δευτεροβάθμιες μπαταρίες (secondary battery)

Οι προϋποθέσεις όταν χρησιμοποιούμε δευτεροβάθμιες μπαταρίες συνεχούς ενέργειας είναι οι παρακάτω:

1) Σε οχήματα στα οποία απαιτείται τροφοδοσία για την εκκίνηση των μηχανών εσωτερικής καύσεως επαναληπτικά και με μεγάλη δύναμη-ισχύ (και σε βάθος χρόνου) χρησιμοποιείται η δευτεροβάθμια μπαταρία.

2) Για να συνδεθεί η μπαταρία με κύκλωμα συνεχούς τάσης είναι απαραίτητο να υπάρχει εφεδρική δύναμη-ενέργεια. Για να ισορροπήσουν οι εσωτερικές αυτό-αποφορτίσεις της μπαταρίας με αυτοματισμό, χρειάζεται να υπάρχει μία προετοιμασία στο σχεδιασμό της ίδιας της μπαταρίας από κατασκευής για να ανταποκρίνεται στο κύκλωμα συνεχούς ρεύματος με συνεχή τάση. Στην ηλεκτρονική επιστήμη αυτό ονομάζεται «floating battery» και αυτό παραπέμπει στη σύνδεση της μπαταρίας με μία γεννήτρια σε παράλληλη σύνδεση για να διαχωρίζονται τα φορτία. Εφαρμογή αυτής της δυνατότητας είναι τα UPS και τα φώτα εκτάκτου ανάγκης.

3) Στα υποβρύχια, στις βάρκες, στα αυτοκινητάκια του γκολφ, στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και στα ηλεκτρικά φορτηγά, δηλαδή εκεί που είναι απαραίτητοι και επαναλαμβανόμενοι κύκλοι φόρτισης-αποφόρτισης, η κύρια πηγή ενέργειας είναι η μπαταρία.

4) "Οταν σε ένα κύκλωμα έχουμε μεγάλη ηλεκτρική χωρητικότητα (farads) τότε το κύκλωμα είναι πολύ ισχυρό.

Έχει καταστεί ευρέως γνωστό ότι οι δευτεροβάθμιες μπαταρίες ή συσσωρευτές είναι επαναφορτιζόμενες. Και αυτό συμβαίνει διότι εάν αντικαταστήσουμε με μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος το φορτίο του εξωτερικού κυκλώματος, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στο κελί πρέπει να είναι αναστρέψιμες, δηλαδή να κινηθούν προς την αντίθετη κατεύθυνση. Η εναλλαγή αυτή αντικαθιστά την πηγή ενέργειας για την αντίδραση και επομένως το κελί επαναφορτίζεται. Σημειώνουμε ότι οι πρωτοβάθμιες μπαταρίες δεν επαναφορτίζονται διότι οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες δημιουργούν ρεύμα δεν είναι δυνατόν να αναστραφούν.

Άλλο χαρακτηριστικό στις δευτεροβάθμιες μπαταρίες είναι ότι όταν το κελί φορτίζεται απότομα λαμβάνουν χώρα συνολικά διαφορετικές αντιδράσεις, τα δε προϊόντα των αντιδράσεων τείνουν να χαρακτηριστούν εκρηκτικά ή και τοξικά. Κατά το σχεδιασμό της μπαταρίας πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν η συγκεκριμενοποίηση μίας χημικής αντίδρασης με δυνατή κινητήρια ενέργεια και ακολούθως ο τρόπος διαμόρφωσης ενός κελιού, ενώ η μπαταρία θα σπρώχνει την αντίδραση σε εξέλιξη με τέτοιο τρόπο ώστε να μεταφέρονται ηλεκτρόνια και αυτά (τα ηλεκτρόνια) να είναι διαθέσιμα σε ένα φορτίο στο εξωτερικό κύκλωμα. Όσο περισσότερο δυνατή είναι η κινητήρια δύναμη της χημικής αντίδρασης τόσο μεγαλύτερη θα είναι η τάση της μπαταρίας (διαφορά δυναμικού) και η κινητική ενέργεια της αντίδρασης θα προσδιορίσει την τιμή μέγεθος) του ρεύματος.

Για να κατανοηθούν περισσότερο οι δευτεροβάθμιες μπαταρίες, πρέπει να επιστρατευθούν πολλές θεωρίες της επιστήμης της χημείας, διότι υπάρχουν πολλές μετρήσιμες παράμετροι, οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν για να εξασφαλίσουμε

όσο το δυνατόν περισσότερο στοιχεία για το υλικό αυτό, όπως: τάση του ρεύματος, ρεύμα (μέγιστη τιμή, ισορροπημένη-τιμή - σταθερή κατάσταση, αιχμή) ενεργειακή πυκνότητα (Wh/kg και Wh/L), πυκνότητα ισχύος (W/kg και W/L), ζωή λειτουργίας (κύκλοι στην διακοπή), και κόστος (€/kWh). Από τη γκάμα των δευτεροβάθμιων μπαταριών που κυκλοφορούν στην αγορά επιλέγουμε τους κυριότερους τύπους από αυτές και επικεντρώνουμε την προσοχή μας στα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά απόδοσης (βλέπε πίνακα 1.2), για κάθε δευτεροβάθμια μπαταρία, δηλαδή στις μπαταρίες, όπως Pb-acid (γνωστές ως μπαταρίες αυτοκινήτου), λιθίου- πολυμερών(Li-Polymer) και τέλος οι μπαταρίες, που θα μελετήσουμε εκτενώς παρακάτω, τεχνολογίας λιθίου-ιόντος (Li-ion). [12]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2: χαρακτηριστικά απόδοσης

Characteristics	Pb-acid	Li-ion	Li-Polymer
Nominal voltage, V	2	3.6	3.6
Specific energy, Wh/kg	35	125	500
Specific energy, kJ/kg	126	450	1800
Volumetric energy, Wh/L	70	440	900
Volumetric energy, kJ/L	252	1584	3240

Οι συγκρίσεις αυτές (του πίνακα) είναι δύσκολο να υπάρξουν διότι πολλά χαρακτηριστικά απόδοσης των μπαταριών είναι συναρτήσεις συνθηκών λειτουργίας της μπαταρίας και του μεγέθους της, δηλαδή ο χρόνος ζωής της μπαταρίας εξαρτάται από το ποσοστό αποφόρτισης της μπαταρίας και του ρεύματος αποφόρτισης. Για διαφορετικούς τύπους μπαταριών μπορούμε να έχουμε διαφορετικές επί μέρους λειτουργίες για μπαταρίες που έχουν σχεδιαστεί για διαφορετικές εφαρμογές. [13]

1.4. Επιλογή και εφαρμογές μπαταρίας

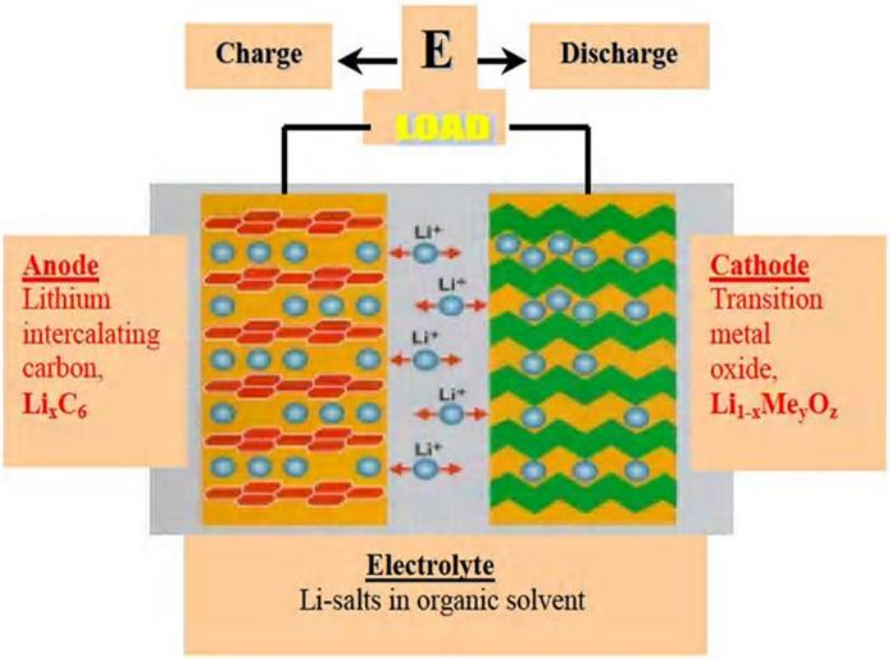
Η χρήση των μπαταριών έχει εξαπλωθεί παγκοσμίως διότι οι μπαταρίες υποστηρίζουν ευαίσθητα ηλεκτρικά κυκλώματα με μεγάλη αξιοπιστία εξ αιτίας της ικανής-μεγάλης ισχύος τους. Για να συμβεί αυτό απαιτούνται υπολογισμοί, δοκιμές και συγκρίσεις για να εξακριβωθεί η ανταπόκριση των στοιχείων σε μερικές μπαταρίες σε διάφορες συνθήκες, αφού η μπαταρία δεν έχει κινούμενα ορατά εξαρτήματα. Αν και μέχρι σήμερα χρησιμοποιούνται σε κινητή τηλεφωνία, φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές επικοινωνίας, τηλεοπτικές συνδέσεις και συνεχώς αυξανόμενο αριθμό άλλου είδους συσκευών, η ζήτηση που υπάρχει θα αυξηθεί έτι περαιτέρω, και μάλιστα σημαντικά από την απαίτηση για υποστήριξη συνεχών συστημάτων με τάσεις (V) από 12V σε 24 V ή και 48V, αφού οι μπαταρίες θα παρέχουν μεγάλη ισχύ σε μικρό βάρος επεκτείνοντας το πεδίο εφαρμογής τους. Οι πιθανοί χρήστες ελέγχοντας γενικά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά όπως την ελάχιστη και τη μέγιστη τιμή τάσης, τον αγωγό ρεύματος, τη διάρκεια και συχνότητα του ενδεχόμενου κινδύνου για υποστήριξη, την απόδοση σε συγκεκριμένη εφαρμογή, το λειτουργικό περιβάλλον και τη συσκευασία, έχουν όλες τις ενδείξεις για να επιλέξουν την καταλληλότερη μπαταρία.

Εμβαθύνοντας ακόμα περισσότερο, μπορούμε να εξετάσουμε εάν η μπαταρία λειτουργεί ικανοποιητικά στην απόδοση ενός κυττάρου η τάση (V) και η ποσότητα του ηλεκτρικού ρεύματος (Amh) που μεταφέρεται από την μπαταρία στη συσκευή. Και η μεν τάση χαρακτηρίζεται από το χημικό σύστημα που συγκροτούν τα υλικά που επιλέγουμε για τα ηλεκτρόδια της ανόδου (αρνητική) και καθόδου (θετική), η δε ποσότητα του ηλεκτρικού ρεύματος που μεταφέρεται στη συσκευή προσδιορίζεται από το ποσό των υλικών που απαρτίζουν το κύτταρο. Το αποτέλεσμα όλων αυτών των όρων είναι η ενεργειακή απόδοση ή η χωρητικότητα (Wh) της μπαταρίας. Να σημειωθεί ότι το ένα τρίτο της θεωρητικής χωρητικότητας της μπαταρίας είναι διαθέσιμο για εκμετάλλευση.

Παράγοντες που καθορίζουν την απόδοση των μπαταριών είναι η θερμοκρασία, ο αγωγός ρεύματος, η τάση αποκοπής, το λειτουργικό χρονοδιάγραμμα, οι συνθήκες αποθήκευσης πριν από τη χρήση και κυρίως ο αποτελεσματικός σχεδιασμός.[14]

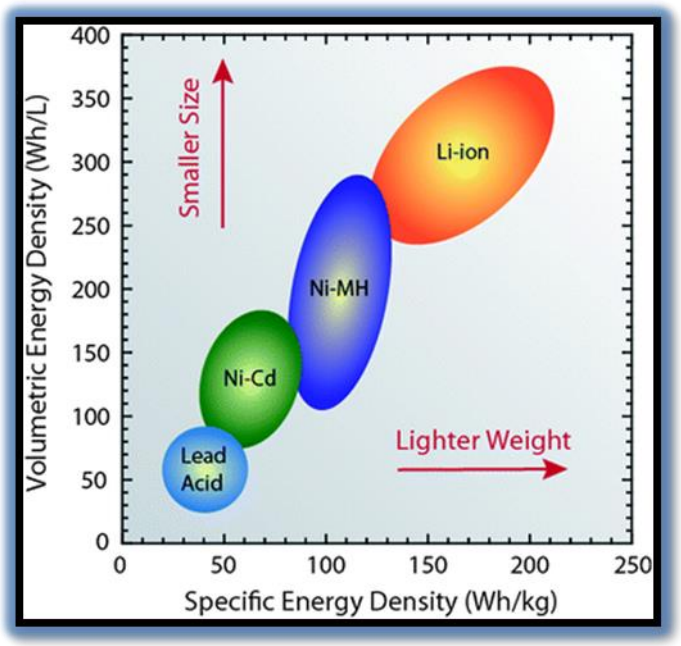
1.5. Δομή και λειτουργία μπαταρίας λιθίου – ιόντος (Li – ion)

Η μπαταρία λιθίου-ιόντος ανήκει σε εκείνο τον κλάδο των επαναφορτιζόμενων μπαταριών όπου ένα ιόν λιθίου κινείται μεταξύ ανόδου και καθόδου (όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.9) με κατεύθυνση από την κάθοδο προς την άνοδο κατά τη διάρκεια της φόρτισης και από την άνοδο προς την κάθοδο κατά την αποφόρτιση.[15]



σχήμα 1.9 (κάτω): κίνηση ιόντων λιθίου από την άνοδο προς την κάθοδο και αντίστροφα.

Αυτός ο τύπος μπαταρίας παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, έχει εξαιρετική συμπεριφορά όσον αφορά στην αναλογία ενέργεια-βάρους (αποδίδει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα) (σχήμα 1.10), όταν η μπαταρία δεν λειτουργεί, δεν παρατηρείται μείωση ενέργειας και δεν σημειώνεται το φαινόμενο «μνήμης». Όλα αυτά τα προτερήματα την κατατάσσουν σε υψηλή θέση από πλευράς ελκυστικότητας μεταξύ των διαφόρων τύπων μπαταριών ως προς την φορητή ηλεκτρονική , αν και όταν η μπαταρία αυτή δεν τυγχάνει καλής και προσεκτικής μεταχείρισης υπάρχει πιθανότητα να έχουμε έκρηξη διότι το λίθιο (Li) κατατάσσεται στα πολύ δραστικά στοιχεία.



Σχήμα 1.10: 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

Ας εξετάσουμε τα στοιχεία που χαρακτηρίζουν τις μπαταρίες φορητής ηλεκτρονικής:

1. Ενεργειακή πυκνότητα. Σε ένα υπό εξέταση σύστημα το ποσό της ενέργειας, το οποίο αποθηκεύεται ανά μονάδα μάζας ή ανά μονάδα όγκου, ανάλογα με το σύστημα στο οποίο εργαζόμαστε, είναι η ενεργειακή πυκνότητα. Π.χ. εάν εργαζόμαστε στην πυραυλική ο περισσότερο χαρακτηριστικός παράγοντας είναι προφανώς η ενέργεια ανά μονάδα μάζας, ενώ εάν εργαζόμαστε στον τομέα των αερίων και μάλιστα υπό πίεση, η σημαντικότερη παράμετρος είναι η ενέργεια ανά μονάδα όγκου. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου είναι αναγκαίο να αναζητήσουμε τις τιμές και στις δύο καταστάσεις, δηλαδή και κατ΄ όγκο και κατά μάζα, π.χ. όταν συγκρίνουμε την αποτελεσματικότητα καυσίμων όπως της βενζίνης και του υδρογόνου. Διότι η βενζίνη έχει μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα μάζας από το υδρογόνο αλλά πολύ υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου.

2. Μείωση ενέργειας-αυτοαποφόρτιση. Εάν οι εσωτερικές χημικές αντιδράσεις σε μία μπαταρία ελαττώνουν την ήδη αποθηκευμένη ενέργεια σε αυτήν και μάλιστα χωρίς καμία σύνδεση μεταξύ των ηλεκτροδίων (όταν δηλαδή βρίσκονται εκτός χρήσης) έχουμε μείωση ενέργειας ή αυτό-αποφόρτιση. Όταν λοιπόν απαιτηθεί η

πραγματική χρήση της μπαταρίας ο χρόνος ζωής θα είναι αρκετά μειωμένος εξ αιτίας των εσωτερικών χημικών αντιδράσεων που θα έχουν συντελεστεί ενώ η μπαταρία ήταν εκτός χρήσης. Κάθε τύπος μπαταρίας έχει δικό του χρόνο αυτό-αποφόρτισης. Π.χ. οι μπαταρίες οι οποίες έχουν σαν βάση το νικέλιο έχουν ταχύτερο χρόνο αποφόρτισης (μπαταρίες νικελίου-καδμίου έχουν ρυθμό αποφόρτισης 15-20% το μήνα, μπαταρίες με υβρίδιο μετάλλων και νικέλιο έχουν ρυθμό αποφόρτισης 30% το μήνα), ενώ οι μπαταρίες λίθιου υποβάλλονται σε αυτο-αποφόρτιση με σημαντικά μικρότερο ρυθμό περίπου 2-3% το μήνα. Επίσης πρέπει να σημειώσουμε ότι η αυτό-αποφόρτιση σαν χημική αντίδραση επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται ο ρυθμός αυτο-αποφόρτισης. Για τη φύλαξη των μπαταριών συνιστάται η αποθήκευση σε χώρους με χαμηλές θερμοκρασίες, διότι έτσι διατηρείται η αρχική ενέργεια η οποία ενυπάρχει στην μπαταρία και περιορίζεται το ποσοστό αυτό-αποφόρτισης. Η αυτό-αποφόρτιση επίσης επηρεάζεται αρνητικά εάν αναπτυχθεί στα ηλεκτρόδια μία ταινία παθητικότητας και αυτό διαρκέσει ικανό χρόνο.

3. **Φαινόμενο της «μνήμης».** Εάν ο χρήστης φορτίζει τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες σε μη τακτικά χρονικά διαστήματα, διακόπτοντας τη φόρτιση πριν αυτή ολοκληρωθεί και χωρίς οι μπαταρίες να είναι πλήρως αποφορτιστημένες, τότε προκαλείται μία δυσλειτουργία η οποία καλείται φαινόμενο «μνήμης». Η παρενέργεια αυτή δημιουργείται όταν κρυσταλλοποιηθούν τα υλικά τα οποία αποτελούν την μπαταρία αφού αυτά (τα υλικά) είναι εκτός λειτουργίας για ένα εύλογο χρονικό διάστημα. Με την κρυσταλλοποίηση τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ενσωματώνονται στη δομή του υλικού των μπαταριών, μη δυνάμενα να κινηθούν από την κάθοδο στην άνοδο. Εάν, δηλαδή, μία μπαταρία δεν αποφορτίζεται πλήρως για μεγάλες χρονικές περιόδους, τα ηλεκτρόνια τα οποία δεν έχουν κινηθεί για να αποδώσουν την ενέργειά τους, δεσμεύονται εντός των πλακών, παράγουν οξείδια και φθείρουν τις πλάκες οι οποίες πλέον δεν αποδίδουν ενέργεια. Η ονομασία του φαινομένου αυτού υιοθετήθηκε για να ενεργοποιεί τους χρήστες ώστε να χρησιμοποιούν τις μπαταρίες με τον ενδεδειγμένο τρόπο.

1.5.1. Ιστορία

Από το τελευταίο τέταρτο περίπου του 20ου αιώνα, εξειδικευμένοι ερευνητές είχαν σκοπό την εξέλιξη της τεχνολογίας της μπαταρίας Li-ion, με στόχο τον πράσινο πλανήτη.

Η πρώτη εμφάνιση της μπαταρίας λιθίου με ιονική μορφή έγινε στα τέλη της δεκαετίας του 1970 από τον M.S. Whittingham (στην αρχή στο Πανεπιστήμιο Binghamton, αργότερα στο Exxon), όταν χρησιμοποίησε σαν κάθοδο σουλφίδιο τιτανίου(ΙΙ) και σαν άνοδο μεταλλικό λίθιο.[16] Ακολούθησε ο Rachid Yazami το 1980 ο οποίος πειραματίστηκε με τους συνεργάτες του στο Εθνικό Πολυτεχνικό Ίδρυμα της Γκρενόμπλ (INPG) και στο Εθνικό Κέντρο για τη επιστημονική έρευνα (CNRS) στη Γαλλία, παρεμβάλλοντας λίθιο στο γραφίτη κατέληξαν να εντοπίσουν τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες. Η ίδια ομάδα ερεύνησε και έκανε γνωστό στην επιστημονική κοινότητα την αντιστρέψιμη παρεμβολή του λιθίου στο γραφίτη, χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη λιθίου/πολυμερών σωμάτων και ένα ηλεκτρόδιο (half-cell) αποτελούμενο από γραφίτη. Η μελέτη αυτή ενσωμάτωνε και τη θερμοδυναμική ιδιότητα (οργάνωση) και τις επιμέρους κινητικές ιδιότητες (διάχυση), οι οποίες (ιδιότητες) ήταν σαφώς καθορισμένες ως προς την παρεμβολή λιθίου στο γραφίτη μαζί με την αντιστρεψιμότητα. [17]

Προϊόντος του χρόνου διαπιστώθηκε ότι στις μπαταρίες λιθίου, στις οποίες η άνοδος έχει κατασκευαστεί από το μεταλλικό λίθιο, υπάρχουν σημαντικά θέματα στο επίπεδο της ασφάλειας. Για να λυθεί το πρόβλημα αντικαταστάθηκε το υλικό της ανόδου από μεταλλικό λίθιο με ένα υλικό το οποίο περιέχει ιόντα λιθίου. Ίδιο υλικό χρησιμοποιήθηκε και στην κάθοδο. Έτσι έχουμε τις μπαταρίες λιθίου-ιόντος. Η λύση αυτή βελτιώθηκε όταν οι Bell, Laboratories παρουσίασαν μία άνοδο από γραφίτη η οποία είχε ανταπόκριση σαν εφαρμογή και η οποία αποτελούσε εναλλακτική πρόταση στην άνοδο από μεταλλικό λίθιο στη μπαταρία λιθίου. Η μελέτη επεκτάθηκε από άλλη ομάδα, αυτή τη φορά με επικεφαλής τον John Goodenough. Οι Bell, Laboratories ασχολήθηκαν με την κάθοδο και η έρευνα αυτή τους οδήγησε στη δημιουργία της πρώτης μπαταρίας λιθίου – ιόντος, η οποία βγήκε στην αγορά από τη Sony το 1991. Στη βασική δομή (κύτταρα) χρησιμοποιήθηκαν σε στρώσεις, χημικά οξείδια και πιο συγκεκριμένα το οξείδιο κοβαλτίου – λιθίου ($LiCoO_2$). Είναι περιττό να αναφέρουμε ότι αυτές οι μπαταρίες λιθίου-ιόντος αποτέλεσαν επανάσταση στα ηλεκτρονικά είδη. [16]

Εν τω μεταξύ έχουμε δύο ξεχωριστές εξελίξεις:

Η μία με τους Michael Thackeray,ο John Goodenough και τις ομάδες τους οι οποίοι εισήγαγαν σαν υλικό στην κάθοδο το spinel μαγγανίου, το 1983. Το υλικό αυτό (spinel μαγγανίου) παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα: έχει καλή ηλεκτρονική και λιθιο- ιονική αγωγιμότητα, υφίσταται σε τρισδιάστατη δομή και συνακόλουθα έχει καλή δομική σταθερότητα και έχει επί πλέον χαμηλό κόστος. Σαν μειονέκτημα μπορούμε να αναφέρουμε ότι το καθαρό spinel μαγγανίου με τη διαδικασία της ανακύκλωσης εξασθενεί, αυτό βέβαια εξισορροπείται με επί πλέον χημική τροποποίηση του υλικού, και

Η δεύτερη με τους Arumugam Manthiram και John Goodenough, στο Πανεπιστήμιο του Τέξας στο Όστιν, το 1989, οι οποίοι απέδειξαν ότι τα θειικά άλατα τα οποία περιέχονται στην κάθοδο σαν polyanions, π.χ. δίνουν μεγαλύτερη τάση έναντι αυτής των οξειδίων. Και αυτό οφείλεται στην επαγωγική επίδραση του polyanion.

Οι αναζητήσεις συνεχίζονται και το 1996 ο Padhi Goodenough και συνάδελφοί του δοκίμασαν υλικά όπως το φωσφορικό άλας σιδήρου-λιθίου ($LiFePO_4$) και άλλα φωσφορικά άλατα μετάλλων λιθίου (phospho-olivines) με olivine-δομή για να δημιουργήσουν την κάθοδο για τις μπαταρίες λιθίου – ιόντος. Το φωσφορικό άλας λιθίου-σιδήρου ($LiFePO_4$) τυγχάνει ευρείας χρήσης ή εξετάζεται-χρησιμοποιείται για το μεγαλύτερο πλήθος των μπαταριών Li – ion και τούτο διότι θεωρείται ότι υπερτερεί έναντι των άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται για την κάθοδο λόγω μεγαλύτερης απόδοσης, σταθερότητας, χαμηλού κόστους και ασφάλειας. Οι μπαταρίες Li – ion με αυτή την κάθοδο χρησιμοποιούνται σε φορητές συσκευές π.χ. φορητοί προσωπικοί υπολογιστές και σε εργαλεία, με απαιτήσεις μεγάλης ισχύος. Το φωσφορικό άλας λιθίου-σιδήρου ($LiFePO_4$) χρησιμοποιείται σαν κάθοδος και στις μεγάλες μπαταρίες των ηλεκτρικών αυτοκινήτων αλλά και σε μπαταρίες όπου απαιτείται υψηλή ασφάλεια π.χ. για την ενεργειακή αποθήκευση και για αποταμίευση ηλεκτρικών φορτίων.

Η βελτίωση των μπαταριών λιθίου συνεχίστηκε με τον Yet-Ming Chiang και την ομάδα του στο MIT, όπου το 2002 έδωσαν στη δημοσιότητα μία μελέτη με την οποία φαίνεται ότι η απόδοση των μπαταριών λιθίου αυξάνεται εντυπωσιακά με τη χρήση-νόθευση με αργίλιο, νιόβιο και ζιρκόνιο της αγωγιμότητας του υλικού το οποίο υλικό με τη σειρά του ωθείται στην αύξηση της απόδοσης της μπαταρίας. Η μέθοδος αυτή, λόγω ακριβώς του ρηξικέλευθου του περιεχομένου της, υπήρξε η αιτία έντονης αντιπαράθεσης για τον ακριβή μηχανισμό που προκάλεσε την ραγδαία αύξηση της απόδοσης.[18]

Η ίδια ομάδα το 2004 πέτυχε να αυξήσει κι άλλο την απόδοση, αυτή τη φορά με τη χρήση μορίων σιδήρου-φωσφορικού άλατος, ελάχιστου μεγέθους (μικρότερο από 100 νανόμετρα). Το μικρό μέγεθος του υλικού επέτρεψε την αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και κατέστησε την μπαταρία ικανή να παραδίδει και να αποθηκεύει μεγαλύτερες ποσότητες ενέργειας.

Οι δύο μέθοδοι, του Goodenoughκαι και του Chiang που είχαν σαν αρχή το φωσφορικό άλας, υπήρξαν πεδίο σκληρής αντιπαράθεσης, αφού τέθηκαν στην παραγωγή και αυτό οδήγησε σε ανταγωνισμό διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας και κατακύρωσης της επιτυχίας.

Στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Μασαχουσέτης μία ομάδα ερευνητών διαμορφώνει τα νανο-ταξινομημένα καλώδια μέσω μιας διαδικασίας η οποία χρησιμοποιεί τους ιούς (Απρίλιος του 2006). Δημιουργούνται έτσι οι πολύ λεπτές (ultrathin) λίθιο-ιοντικές μπαταρίες με τη χρήση των ιών οι οποίες έχουν τριπλάσια κανονική ενεργειακή πυκνότητα.[19]

Λίγο αργότερα δημοσιοποιούνται οι έρευνες που λαμβάνουν χώρα στη Γαλλία (τον Ιούνιο του 2006) και οι οποίες μιλούν για ηλεκτρόδια μπαταριών οι οποίες (μπαταρίες έχουν πολλαπλάσια ενεργειακή ικανότητα σε βάρος και όγκο από τα συμβατικά ηλεκτρόδια.

Πάλι στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Μασαχουσέτης ο Γκέρμπραντ Σέντερ δουλεύοντας μαζί με ερευνητές του ιδίου Ιδρύματος παρουσίασε τον Μάρτιο του 2009, μία υπερενισχυμένη μπαταρία λιθίου, η οποία θα επέτρεπε σε φορητούς υπολογιστές να φορτίζουν σε ένα (1`) λεπτό τα κινητά τηλέφωνα να διαθέτουν πλήρως φορτισμένη μπαταρία σε λίγα δευτερόλεπτα και σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα να είναι «γεμάτα με ενέργεια» σε πέντε (5) λεπτά. Το νέο αυτό επίτευγμα έχει κατασκευαστεί από υλικά τα οποία έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή και είδε το φως της δημοσιότητας στις σελίδες του περιοδικού Nature (βρετανικό). Αφού λοιπόν είναι γνωστή η τεχνολογία, μπορούμε να αισιοδοξούμε ότι η μαζική παραγωγή του νέου προϊόντος δεν θα αργήσει να συμβεί και να παραδοθεί στους χρήστες.

Το πεδίο εφαρμογής των μπαταριών ιόντων λιθίου καλύπτει ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρικών συσκευών (κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές, υβριδικά αυτοκίνητα), ωστόσο παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα και αυτό είναι η αδυναμία τους (των μπαταριών) να επαναφορτίσουν σε σχετικά λίγο χρόνο τέτοιου είδους συσκευές, παρά το γεγονός ότι αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας ανά μονάδα

βάρους. Αιτία αυτής της αδυναμίας είναι η μικρή ταχύτητα με την οποία κινούνται μέσα στη συσκευή της μπαταρίας τα ιόντα λιθίου.

Ο Γκέρμπραντ Σέντερ και η ομάδα του των ερευνητών του Τεχνολογικού Ινστιτούτου της Μασαχουσέτης επενέβησαν με μία μικρή τροποποίηση στο υλικό με το οποίο κατασκευάζεται το ηλεκτρόδιο της καθόδου της μπαταρίας λιθίου (δηλαδή φωσφορικός σίδηρος-λίθιο) και έτσι πέτυχαν να αυξήσουν εντυπωσιακά την ταχύτητα της κίνησης των ιόντων.

Με την επέμβασή της η ομάδα πέτυχε να μειώσει περισσότερο από σημαντικά το χρόνο επαναφόρτισης και αυτό το κατάφερε όταν επίστρωσε το ηλεκτρόδιο με ένα λεπτό στρώμα φωσφορικού λιθίου και αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να διευκολύνει την είσοδο στις πολύ μικρές σήραγγες οι οποίες ενυπάρχουν στην κρυσταλλική δομή του υλικού.
Η μέθοδος αυτή έδωσε εντυπωσιακά αποτελέσματα αφού κατασκευάστηκαν πρωτότυπα μπαταριών οι οποίες σε χρόνο από εννέα (9) έως είκοσι (20) δευτερόλεπτα φορτίζονται πλήρως.

Είναι φανερό ότι χρησιμοποιήθηκαν κοινά υλικά και αυτό καθιστά τη μέθοδο αξιοποιήσιμη εμπορικά με σχετική ευκολία, ωστόσο οι ερευνητές σημειώνουν ότι πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή και να χρησιμοποιηθούν για την επαναφόρτιση ενισχυμένες καλωδιώσεις ώστε να αντέξουν την μεγαλύτερη ισχύ που αναπτύσσεται εντός της μπαταρίας και να μην λιώσουν.[20]

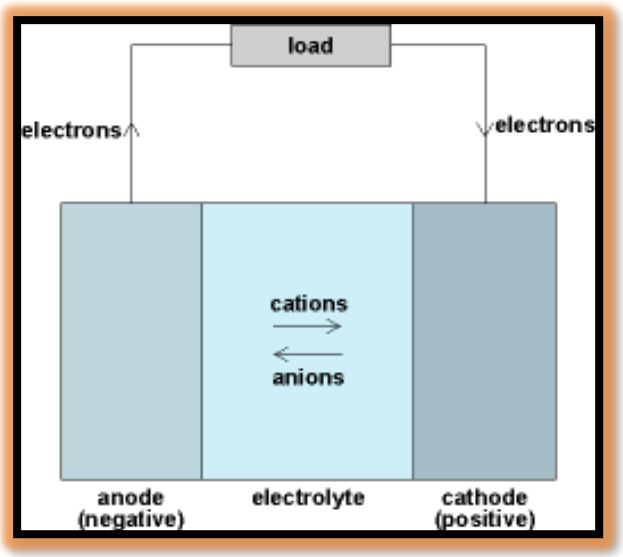
1.5.2. Εξέλιξη των μπαταριών λιθίου (Li) - Στρώματα παρεμβολής

Οι μπαταρίες κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει αυτές οι οποίες καθίστανται άχρηστες όταν εξαντληθούν τα αντιδραστήριά τους και ονομάζονται πρωτοβάθμιες μπαταρίες και η δεύτερη κατηγορία είναι αυτή στην οποία ανήκουν οι μπαταρίες οι οποίες έχουν την ικανότητα να επαναφορτίζονται πάρα πολλές φορές μέχρι η απόδοσή τους να τείνει να τερματιστεί.

Πρωταρχικό ρόλο στις μπαταρίες Li (λιθίου) διαδραματίζει το μεταλλικό λίθιο. Στις πρωτοβάθμιες μπαταρίες λιθίου το μεταλλικό λίθιο κατέχει έναν ξεχωριστό ρόλο ενώ στις δευτεροβάθμιες μπαταρίες λιθίου καταλαμβάνει ιδιαίτερες θέσεις παρεμβολής. Επίσης πρέπει να σημειώσουμε τη σημαντική λειτουργία των ιόντων λιθίου στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Li-ion.

Οι μπαταρίες λιθίου κατέχουν σημαντικό μερίδιο της αγοράς διότι αποτελούν αξιόπιστες πηγές ισχύος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι είναι ικανές να παράξουν πολύ περισσότερη ενέργεια για έναν συγκεκριμένο όγκο ή ένα βάρος κελιού σε αντίθεση με τα συμβατικά κελιά, όπως π.χ. αυτά του αλκαλικού ψευδαργύρου ή κελιά νικελίου-καδμίου, διότι στη μεταξύ τους σύγκριση το λίθιο είναι ελαφρύτερο μέταλλο και έχει πάρα πολύ υψηλό δυναμικό ηλεκτροδίων, δηλαδή ένα (1) kgr Li (λιθίου) αποδίδει 3.860 Ah ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ ο Zn (ψευδάργυρος) αποδίδει 840 Ah ηλεκτρικής ενέργειας και ο Pb (μόλυβδος) αποδίδει 260 Ah ηλεκτρικής ενέργειας. Επειδή όμως το λίθιο είναι ενεργό μέταλλο και αντιδρά με το νερό, οι ηλεκτρολύτες μπαταριών λιθίου πρέπει μα αποτελούνται από μη υδατικούς διαλύτες ή πολυμερή σώματα και να παρασκευαστούν σε ειδικά κατασκευασμένους ξηρούς χώρους, Επισημαίνουμε τη λήψη μέτρων ασφαλείας τόσο για τη διακίνηση όσο και για τη χρήση των μπαταριών λιθίου.

Ως προς τη μπαταρία αυτή καθ΄ αυτή, αποτελείται από ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) ή την πηγή λιθίου, ένα θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) ή τον αποδέκτη του λιθίου και έναν ιονικά-αγώγιμο ηλεκτρολύτη (σχήμα 1.11). Κατά την αποφόρτιση παρατηρείται μία πλήρης χημική αντίδραση μέσω ενός φορτίου. Εάν η κάθοδος είναι οξείδιο του χαλκού και η άνοδος είναι μέταλλο λιθίου λαμβάνει χώρα η κατωτέρω περιγραφόμενη διαδικασία: Στην άνοδο οξειδώνονται και εισχωρούν στο υδατικό διάλυμα, ως ιόντα Li^+ άτομα του λιθίου τα οποία βρίσκονται επάνω στη μεταλλική επιφάνεια και ηλεκτρόνια τα οποία διαρρέουν μέσω του ιοντικού φορτίου προς την κάθοδο. Κατά τη διαδικασία το οξείδιο του χαλκού της καθόδου ανάγεται σε χαλκό, ενώ τα ιόντα οξειδίου σχηματίζουν το στερεό οξείδιο του λιθίου σε χημική αντίδραση με τα ιόντα Li^+ από τον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 1.11: Ροή ιόντων και ηλεκτρονίων κατα τη διάρκεια αποφόρτισης ενός ηλεκτρικού κυττάρου

Στην πράξη στα αρχικά κελιά χρησιμοποιούνται πολλά υλικά όπως polycarbon αλάτων υδροφθορικού οξέος, μεταλλικά οξείδια και συλφίδα. Το λίθιο έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι πολύ σταθερό υλικό, όταν έρχεται σε επαφή με τα κατάλληλα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, παρά την πολύ υψηλή ικανότητα άμεσης αντίδρασης και γι΄ αυτό το λόγο οι αυτο-αποφορτίσεις είναι πολύ λίγες. Αυτό συμβαίνει διότι υπάρχει ταχεία αντίδραση μεταξύ μίας νέας επιφάνειας λιθίου και των συστατικών μερών του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και έτσι δημιουργείται ένα λεπτό προσφυές μεμονωμένο ηλεκτρονικό φιλμ, το οποίο δίνει τέλος στην αντίδραση αφού έχει καταστήσει το ηλεκτρόδιο παθητικό στοιχείο.

Η παθητικοποίηση , (δηλαδή όταν το ρεύμα περνά από ένα μονωτικό υλικό παρατηρείται μεγάλη και απότομη αύξηση της τιμής του), είναι αυτή η οποία σαν καλά σχεδιασμένο στρώμα διασπάται γρήγορα και αυτή η κατάσταση εμποδίζει πολύ λίγο την αποφόρτιση, ή παύει να δρα όταν η αποφόρτιση σταματά προχωρώντας σε διόρθωση. [21]

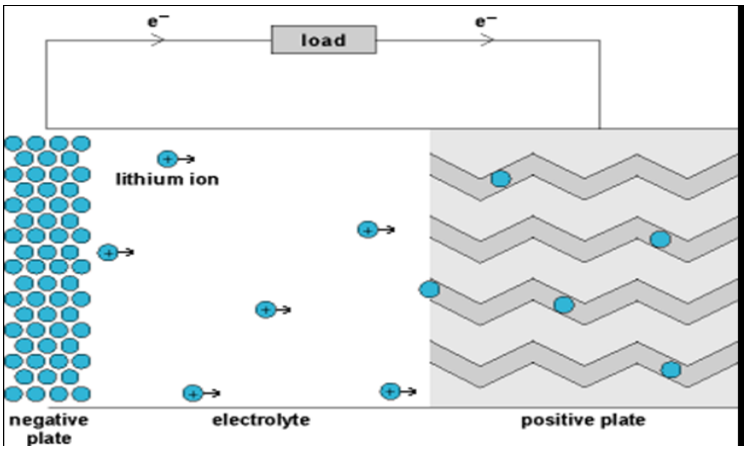
Ως προς τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, αναφέρουμε ότι στα σημαντικότερα από αυτά συναντάμε μίγμα πολικών οργανικών υγρών (μεταξύ των οποίων κυκλικούς και μη κυκλικούς εστέρες και αιθέρες) καθώς επίσης και διαλυμένο άλας λιθίου.

Η ισορροπία μεταξύ της καλής απόδοσης του ηλεκτρολύτη αφ΄ ενός (σταθερότητα και μειωμένη ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη) και αφ΄ ετέρου του σχηματισμού ενός

πολύ καλού φιλμ παθητικοποίησης θα αποδώσει βελτιωμένα ηλεκτρολυτικά διαλύματα και κατ΄ επέκταση καλύτερες και ποιοτικότερες μπαταρίες.

Σημειώνουμε ότι οι πρωτοβάθμιες μπαταρίες λιθίου κυκλοφορούν στην αγορά από τη δεκαετία του 1970 και οι δευτεροβάθμιες τα τελευταία χρόνια. Αυτό το οποίο ώθησε την προσπάθεια για να εξελιχθούν οι δευτεροβάθμιες μπαταρίες λιθίου ήταν τα ηλεκτρόδια στερεού διαλύματος. Η λειτουργία αυτών των διαλυμάτων γίνεται όταν μία σειρά από παράγοντες του διαλύματος, όπως ένας αριθμός οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης ή σουλφιδίων και άλλων υλικών, συμπεριφέρονται σαν υποδοχείς για το λίθιο και είτε αφομοιώνουν είτε οδηγούν τα άτομα του λιθίου σε κενές θέσεις των κρυσταλλικών πλεγμάτων αλλά δεν επηρεάζουν τη δομή αυτών των πλεγμάτων.

Όταν ένα δευτεροβάθμιο κύτταρο λιθίου αποφορτίζεται (σχήμα 1.12), αυτό σημαίνει ότι τα άτομα του λιθίου στην επιφάνεια λιθίου-μετάλλου του αρνητικού πόλου ιονίζονται και εισέρχονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Τα άτομα αυτά του λιθίου στη συνέχεια ανάγονται στην κάθοδο και παρεμβάλλονται στην πλεγματική δομή. Το αντίστροφο ακριβώς συμβαίνει κατά την επαναφόρτιση του κυττάρου όπου το λίθιο το οποίο εναποτέθηκε στην κάθοδο διαπερνά τον ηλεκτρολύτη και επικάθεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 1.12: Διαδικασία αποφόρτισης μιας δευτεροβάθμιας μπαταρίας λιθίου

Το λίθιο, σαν στοιχείο στις μπαταρίες, ενισχύει τη μεγάλη αποδοτικότητα, όμως τα αρνητικά ηλεκτρόδια από μεταλλικό λίθιο εξ αιτίας της πολύ μεγάλης ικανότητας του λιθίου να αντιδρά άμεσα με τα συστατικά του ηλεκτρολύτη, δημιουργεί προβλήματα στο να παράγουν υψηλές αποδόσεις οι δευτεροβάθμιες μπαταρίες

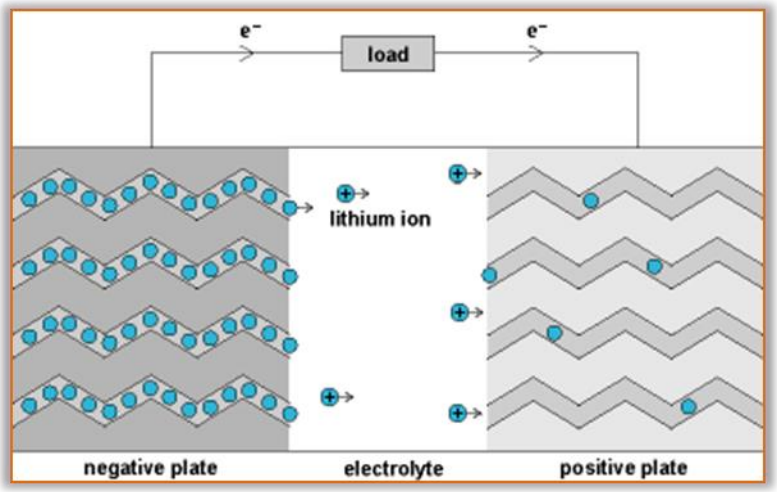
Αυτή η παθητικότητα η οποία δημιουργεί προβλήματα στις δευτεροβάθμιες μπαταρίες έχει εξαιρετική συμπεριφορά και ενισχύει την άριστη ζωή του προϊόντος των πρωτοβάθμιων μπαταριών.

Σε αυτό το περίπλοκο ζήτημα βρέθηκαν δύο ενδεχόμενα για να αντιμετωπιστεί:

α} Να υπάρξει πολύ καλός σχεδιασμός του ηλεκτρολυτικού συστήματος για να σχηματιστεί το άριστο κατά το δυνατόν στρώμα παθητικότητας και σε αυτό θα βοηθήσει η χρήση πολυμερών ηλεκτρολυτών, και

β) Εάν αντικαταστήσουμε το ηλεκτρόδιο μεταλλικού λιθίου με τον graphitic άνθρακα ο οποίος θα λειτουργεί σαν δεύτερος υποδοχέας εισαγωγής και θα καλείται κελί λιθίου-ιόντος. [22]

Έτσι, κατά την πλήρη φόρτιση της μπαταρίας λιθίου-ιόντος (σχήμα 1.13) το μεγαλύτερο τμήμα του λιθίου συμπεριλαμβάνεται εντός της πλεγματικής δομής αυτού του δεύτερου αρνητικού υποδοχέα. Κατά συνέπεια, όταν πραγματοποιείται αποφόρτιση, το λίθιο από τον αρνητικό υποδοχέα διαπερνά τον ηλεκτρολύτη και επικάθεται στον θετικό υποδοχέα. Η όλη διαδικασία επαναλαμβάνεται κατά τη φόρτιση αντίστροφα, ενώ το λίθιο μερικές φορές, ταλαντεύεται μεταξύ της μικρής ενέργειας του θετικού υποδοχέα και της μεγάλης ενέργειας του αρνητικού υποδοχέα. Το μεταλλικό λίθιο απουσιάζει παντελώς από όλη αυτήν την κατάσταση.



Σχήμα 1.13: Διαδικασία αποφόρτισης δευτεροβάθμιας μπαταρίας λιθίου ιόντος

Η Αρχιτεκτονική σύνθεση της πλεγματικής δομής του graphitic άνθρακα έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά: στα κρυσταλλικά ή στα μερικώς κρυσταλλικά στερεά υπάρχει ένα κύριο πλέγμα και κενά διαστήματα εντός των οποίων εναποτίθενται τα φιλοξενούμενα άτομα ή μόρια. Επίσης οι υποψήφιοι υποδοχείς οι οποίοι συμμετέχουν στις αντιδράσεις παρεμβολής ταξινομούνται σε κατευθύνσεις (με αριθμούς ανά κατεύθυνση από 0 έως 3), κατά μήκος των οποίων κατευθύνσεων συντελείται στέρεα-σταθερή σύνδεση με το δικτυακό πλέγμα έτσι ώστε να επηρεάζεται (το πλέγμα) από την αντίδραση παρεμβολής.

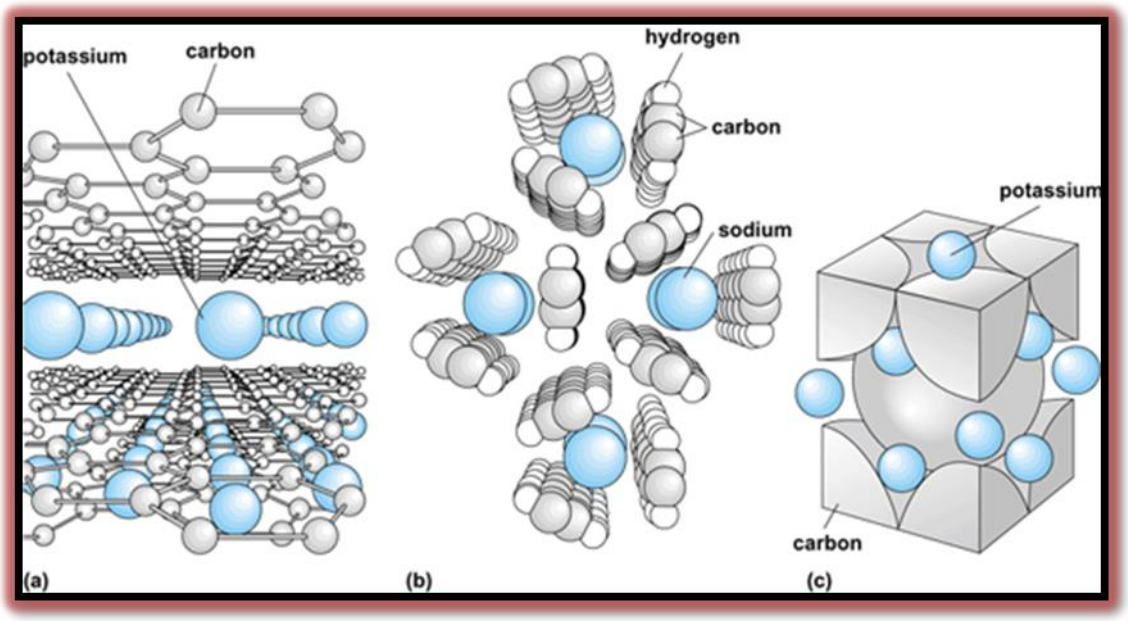
Εκτός από τα πλέγματα αυτά τα οποία μελετάμε, υπάρχουν και τα ισοτροπικά πλέγματα (τα οποία είναι τρισδιάστατα) και περιλαμβάνουν πολλά οξείδια και ζεολίθους. Αυτά τα πλέγματα μπορούν να φιλοξενήσουν πολλαπλάσια άτομα ή μόρια, αφού διαθέτουν μεγάλα κενά. Σε αυτό τον τύπο διαστρωμάτωσης τα δυσδιάστατα πλέγματα (γραφίτης και άργιλοι) διογκώνονται κάθετα στα στρώματα όταν εισέρχονται φιλοξενούμενα άτομα (Εικόνα 1.7a).

Σε άλλες μονοδιάστατες δομές (πολυμερή σώματα π.χ. polyacetylene), οι αλυσίδες της δομής περιστρέφονται γύρω από τους άξονές τους όταν συμβαίνει η αντίδραση παρεμβολής και έτσι διαμορφώνονται τα κανάλια τα οποία θα δεχθούν τα φιλοξενούμενα άτομα (εικόνα 1.7b).

Το στερεό άνθρακα C_{60}

Η ομάδα των συστάδων αυτών όπως είναι συνδεδεμένες, τις παρομοιάζουν με δυνατές σφαίρες που έχουν διάμετρο ενός (1) νανόμετρου (nm), αφήνουν μεταξύ τους κενά αρκετά μεγάλα, τέτοια ώστε να φιλοξενήσουν τα πιο πολλά στοιχεία του περιοδικού πίνακα (εικόνα 1.7c).[23]

Σαν φιλοξενούμενος ενδέχεται να είναι ένα άτομο ή ένα μόριο ανοργάνου ενώσεως (π.χ. αλκάλια-μέταλλα, αλογόνα, ή ένα αλογονίδιο μετάλλων), άλλοτε ένα μόριο οργανικής ενώσεως (π.χ. ένα αρωματικό μόριο (βενζολίου), ή αμμωνία) καμιά φορά και τα δύο μαζί.



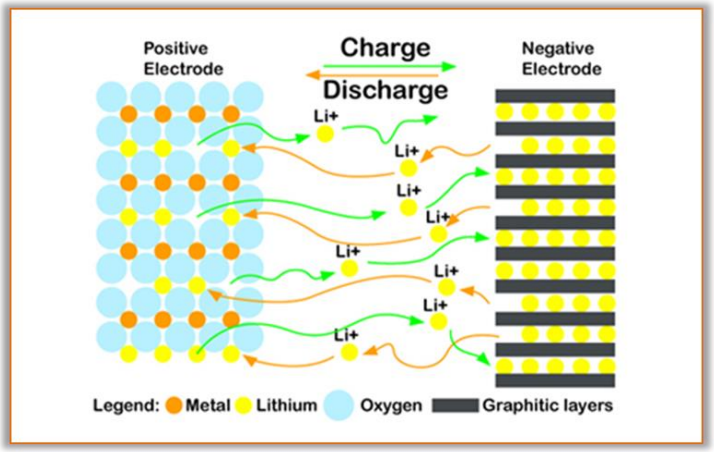
Εικόνα 1.7: ενώσεις παρεμβολής (a) Κάλιο σε γραφίτη, KC_8, ένα πρωτότυπο στρώμα παρεμβάλεται. (b) Νάτριο σε πολυακετυλένη, $(Na_{0,13}(CH))_x$, όπου το χ δείχνει τις απείρως επαναλαμβανόμενες πολυμερείς αλυσίδες . (c) Κάλιο στο στερεό C_{60}, K_3C_{60}.

Κλείνοντας την περιγραφή για τα σχετικά με την μπαταρία αναφέρουμε ότι χρησιμοποιούμε μία στερεοειδή κλειστή κατασκευή η οποία περικλείει θετικά και αρνητικά στρώματα τα οποία επιστρώνονται με τάξη και ομοιομορφία και στις δύο πλευρές των φύλλων του χαλκού και του αλουμινίου αντιστοίχως με τη χρήση των απαιτουμένων συνδέσμων, δημιουργώντας τις κυψέλες Li-ion. Το μίγμα διαλύτη με βάση υγρούς ηλεκτρολύτες βρίσκεται σε ένα μικροπορώδη (microporous) διαχωριστή πολυαιθυλενίου. Τα δε κύτταρα διαθέτουν τάση εργασίας 36 Volt, ενεργειακή πυκνότητα μεγαλύτερη από 120 Wh kg^{-1} και κύκλους ζωής περισσότερους από 500 απόλυτες αποφορτίσεις. Τα τελευταία χρόνια η παγκόσμια παραγωγή των μπαταριών Li-ion έχει τζίρο περί τα 500.000.000 δολάρια το χρόνο, με πεδίο εφαρμογής εκτός από κινητά τηλέφωνα, βιντεοκάμερες, φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές και τον κλάδο των ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων.

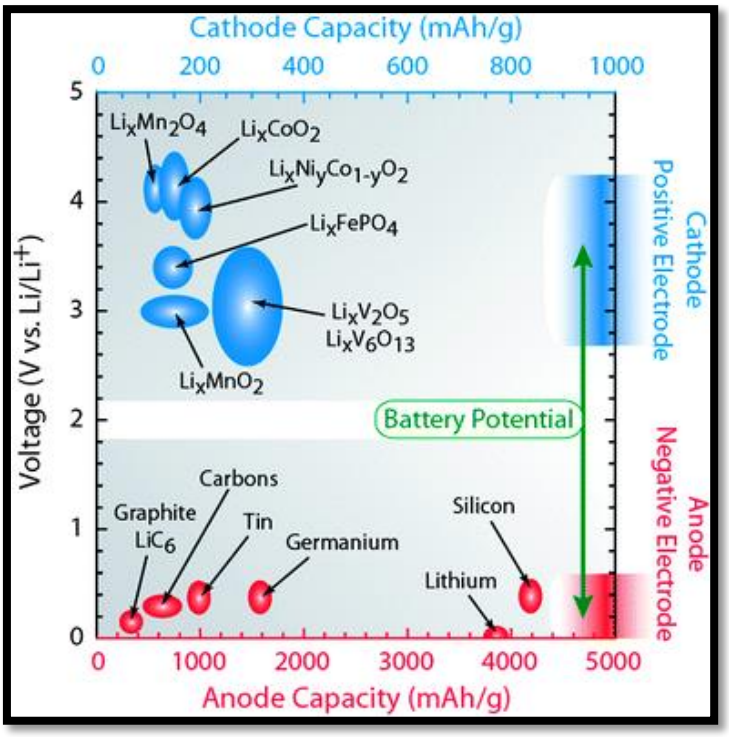
Να σημειώσουμε ότι ένα προηγμένο σύστημα Li-ion που χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα παρέχει 35 KWh ενέργειας, έχει βάρος 385kgr και διατίθεται σε δώδεκα ενότητες, η κάθε μία από τις οποίες έχει κυλινδρικά στοιχεία Li-ion.

1.5.3 Χαρακτηριστικά μπαταρίας Li – ion

Μία μπαταρία και ειδικά μία μπαταρία Li-ion διαθέτει τρία βασικά λειτουργικά συστήματα, της καθόδου, της ανόδου και του ηλεκτρολύτη. Για τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται ένα πλήθος υλικών, ειδικά δε για την άνοδο και την κάθοδο είναι τέτοια υλικά ώστε το λίθιο να μπορεί να κινηθεί από την άνοδο στην κάθοδο ευθέως και αντιστρόφως. Η κίνηση του λιθίου προς την άνοδο και την κάθοδο (όπως αυτή αναπαρίσταται στο σχήμα 1.14) χαρακτηρίζεται ως εισαγωγή (ή παρεμβολή) και η αντίστροφη πορεία-κίνηση κατά την οποία το λίθιο μετακινείται από την άνοδο ή την κάθοδο αναφέρεται ως εξαγωγή. Κατά την αποφόρτιση ενός κυττάρου, το λίθιο εξάγεται από την άνοδο και παρεμβάλλεται στην κάθοδο, κατά δε την φόρτιση του κυττάρου διεξάγεται η αντίστροφη διαδικασία όπου το λίθιο εξάγεται από την κάθοδο και παρεμβάλλεται στην άνοδο. Οι τιμές της χωρητικότητας, της τάσης και της ζωής και ασφάλισης της μπαταρίας λιθίου-ιόντων μπορεί να μεταβληθούν εξαιρετικά ανάλογα με την επιλογή του υλικού της ανόδου ή της καθόδου (σχήμα 1.15) [24]



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-ιονική 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 επιλεγμένων υλικών των θετικών ηλεκτροδίων (μπλε ovals) και της τάσης των αντίστοιχων υλικών των αρνητικών ηλεκτροδίων (κόκκινα ovals).

Οι νέες αρχιτεκτονικές, όπως αναφέραμε και παραπάνω, σχετικά με τη δομή της μπαταρίας τείνουν να εφαρμόζονται για να πετύχουν την αύξηση της απόδοσης των μπαταριών αυτών. Από τα μέχρι τώρα εκτεθέντα, έχει γίνει σαφές ότι οι μπαταρίες λιθίου είναι πρωτοβάθμιες μπαταρίες οι οποίες περιέχουν μεταλλικό λίθιο, ενώ οι μπαταρίες Li-ion είναι δευτεροβάθμιες μπαταρίες οι οποίες περιέχουν ένα υλικό παρεμβολής ανόδου.

1.5.3.1 Άνοδος

Στις δευτεροβάθμιες μπαταρίες λιθίου-ιόντος το υλικό το οποίο έχει επιβληθεί για την κατασκευή του αρνητικού ηλεκτροδίου είναι οι άνθρακες. Οι παράγοντες οι οποίοι κατέστησαν επιβεβλημένη αυτή την επιλογή των ανθράκων είναι ότι οι άνθρακες κατά την οξειδοαναγωγή δίνουν περισσότερα αρνητικά στοιχεία αλλά και μεγάλα ειδικά φορτία όπως προκύπτει από τις δοκιμές που έχουν πραγματοποιηθεί στα εργαστήρια, εάν συγκρίνουμε αυτά τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές όπου αντί άνθρακα είχαμε πάρα πολλά μεταλλικά οξείδια ή πολυμερή σώματα. Άλλος ένας παράγοντας που συνηγορεί στην επιλογή του άνθρακα

είναι ότι εμφανίζει ανώτερη «κυκλική» απόδοση έναντι των Li alloys εξ αιτίας της σταθερότητας που παρουσιάζει στις διαστάσεις της δομής του. [25]

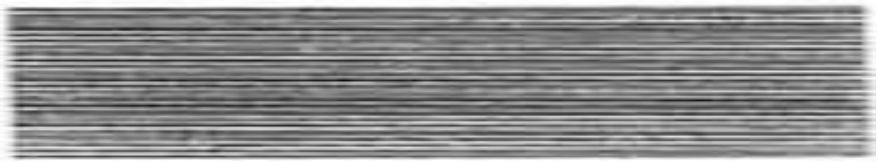
Για να συμβούν όλα αυτά πρέπει να έχουμε την είσοδο του λιθίου στον άνθρακα και αυτό επιτυγχάνεται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{Li_xC_n \rightleftarrows xLi^+ + x\,e^- + C_n} \qquad \mathbf{(1.6)}$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι ο υποδοχέας άνθρακας φορτίζεται κατά την ηλεκτροχημική αναγωγή, ενώ τα ιόντα του ηλεκτρολύτη σχηματίζουν μία ένωση παρεμβολής λιθίου-άνθρακα (Li/C), αυτήν την Li_xC_n. Επίσης σημειώνουμε ότι η χημική εξίσωση είναι αμφίδρομη, που σημαίνει ότι κατά το στάδιο της αποφόρτισης έχουμε αντιστροφή της εξίσωσης. [26]

Το υλικό του άνθρακα που έχει επιλεγεί τελικά, καθορίζει και τον βαθμό της ποιότητας που θα έχουν οι περιοχές (τμήματα) που θα στεγάσουν το λίθιο. Αυτό φαίνεται από τα χαρακτηριστικά που έχει το υλικό του άνθρακα, όπως είναι η μικρομορφολογία, η κρυσταλλικότητα και η μικροδομή. Στο εμπόριο υπάρχουν αναρίθμητα υλικά με άνθρακα (μαύροι άνθρακες, κοκ, ενεργοί άνθρακες γραφίτες, κλπ.) τα οποία μπορούν να δώσουν παρεμβολή λιθίου που είναι το ζητούμενο. Σε δοκιμές που έχουν γίνει με πυρόλυση έχουν βρεθεί εξωτικοί άνθρακες οι οποίοι μπορούν να δώσουν ειδικό φορτίο σε εξαιρετικά μεγάλη τιμή.

Οι περισσότερο κατάλληλοι άνθρακες οι οποίοι μπορεί να γίνουν αποδέκτες των επισκεπτών ιόντων λιθίου είναι αυτοί που κατατάσσονται στην ομάδα των **graphitic** *(σχήμα 1.16)* και στην ομάδα **no-graphitic** (διαταραγμένος) και αυτό έγινε ύστερα από εμπεριστατωμένες μελέτες στο εργαστήριο όπου άνθρακες διαφορετικής προέλευσης υπέστησαν δοκιμασία σε θερμοκρασίες από 1.000^o C) έως 3.000^o C. Παρατηρείται ότι στους **graphitic** άνθρακες υπάρχει μία χαλαρή συνοχή σε σχέση με τους **no-graphitic** άνθρακες (οι οποίοι διαθέτουν μία πανίσχυρη ένωση), ενώ η δομή τους (των **graphitic** ανθράκων) είναι πολύ δεμένη-στέρεη. [27]



Σχήμα 1.16: Γραφίτης.

1.5.3.2. Κάθοδος

Κατά τη διαδικασία της αντίδρασης παρεμβολής το ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι αυτό που τροφοδοτεί με ιόντα λιθίου και αυτό συμβαίνει στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Για το λόγο αυτό τα χημικά στοιχεία-υλικά πρέπει να πληρούν ωρισμένες προϋποθέσεις για να αποτελέσουν τα υλικά καθόδου, όπως:

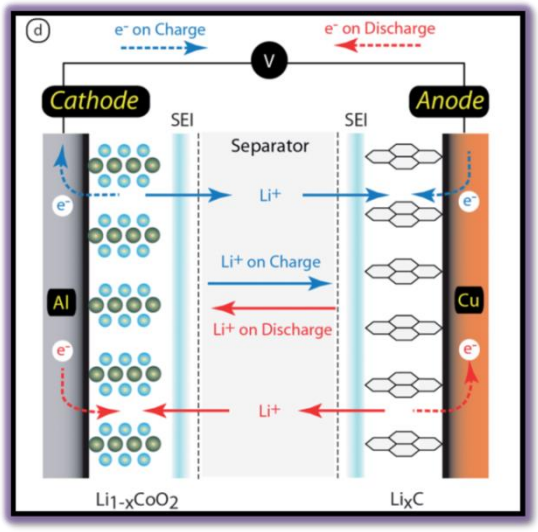
1. Η μεγάλη αρνητική ελεύθερη ενέργεια Gibbs (μεγάλη τάση αποφόρτισης πρέπει να χαρακτηρίζει την αντίδραση αποφόρτισης).
2. Η σύσταση του υλικού-υποδοχέα πρέπει να έχει μεγάλο χημικό συντελεστή διάχυσης του λιθίου (υψηλή πυκνότητα ισχύος) και μικρό μοριακό βάρος.
3. Κατά τη διαδικασία παρεμβολής και αποπαρεμβολής οι μεταβολές εντός του υλικού, εάν είναι περιορισμένες, εξασφαλίζουν μεγαλύτερη διάρκειας ζωής.
4. Τα προς χρήση υλικά να είναι εύκολα συνθετικά διαχειρήσιμα, ατοξικά, με χημική σταθερότητα και ανέξοδα.
5. Να μπορεί να πραγματοποιηθεί απρόσκοπτη επεξεργασία για το ηλεκτρόδιο και μάλιστα ως φύλλο-φύλλα.
6. Σαν λειτουργία η κάθοδος πρέπει να τροφοδοτεί με ιόντα λιθίου το σύστημα είτε αυτό είναι δομημένο σε στρώσεις είτε αυτό είναι σε μονοδιάστατες ή τρισδιάστατες κατασκευές.
7. Η κάθοδος να είναι υλικό που να έχει υποστεί επεξεργασία και να μπορεί να δεχθεί ένα άλλο υλικό για να το περικλείει με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι προστατευμένο από καταστρεπτικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ του υλικού της καθόδου και του ηλεκτρολύτη.
8. Το υλικό πρέπει να έχει τέτοια συγκρότηση ώστε να είναι δυνατόν να αναπαράγεται με απλό τρόπο αλλά κα να παράγει στοιχείο με το πρέπον προσδοκώμενο μέγεθος μορίων.
9. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να δέχεται σταθερή ενέργεια από την κάθοδο, εξαιρουμένης της κανονικής παροχής τάσης για τη λειτουργία του συστήματος

   Από τα τρία υλικά που έχουν μελετηθεί περισσότερο για να χρησιμοποιηθούν στην κάθοδο, δηλαδή το οξείδιο του κοβαλτίου-λιθίου ($LiCoO_2$), ένα polyanion το φωσφορικό άλας σιδήρου-λιθίου ($LiFePO_4$) και ένα spinel (οξείδιο μαγγανίου-λιθίου, $LiMn_2O_4$), το οξείδιο κοβαλτίου-λιθίου ($LiCoO_2$), είναι το πλέον καθιερωμένο ως συστατικό της καθόδου, για μια μπαταρία λιθίου ιόντος. [28]

Οξείδιο κοβαλτίου-λιθίου ($LiCoO_2$)

Η σύνθεση του οξειδίου κοβαλτίου-λιθίου περιλαμβάνει στρώματα λιθίου μεταξύ οκταεδρικών πλακών, τα οποία έχουν ρυθμιστεί από τα άτομα κοβαλτίου και οξυγόνου. Η σύνθεση αυτή έχει δοκιμαστεί με πολλές τεχνικές (ακτίνες Χ, διάθλαση, ηλεκτρονική μικροσκοπία, κλπ.) και έχει καταστεί αποδοτική στην επιστημονική θεωρία. Η αντίδραση η οποία περιγράφει τόσο την είσοδο του λιθίου (παρεμβολή) στο στοιχείο από το οποίο αποτελείται η κάθοδος (αποφόρτιση) αλλά και η αποπαρεμβολή από τον υποδοχέα (κάθοδο) δηλαδή αποφόρτιση (βλέπε σχήμα 1.17), είναι η παρακάτω: [29]

$$LiCoO_2 \rightleftarrows Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \qquad (1.8)$$



Σχήμα 1.17: 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) κατα τη φόρτιση(μπλε) και αποφόρτιση (κόκκινη)

Από τα μέταλλα που έχουν εξεταστεί για να συμμετέχουν σαν στοιχείο μετάπτωσης στον τύπο $LiCoO_2$, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στα θετικά ηλεκτρόδια $LiCoO_2$ και $LiNiO_2$, αλλά η δοκιμή έδειξε ότι και το ηλεκτρόδιο $LiCoO_2$ παρουσιάζει μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα και καλές επιδόσεις στην ανακυκλώσιμη (cycling) εκτέλεση και είναι το κύριο υλικό καθόδου στις δευτεροβάθμιες μπαταρίες. Τα πλεονεκτήματα του υλικού αυτού είναι: η μεγάλη τάση που δίνει μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα τόση όση να μην κινδυνεύει με καταστροφή ο ηλεκτρολύτης, συμφέρουσες ηλεκτροχημικές ιδιότητες και επίσης το υλικό υπόκειται σε μικρές συνθετικές-δομικές μεταβολές φάσης, καθοριστικές πολλών χημικών ενώσεων παρεμβολής. [30]

Στις περιπτώσεις όπου έχουμε διεύρυνση της απόστασης μεταξύ των στρωμάτων λιθίου, συντελείται διευρυμένη μετατόπιση των πλησιέστερων στρωμάτων οξυγόνου. Τότε παρατηρείται σμίκρυνση στις αποστάσεις κοβαλτίου (Co) και αυτό δίνει διάχυση των ηλεκτρονικών ενεργειακών ζωνών.

Οι κατωτέρω αντιδράσεις φόρτισης και αποφόρτισης, υπολογίζουν την χωρητικότητα της καθόδου $LiCoO_2$:

Αντίδραση φόρτισης: $\mathbf{LiCo^{+3}O_2 \longrightarrow Li+ + Co^{+4}O_2 + e^-}$ **(1.9)**

Αντίδραση αποφόρτισης: $\mathbf{Li+ + Co^{+4}O_2 + e^- \longrightarrow LiCo^{+3}O_2}$ **(1.10)**

Οι χημικές αντιδράσεις σηματοδοτούν την μπαταρία λιθίου-ιόντος. Σύμφωνα με αυτές (τις αντιδράσεις) τα ιόντα λιθίου κινούνται προς την άνοδο ή την κάθοδο και από την άνοδο ή την κάθοδο ενώ το στοιχείο που λειτουργεί σαν μέταλλο μετάπτωσης (στην προκειμένη περίπτωση το κοβάλτιο (Co) στην χημική ένωση $LiCoO_2$, οξειδώνεται από τρισθενές κοβάλτιο (Co^{3+}) σε τετρασθενές κοβάλτιο (Co^{4+}) κατά την φόρτιση και ανάγεται από τετρασθενές κοβάλτιο (Co^{4+}) σε τρισθενές κοβάλτιο (Co^{3+}) κατά την αποφόρτιση).

Επειδή υπάρχουν μεγάλες τάσεις (δυναμικό) παρατηρούνται οξειδώσεις (διαβρώσεις) και τάσεις διάλυσης των ηλεκτρολυτών. Για αυτό έγιναν προσπάθειες να αναδυθούν σταθεροί ηλεκτρολύτες ή και ηλεκτρολύτες γενικά αλλά ακόμα και για πρόσθετες ουσίες που θα αναλάβουν την προστασία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων με την μορφή ιοντικά-διαπερατών ταινιών. [31]

1.5.3.3. Ηλεκτρολύτης

Τα συνθετικά στοιχεία του ηλεκτρολύτη είναι ένα οργανικό διάλυμα που περιέχει, ως επί το πλείστων, διαλυμένα άλατα λιθίου από μη συντονισμένα ιόντα. Το οργανικό διάλυμα χρησιμοποιείται στον ηλεκτρολύτη διότι η φύση του στοιχείου του λιθίου είναι πολύ έντονη και ο ίδιος ο ηλεκτρολύτης προσδιορίζει την ηλεκτροχημική απόδοση των κελιών λιθίου-ιόντων. Πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία για το άλας του λιθίου, το οποίο πρέπει να είναι ηλεκτροχημικά, θερμικά και χημικά σε σταθερή κατάσταση και μη τοξικό στην συμπεριφορά, επί πλέον να χαρακτηρίζεται από μεγάλη διαλυτότητα (μεγαλύτερη

του 1M) στους dipolar απρωτονικούς διαλύτες Η αγωγιμότητα του διαλύματος (στο οποίο συμμετέχει και άλας λιθίου) του ηλεκτρολύτη να είναι αρκετά μεγάλη (μεγαλύτερη από 5 mS/cm) και να υπάρχει συμβατότητα με τα υπόλοιπα στοιχεία του διαλύματος, Συνήθη άλατα λιθίου είναι τα $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiSO_3CF_3$, $LiN(SO_2CF)_3$, κ.λπ. με κάποια από αυτά να παρουσιάζουν ιδιαίτερες και ενδεχομένως επικίνδυνες συμπεριφορές. [32]

Οι απρωτονικοί οργανικοί διαλύτες (είναι οι διαλύτες εκείνοι οι οποίοι δεν δίνουν άτομο H^+) είναι οι συμμετέχοντες στο σχηματισμό των ηλεκτρολυτών. Οι προκρινόμενοι μεταξύ των απρωτονικών οργανικών διαλυτών είναι το PC (ανθρακικό άλας προπυλενίου), DME (1.2-dimethoxyl-αιθάνιο), EC (ανθρακικό άλας αιθυλενίου), DMC (διμεθυλικό ανθρακικό άλας), DEC (διεθυλικό ανθρακικό άλας), THF (tetrahydrofurane), 2MeTHF (2-methyltetrahydrofuran), κ.λπ.[33]

Τα τελευταία χρόνια έχουν μελετηθεί και ερευνηθεί πολλοί τύποι αγώγιμων πολυμερών σωμάτων και ιδιαίτερα των πολυμερών ηλεκτρολυτών και αυτό το εκπληρούν επιστήμες όπως η ηλεκτροχημεία, η οργανική χημεία και η ανόργανη χημεία. Στα πλαίσια αυτών των ερευνών βρέθηκε ο ηλεκτρολύτης στερεάς κατάστασης σαν εφαρμογή στις πολυμερείς μπαταρίες λιθίου ή λιθίου-ιόντος. Το στοιχείο λίθιο-ιόν πρέπει να πληροί χαρακτηριστικές προϋποθέσεις για να οδηγεί τους πολυμερείς ηλεκτρολύτες και είναι οι εξής:

1. Ιοντική αγωγιμότητα. Αυτή είναι απαραίτητη για να υπάρχει φόρτιση και εκφόρτιση σε πυκνότητα ρεύματος πολλών $mAcm^{-2}$.
2. Χημική, θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Είναι αναγκαίες και οι τρεις αυτές ιδιότητες στους πολυμερείς ηλεκτρολύτες για τη σωστή απόδοση των μπαταριών.
3. Μηχανική δύναμη: Η στιβαρή κατασκευή του πολυμερούς ηλεκτρολύτη λειτουργεί σαν αυτόνομη μεμβράνη στο σύστημα.
4. Αριθμός μεταφοράς: Ο αριθμός μεταφοράς ιόντων λιθίου πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγάλος, μεγαλύτερος του 0.5.

Τα πολυμερή ηλεκτρολυτικά συστήματα διαχωρίζονται σε δύο κύριες ομάδες συστημάτων, αυτήν του καθαρού στερεού πολυμερούς ηλεκτρολύτη (SPE) και του πηγμένου (gelled) συστήματος πολυμερών ηλεκτρολυτών. Από τις δύο αυτές ομάδες συστημάτων, το σύστημα SPE έχει μεγάλη μηχανική δύναμη αλλά πενιχρή αγωγιμότητα, ενώ το σύστημα (gelled) πηγμένων πολυμερών ηλεκτρολυτών έχει ισχυρή αγωγιμότητα

και φτωχή μηχανική δύναμη. Για μία καλή προετοιμασία των πολυμερών ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούνται πολυμερή σώματα, όπως τα poly (vinylidene fluoride) (PVdF), poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly (acrylonitrile) (PAN) και διάφορα άλατα λιθίου LiX (X= $(PF_6)^{-1}$, $(CiO_4)^{-1}$, $(BF_4)^-$, το $N(CF_3SO_2)_2$· κ.λπ.. Οι πολλές δοκιμές-πρακτικές δείχνουν την τάση προς χρησιμοποίηση πολυμερών ηλεκτρολυτών τύπου-πηκτώματος (gelled) εξ αιτίας παρουσιαζομένης ευελιξίας και μεγάλης λιθιοντικής αγωγιμότητας. [34]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3

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
$Li_4Ti_5O_{12}$	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

1.5.4. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα μπαταρίας Li-ion

Πλεονεκτήματα

- Οι μπαταρίες λιθίου-ιόντος ταξινομούνται με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχουν τόσο από πλευράς μεγέθους όσο από πλευράς μορφής-σχήματος τόσοι τύποι ώστε να καλύπτουν τις ανάγκες χώρου και ποικιλομορφίας των συσκευών στις οποίες απευθύνονται
- Έχουν από μικρό έως πολύ μικρό βάρος σε σχέση με τις άλλες δευτεροβάθμιες μπαταρίες. Αυτό οφείλεται στο ότι επιτυγχάνουν υψηλή πίεση σε ανοιχτό κύκλωμα υιοθετώντας τη χημεία λιθίου-ιόντος εντός περιορισμένου χώρου σε αντιδιαστολή με τις υδατικές μπαταρίες που χρησιμοποιούν οξύ μολύβδου, υβρίδιο μετάλλου-νικελίου ή νικελίου-καδμίου, χωρίς να φθάνουν τόσο υψηλές αποδόσεις καταλαμβάνοντας και περισσότερο χώρο.
- Κατά την αποφόρτιση έχουν απώλεια περίπου 5-10% το μήνα μη ακολουθώντας το φαινόμενο «απώλειας μνήμης», ενώ οι μπαταρίες υβριδίου-μετάλλου νικελίου

έχουν περισσότερο από 30% απώλεια το μήνα, οι δε μπαταρίες νικελίου-καδμίου έχουν απώλεια 30% το μήνα.

Μειονεκτήματα

- Η διάρκεια ζωής της μπαταρίας λιθίου-ιόντος είναι σχετικά περιορισμένη εξ αιτίας των συχνών «αποθέσεων υλικών» εντός του ηλεκτρολύτη, τα οποία φέρνουν εμπόδιο στη μεταφορά ιόντων λιθίου και μειώνεται η χωρητικότητα της μπαταρίας, ενώ ταυτόχρονα με την ανάπτυξη της εσωτερικής αντίστασης δυσκολεύεται η ικανότητα του κυττάρου να μεταφέρει το ρεύμα. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μία καινούρια μπαταρία έχει σαφώς μεγαλύτερη χωρητικότητα από μία παλαιότερη μπαταρία σε πλήρη φόρτιση. Η υψηλή θερμοκρασία επηρεάζει τη χωρητικότητα, η οποία χάνεται γρηγορότερα εφαρμόζοντας υψηλές θερμοκρασίες.
- Επειδή η μπαταρία λιθίου –ιόντων έχει μεγαλύτερη εσωτερική αντίσταση από τις άλλες επαναφορτιζόμενες και η οποία αντίσταση μεγαλώνει με την ανακύκλωση-επαναφόρτιση και τη χρονολογική ηλικία, μειώνεται η τάση του φορτίου στους ακροδέκτες και επομένως και το ρεύμα από αυτούς.

1.5.5. Ασφάλεια στις μπαταρίες Li – ion

Ύστερα από πολλές δοκιμές εργαστηριακά και τις επακόλουθες εκτιμήσεις, προέκυψαν οι παρακάτω επισημάνσεις για την ασφάλεια των κυττάρων μεταφοράς λιθίο-ιόντων:

- Τα απο-λιθιακά υλικά του θετικού ηλεκτροδίου, εάν είναι πλήρως φορτισμένα είναι οξειδωτικά, σε δε υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες από 180° C), υπάρχει ενδεχόμενο να έχουμε θερμική απαγωγή του στοιχείου με υψηλό κίνδυνο (εξ αιτίας της ισχυρής εξώθερμης οξείδωσης του οργανικού ηλεκτρολύτη και της θερμικής ανασύνθεσης του υλικού του θετικού ηλεκτροδίου).
- Αυξάνεται η δυναμική άμεσης αντίδρασης του αρνητικού ηλεκτροδίου με την υψηλή θερμοκρασία
- Οι κοινοί ηλεκτρολύτες απαρτίζονται, μεταξύ άλλων, και από υλικά εύφλεκτα και πτητικά χαμηλού ιξώδους (π.χ. διμεθυλικό ανθρακικό άλας).
- Κατά τη διαδικασία φόρτισης στο κελί ιονικής-μεταφοράς είναι πιθανό να συγκεντρωθούν πυκνά, εν μέρει εύφλεκτα και πάντως καύσιμα αεριώδη προϊόντα της αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη.

Πρακτικές για την πρόληψη ατυχημάτων και χαρακτηριστικά ασφάλειας:

- Χρήση διαχωριστικών αποκλεισμού (κλεισίματα) για την πιθανότητα υπερθέρμανσης
- Έλεγχος αποκόλλησης-απόσχισης (για την εσωτερική πίεση)
- Δημιουργία διεξόδου (για την εκτόνωση της πίεσης)
- Ύπαρξη θερμικού διακόπτη (overcurrent/υπερφόρτιση)

Τα μέτρα ασφαλείας, βέβαια, επιβαρύνουν το κόστος των μπαταριών λιθίου-ιόντων έναντι άλλου τύπου μπαταριών (υβριδίου μετάλλου/νικελίου). Επισημαίνουμε ότι αρκετοί τύποι μπαταριών λιθίου-ιόντων δεν φορτίζονται κάτω από 0° C με ασφάλεια.

2. Ανακύκλωση μπαταριών

2.1. Ανάγκη για ανακύκλωση

Η αυξανόμενη ζήτηση για ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης όπως κινητά τηλέφωνα, tablet, φορητούς υπολογιστές, ηλεκτρικά οχήματα (EV) και άλλες συσκευές απαιτεί για την παραγωγή τους μέταλλα που ποικίλλουν από χρυσό, ασήμι, πλατίνα, λίθιο και χαλκό έως στοιχεία σπάνιων γαιών. Επί του παρόντος, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται συνήθως ως μονάδα παραγωγής ισχύος σε όλες τις ηλεκτρονικές συσκευές. Η μέση διάρκεια ζωής ενός καταναλωτικού ηλεκτρονικού LIB είναι περίπου 2 χρόνια, ενώ οι μπαταρίες ηλεκτρικών οχημάτων έχουν εκτιμώμενη διάρκεια ζωής περίπου 10 χρόνια.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα LIB χρησιμοποιούνται εδώ και 30 χρόνια και ο όγκος παραγωγής τους συνεχίζει να αυξάνεται, είναι λογικό να προβλεφθεί σημαντική αύξηση των ροών LIB στο τέλος του κύκλου ζωής τους στο άμεσο μέλλον. Η αγορά τους αυξάνεται ετησίως κατά 11% και η αξία θα φτάσει τα 73 δισεκατομμύρια δολάρια έως το 2025 με την αύξηση των ηλεκτρικών οχημάτων και τη ζήτηση σταθερής αποθήκευσης ενέργειας. Ωστόσο, οι πόροι για τα εκμεταλλεύσιμα μέταλλα της μπαταρίας γίνονται όλο και πιο σπάνιοι και οι ιδιότητες του μεταλλεύματος είναι κατώτερες. Η χρήση καθαρών μετάλλων για την παραγωγή μπαταριών δεν είναι ανανεώσιμη και η φθίνουσα προσφορά μεταλλευμάτων βιομηχανικής ποιότητας αυξάνει τη ζήτηση για ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση πολύτιμων μετάλλων που υπάρχουν στις χρησιμοποιημένες μπαταρίες ιόντων λιθίου. Οι διαδικασίες ανακύκλωσης στοχεύουν στον διαχωρισμό και την ανάκτηση εξαρτημάτων υψηλής οικονομικής αξίας. [35]

Για να αναγνωριστούν οι προκλήσεις που αντιμετωπίζει ο διαχωρισμός των στοιχείων LIB, είναι απαραίτητο να γίνει κατανοητός ο σχεδιασμό και η εσωτερική δομή τους. Τυπικά, τα LIBs περιλαμβάνουν κύτταρα, τα οποία απαρτίζονται από μια κάθοδο και μια άνοδο και διαχωρίζονται από έναν διαχωριστή πολυμερούς. Και τα δύο ηλεκτρόδια αποτελούνται από ένα αγώγιμο φύλλο, επικαλυμμένο από ενεργά σωματίδια.

Συνηθέστερα, η άνοδος περιλαμβάνει φύλλα χαλκού (Cu) και σφαιροειδή φυσικό γραφίτη ή σωματίδια συνθετικού γραφίτη. Η κάθοδος είναι συνήθως κατασκευασμένη από σωματίδια οξειδίων μετάλλου λιθίου σε φύλλο αργιλίου (Al). Ωστόσο, σε αντίθεση με

τα υλικά της ανόδου, υπάρχει μεγάλη ποικιλία καθοδικών χημικών που χρησιμοποιούνται σε εμπορικά LIB, όπως LiCoO2 (LCO), LiMn2O4 (LMO), LiNiCoAlO2 (NCA), LiFePO4 (LFP) και LiTiO12 (LTO). Τα κυτταρικά συστατικά (λεπτά φύλλα, σωματίδια γραφίτη/οξείδια μετάλλου λιθίου) συσκευάζονται σφιχτά και συγκολλούνται μεταξύ τους με ένα οργανικό συνδετικό, όπως φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) για την κάθοδο και καουτσούκ στυρενίου, βουταδιένιο/καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη νατρίου (SBR/Na-C) στην άνοδο. [36]

2.2. Black Mass

Όταν λοιπόν η μπαταρία τελειώσει τον κύκλο ζωής της για να ανακτηθούν όλα αυτά τα χρήσιμα στοιχεία που περιέχει απαιτείται μια σειρά συγκεκριμένων εργασιών. Είναι απαραίτητο να καταστραφεί το κέλυφος της μπαταρίας και να μένουν εκτεθειμένα η άνοδος ή κάθοδος και ο διαχωριστής. Από την άνοδο και την κάθοδο απομονώνονται τα φύλλα χαλκού (Cu) και αργιλίου (Al) και τα σωματίδια που μένουν αφού κονιορτοποιηθούν και γίνουν πούδρα αποτελούν το λεγόμενο “black mass” ή “black matter”, το οποίο αποτελείται από υψηλές ποσότητες μετάλλων λιθίου, μαγγανίου, κοβαλτίου και νικελίου.

Αυτά τα κρίσιμα υλικά μπορούν στη συνέχεια να εξαχθούν από το “black mass” και να επαναχρησιμοποιηθούν στην παραγωγή νέων μπαταριών. Η σύνθεση του Black Mass είναι πολύ διαφοροποιημένη καθώς η σύνθεση των μπαταριών Li-Ion ποικίλλει σημαντικά από τον έναν παραγωγό στον άλλο και από τη μια εφαρμογή στην άλλη. Η ικανότητα ανακύκλωσης αυτών των μετάλλων και το κλείσιμο του κύκλου ζωής τους θα επηρεάσει άμεσα την ανάγκη για παρθένα υλικά, ενώ ταυτόχρονα θα μειώσει το αποτύπωμα άνθρακα που απαιτείται για νέες δραστηριότητες εξόρυξης. Ως αποτέλεσμα, οι περιβαλλοντικά βιώσιμες και οικονομικά βιώσιμες τεχνολογίες ανακύκλωσης γίνονται κρίσιμος τομέας εστίασης καθώς αυξάνεται η παγκόσμια ζήτηση για την κατασκευή μπαταριών.[37]

2.3. Τεχνικές ανάκτησης

Οι παραδοσιακές πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες συνδέονται με εισροές υψηλής ενέργειας και εκπομπές αερίων θερμοκηπίου για την εξαγωγή μετάλλων από μεταλλεύματα χαμηλής ποιότητας. Στις περισσότερες χώρες ακολουθούνται αυστηρότεροι κανονισμοί για την απόρριψη επικίνδυνων χρησιμοποιημένων μπαταριών που περιέχουν τοξικά μέταλλα και ηλεκτρολύτες. Παγκοσμίως, τώρα είναι πολύ δύσκολη η διαχείριση των απορριμμάτων που αφήνουν πίσω τους "νεκρές" μπαταρίες. [38]

Επί του παρόντος, οι χρησιμοποιημένες μπαταρίες ανακυκλώνονται χρησιμοποιώντας πυρομεταλλουργικές εγκαταστάσεις με υψηλές θερμοκρασίες για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων. Ωστόσο, η πυρομεταλλουργική διαδικασία έχει περισσότερα μειονεκτήματα όπως μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, υψηλό κόστος κεφαλαίου, εκπομπές επικίνδυνων αερίων, κόστος ανάκτησης στοιχείων από τη σκωρία και απώλεια λιθίου και άλλων συστατικών των αναλωμένων μπαταριών κατά τη διαδικασία ανακύκλωσης. Η υδρομεταλλουργική διαδικασία έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την πυρομεταλλουργική διαδικασία, όπως υψηλή βιωσιμότητα, μεγάλη απόδοση εξόρυξης, χαμηλή εισροή ενέργειας και χαμηλό κόστος κεφαλαίου. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί όξινα αντιδραστήρια, όπως υδροχλωρικό οξύ (HCl), νιτρικό οξύ (HNO_3) και θειικό οξύ (H_2SO_4), ως ρευστοποιητικά και η απόρριψή τους απαιτεί πρόσθετη δαπάνη.[39]

Η χρήση της βιο-υδρομεταλλουργία είναι μια ακόμα επιλογή που προσφέρει μια πολλά υποσχόμενη πράσινη εναλλακτική λύση στις τεχνολογίες πυρομεταλλουργίας και υδρομεταλλουργίας για την ανάκτηση μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα. Η βιοαπόπλυση είναι μια από τις διεργασίες της βιοϋδρομεταλλουργίας που χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς και τους μεταβολίτες τους για την εξαγωγή πολύτιμων μετάλλων από τις χρησιμοποιημένες μπαταρίες. Η διάλυση και η ανάκτηση μετάλλων από μικροοργανισμούς έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνολογίες ανακύκλωσης, όπως λιγότερο επιβλαβή εκπεμπόμενα αέρια, χαμηλό λειτουργικό κόστος και εισροές ενέργειας.

Η διαδικασία βιοαπόπλυσης είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον από άλλες φυσικοχημικές διεργασίες επειδή εκτελείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, απαιτεί λιγότερη ενέργεια και παράγει λιγότερες εκπομπές τοξικών αερίων. Τα μεταβολικά προϊόντα που

παράγονται από τους μικροοργανισμούς για τη διάλυση του μετάλλου είναι λιγότερο τοξικά και ευκολότερα στον χειρισμό, γεγονός που αποτρέπει τη μόλυνση του περιβάλλοντος και τους κινδύνους επεξεργασίας.[40]

2.4. Οφέλη ανακύκλωσης μπαταριών

Κατά την εξόρυξη των μετάλλων, δαπανάται ενέργεια σε ηλεκτρικό, και αέριο, τόσο για την εξόρυξή τους όσο και για την επεξεργασία των μεταλλευμάτων. Ένα σεβαστό ποσοστό ενέργειας καταναλώνεται για την μετατροπή αυτών των μεταλλευμάτων σε μέταλλα κατάλληλα για την παρασκευή προϊόντων. Υπολογίζεται πως για κάθε τεμάχιο μπαταρίας που ανακυκλώνεται, το ποσοστό της ενέργειας που εξοικονομείται φτάνει έως και το 80%.

Τα οφέλη από την ανακύκλωση μπαταριών είναι κοινά για όλο τον πληθυσμό της γης, δημιουργείται ένα καλύτερο περιβάλλον για όλη την ανθρωπότητα. Σε όλες τις χώρες τις Ευρώπης, η ανακύκλωση μπαταριών γίνεται για:

- Την προστασία του περιβάλλοντος και την αναβάθμιση της ποιότητας ζωής των πολιτών
- Την μείωση του όγκου των απορριμμάτων τα οποία καταλήγουν στα ΧΥΤΑ (Χώροι Υγειονομικής Ταφής απορριμμάτων)
- Την εξοικονόμηση πρώτων υλών
- Την εξοικονόμηση ενέργειας
- Τη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας
- Τη συνεισφορά στον πολιτισμό, εφόσον η εναλλακτική διαχείριση των απορριμμάτων αποτελεί δείκτη πολιτισμού. [41]

3. Βασικές Ηλεκτροχημικές Έννοιες

3.1. Ηλεκτρόλυση

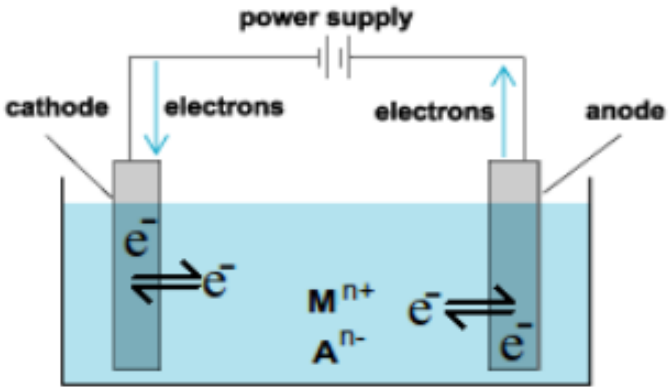
Η ηλεκτρόλυση είναι το φαινόμενο που δημιουργείται όταν το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από το διάλυμα ή το τήγμα ενός ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο πραγματοποιείται σε ένα δοχείο, το ηλεκτρολυτικό κελί, που περιέχει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τα απαραίτητα ηλεκτρόδια. Για την πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης απαιτείται εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μίας ορισμένης τιμής, όπως καθορίζεται από τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ιόντων του ηλεκτρολύτη.[42, 43]

Ως ηλεκτρολυτικό λουτρό (ηλεκτρολύτης), που χρησιμοποιείται στις ηλεκτροχημικές διεργασίες, ορίζεται το υδατικό λουτρό άλατος ενός μετάλλου (ΜΑ). Το άλας στο διάλυμα διίσταται σε μεταλλικά κατιόντα M^{n+} και ανιόντα A^{n-}. Τα ιόντα αναλαμβάνουν τον ρόλο του φορέα ρεύματος επί του λουτρού, καθώς κατά τις οξειδοαναγωγικές τους αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια συνεισφέρουν στην ροή του ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ λουτρού και κυκλώματος, όπως περιγράφεται παρακάτω.[44]

Το ηλεκτροχημικό κύκλωμα (σχήμα 3.1) αποτελείται από μία πηγή τάσης (ποτενσιοστάτης), ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό και δύο εμβαπτισμένα στο λουτρό ηλεκτρόδια [45]. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται και με τον ποτενσιοστάτη, ώστε να είναι εφικτή η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού (ρυθμιζόμενης έντασης) στο διάλυμα. Το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον θετικό πόλο της πηγής ρεύματος ονομάζεται άνοδος, ενώ το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο ονομάζεται κάθοδος. Στην άνοδο λαμβάνουν χώρα οι ημιαντιδράσεις οξείδωσης, ενώ στην κάθοδο οι ημιαντιδράσεις αναγωγής:

Ημιαντίδραση Οξείδωσης: $A^{n-} \rightarrow A + ne^-$

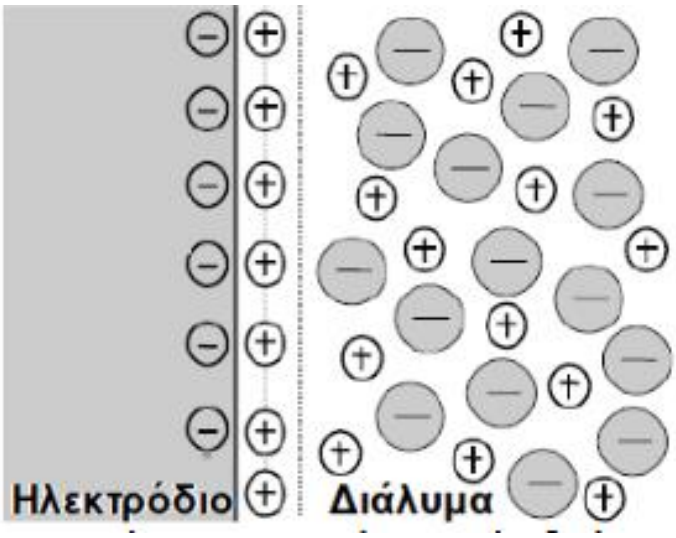
Ημιαντίδραση Αναγωγής: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$



Σχήμα 3.1: Ηλεκτροχημικό κύκλωμα υδατικού λουτρού που περιέχει ιόντα A^{2-} και M^{+2}. Στο κύκλωμα έχει αποκατασταθεί ισορροπία χάρις στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των ιόντων και στη ροή ηλεκτρονίων στο ηλεκτρικό κύκλωμα.

Κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση στα ηλεκτρόδια ενός διαλύματος χωρίζεται σε δύο επιμέρους αντιδράσεις: την ηλεκτρική, που σχετίζεται με την ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή ιόντων και την οξειδοαναγωγική, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των βυθισμένων στο διάλυμα ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα στο ηλεκτρικό κύκλωμα η ροή ρεύματος γίνεται με φορείς φορτίου τα ηλεκτρόνια με φορά από την άνοδο προς την κάθοδο, ενώ στο ιοντικό κύκλωμα (υδατικό διάλυμα) τον ρόλο τον φορέων αναλαμβάνουν τα ιόντα με φορά από την κάθοδο προς την άνοδο. Με τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια των ηλεκτροδίων με το διάλυμα, το ηλεκτροχημικό κύκλωμα «κλείνει».

Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη είναι μία περιοχή δύο φάσεων, όπου στην μία φάση γίνεται η αγωγή του ρεύματος μέσω κίνησης ηλεκτρονίων (φάση ηλεκτροδίου), και στην άλλη μέσω κίνησης ιόντων (φάση ηλεκτρολύτη). Η πρώτη φάση εκτείνεται από το ηλεκτρόδιο προς το εσωτερικό του και η δεύτερη από το ηλεκτρόδιο προς τον ηλεκτρολύτη (σχήμα 3.2). Η διεπιφάνεια, αποκτά ιδιότητες πυκνωτή λόγω της συσσώρευσης αντίθετων φορτίων στις περιοχές των δύο φάσεων, που ορίζεται ως ηλεκτρική διπλοστιβάδα. Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα είναι ο χώρος που πραγματοποιούνται οι ηλεκτροδιακές ημιαντιδράσεις.[46]



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη.

Η ηλεκτραπόθεση είναι η τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα μεταλλικό στρώμα σε μία επιφάνεια χάρις στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης [42]. Η ηλεκτραπόθεση γίνεται κατά την ημιαντίδραση αναγωγής των μεταλλικών κατιόντων Mn+ στην επιφάνεια της καθόδου, καθώς με αυτό τον τρόπο το κατιόντα αποφορτίζονται και επικάθονται στην κάθοδο. Η καθοδική επιφάνεια μπορεί να είναι είτε μεταλλικής φύσης, είτε πολυμερικής.

Τέλος είναι χρήσιμο να αναφερθούν κάποια χρήσιμα ηλεκτρικά μεγέθη για το διάλυμα: το φαραντεϊκό ρεύμα, που οφείλεται στην ανταλλαγή των φορέων ρεύματος, το μη φαραντεϊκό ρεύμα, που οφείλεται στην συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη και η υπερτάση, που ορίζεται ως η επιπλέον ενέργεια (υπό μορφή τάσης) που απαιτείται για να υπερνικηθούν ενδιάμεσοι ενεργειακοί φραγμοί (θετικοί για τις οξειδωτικές, ή αλλιώς ανοδικές ημιαντιδράσεις και αρνητικές για τις αναγωγικές, ή αλλιώς καθοδικές). Όλα τα μεγέθη εξαρτώνται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου. [47]

3.2. Ηλεκτροαπόθεση

Όπως ήδη έχει αναφερθεί η ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition) είναι μία τεχνική απόθεσης μεταλλικού στρώματος σε μία επιφάνεια / υπόστρωμα. Ο στόχος της απόθεσης είναι η βελτίωση ενός πλήθους φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υποστρώματος: μηχανικές (αύξηση αντοχής σε θλίψη, εφελκυσμό, και άλλα), οπτικές (στιλπνή, λεία επιφάνεια), ηλεκτρικές (αύξηση ή μείωση αγωγιμότητας), μαγνητικές, αύξηση αντιδιαβρωτικής προστασίας, και άλλα. [48]

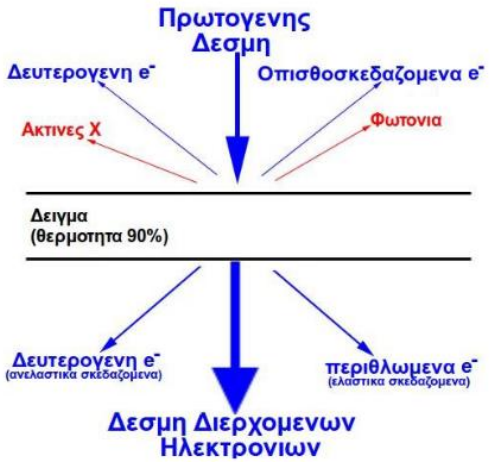
Για την λήψη καλής ποιότητας ηλεκτροαποθεμάτων, προτού αρχίσει η απόθεση, πρέπει να ρυθμιστεί ένας αριθμός κρίσιμων παραγόντων. Καταρχήν από την επιφάνεια του υποστρώματος πρέπει να αφαιρεθούν τυχόν ακαθαρσίες, προκειμένου να αποφευχθεί η ύπαρξη προσμίξεων στο απόθεμα. Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος σε ηλεκτρενεργά ιόντα πρέπει να καθορίζεται με απόλυτη ακρίβεια, γιατί η παραμικρή μεταβολή μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα των αποθεμάτων. Επιπλέον στο διάλυμα πρέπει να περιέχονται διάφορες πρόσθετες ουσίες, με σκοπός τη διατήρηση του pH του διαλύματος, τη βελτίωση της ποιότητας των αποθεμάτων, τον έλεγχο των παραγόμενων αερίων στα ηλεκτρόδια κατά τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (O_2 στην άνοδο, H_2 στη κάθοδο), και άλλα. Τέλος η καθαρότητα του λουτρού πρέπει να ελέγχεται τακτικά κατά την διάρκεια της απόθεσης.[49]

4. Τεχνικές Μελέτης

4.1. Μικροανάλυση Ακτίνων Χ από Διασπορά Ενέργειας (E.D.X.)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – S.E.M.) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και, σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης, για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρησης επιφάνειας. Συγκεκριμένα το μικροσκόπιο σάρωσης, χάρις στον τρόπο λειτουργίας του, προσφέρει τόσο ποιοτική ανάλυση του δείγματος δίνοντας πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνειας του, τη διάταξης των ατόμων και τις φάσεις που βρίσκονται διάφορες περιοχές του δείγματος. [50]

Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος γίνεται με μία δέσμη ηλεκτρονίων. Με την πρόσπτωση και την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα παράγονται, εκτός των άλλων, δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες Χ (σχήμα 4.1). Με την ανίχνευση των παραγόμενων δεσμών από κατάλληλους ανιχνευτές, και με επεξεργασία των πληροφοριών που δίνουν, εξάγονται διάφορα, αλλά αλληλοσυμπληρούμενα συνολικά, στοιχεία για το δείγμα.[51]



Σχήμα 4.1: Ανάλυση της πρωτογενούς δέσμης ηλεκτρονίων (δέσμη του οργάνου) στις παράγωγες και ανιχνεύσιμες δέσμες, μετά την πρόσπτωση στην επιφάνεια του δείγματος.

Συνεχίζοντας την ανάλυση της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων του S.E.M. με το δείγμα, η προσοχή στρέφεται στα εκπεμπόμενα φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά παράγονται όταν ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος πληρώνουν κενές θέσεις των εσωτερικών στιβάδων των ατόμων.

Αυτές οι κενές θέσεις δημιουργούνται κατά την παραγωγή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από την ανελαστική σκέδαση της δέσμης το οργάνου. Οι ενέργειες των φωτονίων, ή αντίστοιχα το μήκος κύματος τους, προδίδουν ότι πρόκειται για ακτινοβολία Χ. Η γνώση του μήκους κύματος είναι σημαντική γιατί μπορεί να δώσει πληροφορίες για την πλεγματική απόσταση των ατόμων (νόμος του Bragg).[52]

Επιπλέον η γνώση της ενέργειας των φωτονίων βοηθά να προσδιοριστεί σε ποιες μεταβάσεις ενεργειακών σταθμών αντιστοιχούν. Επειδή για κάθε υλικό οι ενεργειακές αυτές διαφορές σταθμών είναι μοναδικές, πρακτικά αποτελούν ένα είδος ενεργειακού αποτυπώματος για κάθε στοιχείο. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίζοντας χαρακτηριστικά μήκη κύματος ακτινών Χ, μπορεί τελικώς να υπάρξει μια στοιχειακή ανάλυση στης σύστασης του δείγματος για την περιοχή που εστιάζεται η δέσμη. Με στατιστικού χαρακτήρα μελέτη σε διάφορα σημεία της επιφάνειας του δείγματος, μπορεί να υπολογιστεί η συνολική σύσταση του δείγματος. Πρέπει να διευκρινιστεί όμως ότι η μέθοδος E.D.X. δίνει την στοιχειακή σύσταση, δηλαδή αναγνωρίζει στοιχεία και όχι ενώσεις. Για παράδειγμα, σε ένα δείγμα δεν αναγνωρίζει την περιεκτικότητα της ένωσης Al_2O_3, αλλά μόνο τα στοιχεία αργίλιο (Al) και οξυγόνο (O).

Η διάταξη που λαμβάνει και ψηφιοποιεί την δέσμη φωτονίων είναι η διάταξη Μικροανάλυσης Ακτίνων – Χ από Διασπορά Ενέργειας (Energy-Dispersive X–ray Analysis, E.D.X.). Η διάταξη E.D.X. είναι ενσωματωμένη στο οπτικό μικροσκόπιο (κάθετη στήλη στην εικόνα 4.1).

Εικόνα 4.1: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

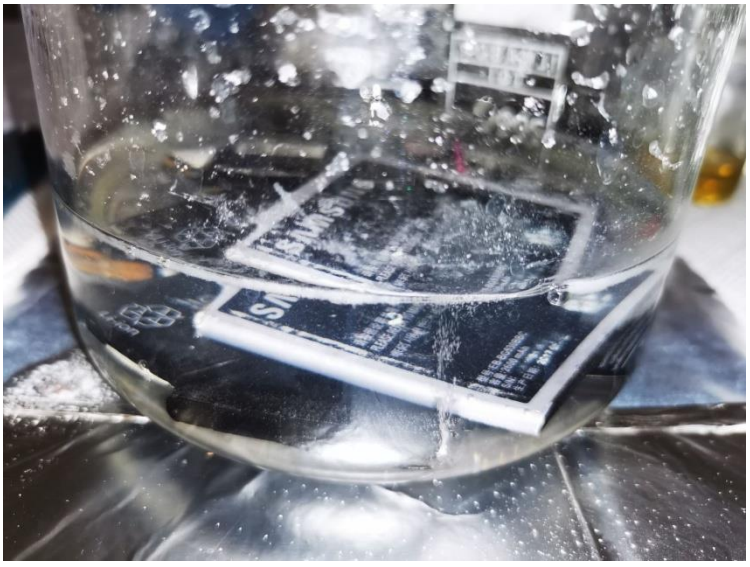
Το φασματόμετρο επιλογής της ακτινοβολίας συνίσταται από έναν ανιχνευτή τύπου διόδου ημιαγωγού που, μετά από επεξεργασία, διαβιβάζει το αρχικό σήμα σε έναν πολυκάναλο αναλυτή. Αυτός ταξινομεί τα διαφορετικού μήκους κύματα ανάλογα με την ένταση τους. Η αριθμητική επεξεργασία των δεδομένων αυτών με κατάλληλο λογισμικό επιτρέπει τον καθορισμό των ποσοστιαίων αναλογίων των συστατικών στο υπό μελέτη δείγμα σε σύγκριση με πρότυπες τιμές που περιέχονται σε μία βάση δεδομένων. [53]

5. Πειραματική Διαδικασία

Για την ασφαλή εκτέλεση του πειράματος έγινε χρήση όλων των προστατευτικών μέσων που είναι απαραίτητα στο εργαστήριο (γάντια μιας χρήσης, πυρίμαχα γάντια, ρόμπα, μάσκα προστασίας, γυαλιά προστασίας) και η διεξαγωγή έλαβε χώρα μέσα σε απαγωγό.

5.1. Προετοιμασία

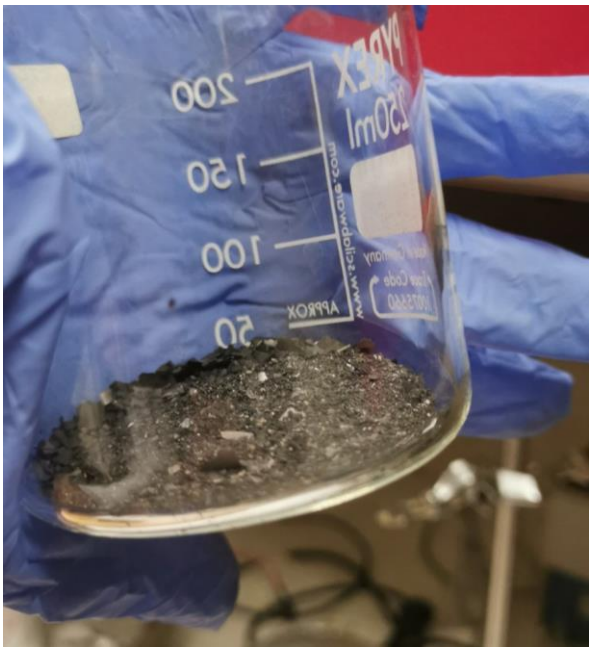
Η πρώτη ενέργεια που έγινε ήταν να αποφορτιστούν οι μπαταρίες έτσι ώστε να είναι δυνατόν ανοίξουν με ασφάλεια. Προκειμένου να γίνει αυτό οι μπαταρίες τοποθετήθηκαν σε μεγάλο δοχείο ζέσεως το οποίο ήταν γεμάτο με απιονισμένο νερό και χλωριούχο νάτριο (NaCl) αφού πρώτα αποκαλύφθηκαν οι ακροδέκτες των μπαταριών με την χρήση κόφτη. Οι μπαταρίες έμειναν για 24 ώρες στο υδατικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα υψηλή συγκέντρωσης χλωριούχου νατρίου όπως φαίνεται στην εικόνα 5.1



Εικόνα 5.1: υδατικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα H_2O NaCl για την αποφόρτιση μπαταριών

Στην συνέχεια οι μπαταρίες εξήχθησαν από το δοχείο με προσοχή και ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να φύγει από πάνω τους το ίζημα που είχαν και τυχόν οξέα τα οποία διαλύθηκαν μέσα στο διάλυμα στο οποίο είχαν τοποθετηθεί οι μπαταρίες.
Με την προηγούμενη διαδικασία οι μπαταρίες τώρα είναι καθαρές και αποφορτισμένες. Ακολούθως με την χρήση κόφτη έγινε το άνοιγμα των μπαταριών με προσοχή και διαχωρίστηκαν τα φύλλα αλουμίνιου, χαλκού και το πλαστικό-μεμβράνη που λειτουργεί σαν διαχωριστής των δυο πρώτων. Τα φύλλα συγκεντρώθηκαν σε τρία (3) διαφορετικά ποτήρια ζέσεως όπου παρέμειναν επί σαράντα οκτώ (48) ώρες στον απαγωγό, με στόχο να απομακρυνθεί η οσμή των οξέων τους.

Στη συνέχεια της διαδικασίας έπρεπε να διαχωριστεί το black mass από τα φύλλα. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιήθηκε νυστέρι με το οποίο αποκολλήθηκε με πολύ μεγάλη προσοχή το black mass από τα φύλλα του χαλκού και του αλουμινίου. Η απομάκρυνση του black mass από το πλαστικό φύλλο-μεμβράνη πραγματοποιήθηκε με ένα απλό πέρασμα του νυστεριού, με επιμέλεια, από όλη την επιφάνειά του. Όλη αυτή η επεξεργασία απέφερε μία σημαντική ποσότητα μείγματος black mass που ήταν πάνω στα φύλλα. Η ποσότητα του μείγματος κονιορτοποιήθηκε με γουδί για να αποδοθεί ένα κονίαμα με όσον το δυνατό μικρότερους κόκκους (το μεγαλύτερο μέρος έγινε πούδρα όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2)



Εικόνα 5.2: black mass μετα την κονιορτοποίηση

5.2. Εκτέλεση Πειράματος

Μέρος του κονιορτοποιημένου πλέον black mass (7,5g) τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως των 50ml. Εντός του ποτηριού προστίθενται επίσης 15ml απιονισμένου νερού και 6ml υδροχλωρικού οξέος (πυκνό υδροχλωρικό). Με την χρήση γυάλινης ράβδου γίνεται ανάδευση πριν τοποθετηθεί το ποτήρι στον αναδευτήρα σε θερμοκρασία 50 ^{o}C για 30min και σε 200 rpm. Από την απλή ανάδευση με την γυάλινη ράβδο το διάλυμα άρχισε να αντιδρά με τα μεταλλικά στοιχεία στο black mass και παράγοντας σημαντική ποσότητα υδρογόνου σε μορφή φυσαλίδων και εκλύοντας θερμότητα. Το διάλυμα είχε έντονο σκούρο πράσινο χρώμα μετά το πέρας της ανάδευσης. Η μεγάλη ποσότητα υδροχλωρίου που απελευθερώθηκε στο διάλυμα αύξησε σημαντικά τον αριθμό των χλωριώντων καθιστώντας αδύνατη την απομόνωση των ιόντων του κοβάλτιου.

Το κονίαμα με αυτή τη μορφή που φαίνεται στην εικόνα 5.2., τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 100ml σε ποσότητα black mass 7,28g , ακολουθούν εντός του ποτηριού ζέσεως απιονισμένο νερό (H_2O) 30ml, υδροχλώριο (HCl) 7ml και 3,5ml υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση πιπέτας τριών διαφορετικών ογκομετρικών μεγεθών. Κατά την προσθήκη του υδροχλωρίου τα μεταλλικά στοιχεία που βρίσκονταν εντός του διαλύματος (νικέλιο κοβάλτιο κα) αντιδρούν μαζι του και δημιουργούν χλωριούχο κοβάλτιο(5.1) και χλωριούχο νικέλιο(5.2) απελευθερώνοντας αρκετό υδρογόνο σε αέρια μορφή (φυσαλίδες). Η προσθήκη του υπεροξειδίου ενεργοποιεί περεταίρω την αντίδραση μεταξυ του υδροχλωρίου και των μεταλλικών στοιχείων του black mass κάνοντας πιο έντονη την απελευθέρωση του υδρογόνου. Κατά την αντίδραση παρατηρείται ότι το χρώμα του διαλύματος από άχρωμο-διαφανές αρχίζει να γίνεται πράσινο.

Τέλος, με τη χρήση γυάλινης ράβδου αναδεύεται, κατά πρώτον, το σύνολο των υλικών τα οποία βρίσκονται στο ποτήρι ζέσεως και παρατηρήθηκε ότι το χρώμα του διαλύματος πια έγινε ανοικτό κόκκινο. Ακολούθως, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα για 0,5 ώρα σε θερμοκρασία 50 ^{o}C και 150 rpm και άλλη 1,5 ώρα στα 300 rpm, όπου κατά το χρονικό αυτό διάστημα άρχισε να γίνεται πιο έντονο κόκκινο (εικόνα 5.3).

$$Co + 2HCl \rightarrow CoCl_2 + H_{2(g)} \qquad 5.1$$

$$Ni + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_{2(g)} \qquad 5.2$$

Εικόνα 5.3: το διάλυμα μετα την πάροδο 2h

Μετά το πέρας των 2 ωρών το διάλυμα αποσύρθηκε από τον αναδευτήρα και αφέθηκε να κρυώσει για 20 min. Με την χρήση αποστειρωμένης σύριγγας ελήφθησαν 20 ml από το διάλυμα τα οποία μέσω micro filter εναποτέθηκαν σε νέο ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 80 ml (εικόνα 5.4).

Εικόνα 5.4: το διάλυμα πριν περάσει από το micro filter

Στο νέο διάλυμα που έχει πλέον ένα έντονο κόκκινο χρώμα πραγματοποιήθηκε μέτρηση pH για να ελεγχθεί η οξύτητά του. Το κόκκινο χρώμα φανερώνει πιθανή παρουσία ιόντων κοβαλτίου από την διάσπαση του χλωριούχου κοβαλτίου εντός του

διαλύματος. Η μέτρηση έδειξε pH περίπου 0 (η μέτρηση έγινε με την χρήση πεχαμετρικού χαρτιού).

Παράλληλα ελήφθησαν 15ml από το αρχικό διάλυμα με αποστειρωμένη σύριγγα και αφού διήλθαν από micro filter μεταφέρθηκαν σε ποτήρι ζέσεως των 40ml και τοποθετήθηκαν σε αναδευτήρα με θερμοκρασία 150 ^{o}C και 200 rpm μέχρι να εξατμιστεί πλήρως το υγρό και να μείνει μόνο ίζημα. Το ίζημα μεταφέρθηκε σε άλλο ποτήρι ζέσεως ενώ προστέθηκε ισοπροπυλική αλκοόλη και στην συνέχεια αναδεύτηκε ελαφρά με γυάλινη ράβδο αναδεύσεως για να διαλυθεί το ίζημα. Το διάλυμα που προέκυψε φαίνεται στην εικόνα 5.5 και αποτελεί χαρακτηριστικό διάλυμα κοβαλτίου (Co) με το χαρακτηριστικό χρώμα του μπλε του κοβαλτίου (Co).

$CoCl_2 \bullet 6H_2O\ (s)$ ↘

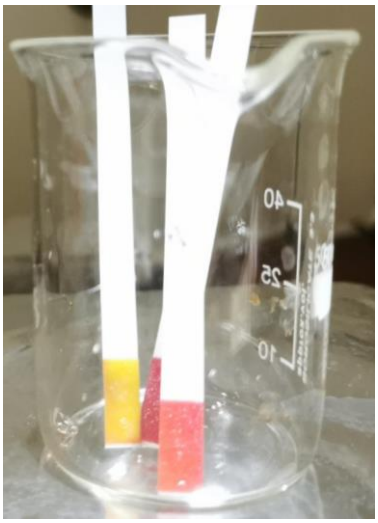
$(CoCl_4)^{2-}\ (alc) + 6H_2O\ (aq) \leftrightarrows \{Co(H_2O)_6\}^{2+}\ (aq) + 4Cl^-\ (aq)$ } 5.3

Εικόνα 5.5: διάλυμα με χαρακτηριστικό χρώμα το μπλε του κοβάλτιου

Προκειμένου να επιτευχθεί η εναπόθεση του κοβαλτίου θα πρέπει να υπάρχει κοντά στο ηλεκτρόδιο σημαντική συγκέντρωση ιόντων κοβαλτίου. Όταν το pH είναι πολύ υψηλό έχουμε πολύ μεγάλη συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων. Σε χαμηλό pH έγιναν πειράματα εναπόθεσης αλλά υπήρχε έντονη έκκληση υδρογόνου. Προκειμένου να

μετριαστεί η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων προστέθηκε διάλυμα ισχυρής βάσης υδροξειδίου του καλίου ΜΕΧΡΙ το pH να φτάσει τη τιμή του 4.

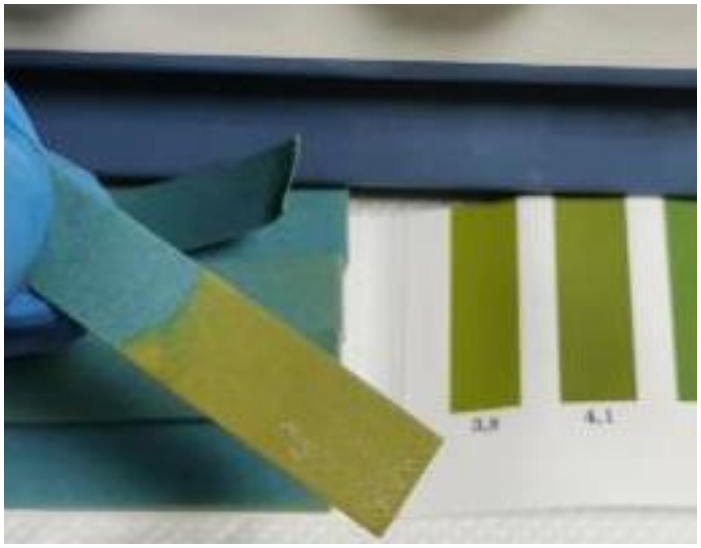
Το ζητούμενο pH είναι περίπου 4 και για αυτό το λόγο παρασκευάστηκε ένα ακόμα διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) το οποίο αποτελείται από 40ml απιονισμένου νερού και 10 κρυστάλλους υδροξειδίου (KOH) το οποίο λειτουργεί σαν ρυθμιστικό διάλυμα για το pH του βασικού διαλύματός μας.



Εικονα 5.6: πεχαμετρικό χαρτί με διαφορετικές τιμές pH

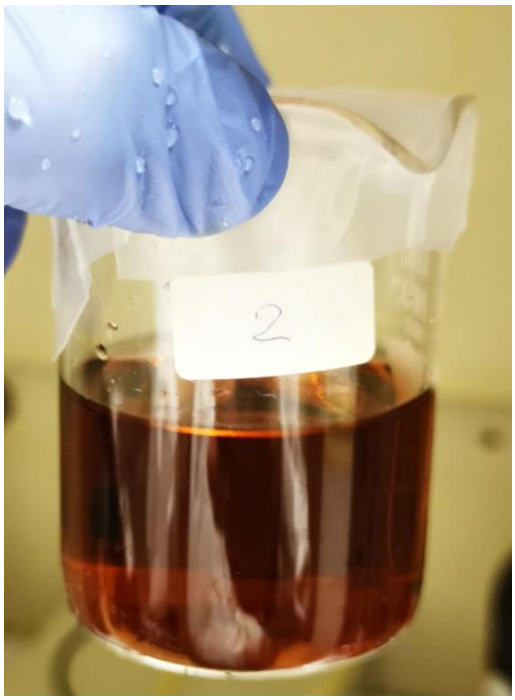
Για την ανάμειξη των δυο διαλυμάτων τοποθετήθηκε το βασικό διάλυμα σε αναδευτήρα με θερμοκρασία 50 ^{o}C και 350 rpm, και αφού άρχισε να δημιουργείται δίνη με την βοήθεια της γυάλινης ράβδου ανάδευσης η οποία χρησίμευσε σαν οδηγός για το 2° διάλυμα, προστέθηκε σταδιακά το ρυθμιστικό διάλυμα στο βασικό, ενώ παράλληλα πραγματοποιούνταν μετρήσεις για να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή pH του διαλύματος (εικόνα 5.6 και 5.7).

Εικόνα 5.7: μέγιστη τιμή μέτρησης πεχαμετρικού χαρτιού στην κλίμακα 0-2.5



Εικόνα 5.8: δοκιμές με πεχαμετρικό χαρτί στην κλίμακα 3.8-5,1

Όταν πλέον οι μετρήσεις έδειξαν το αποτέλεσμα της εικόνας 5.8 (pH περίπου 4) τότε σταμάτησε η χορήγηση του ρυθμιστικού διαλύματος (είχαν προστεθεί 15ml ρυθμιστικού) και αποσύρθηκε από την ανάδευση και τη θερμοκρασία. Παρατηρήθηκε τώρα ότι το χρώμα του διαλύματος είχε γίνει ελαφρώς κοκκινορόζ απόχρωσης (εικόνα 5.9).



Εικόνα 5.9: το διάλυμα μετα την ανάμειξη με το ρυθμιστικό διάλυμα

Επειδή το διάλυμα πλέον έχει pH σταθερής ένδειξης περίπου στο 4, είναι επιτρεπτό να πραγματοποιηθεί ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition).

Για τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης είναι απαραίτητο πρώτα να προετοιμαστεί το ηλεκτρόδιο του χαλκού (πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το στρώμα του κοβαλτίου(Co). Για αυτήν την διαδικασία απαιτείται ένα στιλβωτικό διάλυμα το οποίο εμποτίζουμε σε ένα πανάκι με το οποίο στιλβώνεται ο χαλκός (Cu) του ηλεκτροδίου μέχρι το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Το στιλβωμένο ηλεκτρόδιο του χαλκού (Cu) τοποθετείται μέσα στο διάλυμα και συνδέεται με το τροφοδοτικό στο ένα άκρο και στο άλλο άκρο με ένα ηλεκτρόδιο καθαρού άνθρακα (counter) το οποίο τοποθετείται και αυτό μέσα στο διάλυμα.
Η διεργασία αυτή γίνεται για 4 δοκίμια χαλκού (Cu) διαστάσεων μήκους περίπου 1.5 cm, πλάτους 0.1cm και ύψους 10cm και με 4 εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος (20-50 mA) επί 15min για κάθε δοκίμιο (εικόνα 5.10)

Εικόνα 5.10: τα 4 δοκίμια μετα το πέρας της ηλεκτροαπόθεσης μαζι με το ηλεκτρόδιο άνθρακα - γραφίτη

Εικόνα 5.11: δοκίμιο1 20mA

Εικόνα 5.12: δοκίμιο2 30 mA

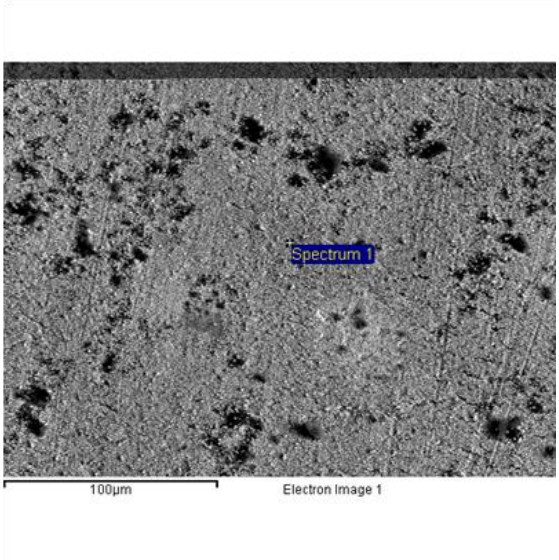
Εικόνα 5.13: δοκίμιο3 40mA

Εικόνα 5.14: δοκίμιο4 50mA

Αφού τελείωσε η διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης στο 2ο διάλυμα όπως έχει περιγραφεί πιο πάνω, τα δοκίμια πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και υποβλήθηκαν στη δοκιμασία του ελέγχου μετάλλου από μαγνήτη για να διαπιστωθεί η αντίδρασή τους. Ο έλεγχος έδειξε ότι τα δοκίμια στην περιοχή στην οποία είχε γίνει η επικάλυψη (με τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης) μαγνητίστηκαν και αυτό φανερώνει την ύπαρξη μετάλλου, με την εκτίμηση ότι πρόκειται για το κοβάλτιο (και οι δυο παρατηρήσεις είναι μακροσκοπικές, δηλαδή αναφέρονται σε παρατήρηση που γίνεται με τις αισθήσεις, στην προκείμενη περίπτωση οπτική παρατήρηση).

Για περισσότερο ενδελεχή έλεγχο τα δοκίμια εξετάστηκαν και στο μικροσκόπιο sem-edx, όπου εκεί επιβεβαιώθηκε η επικάλυψη με κοβάλτιο (Co), που είχε εντοπιστεί και με την οπτική παρατήρηση.

Δοκίμιο 1

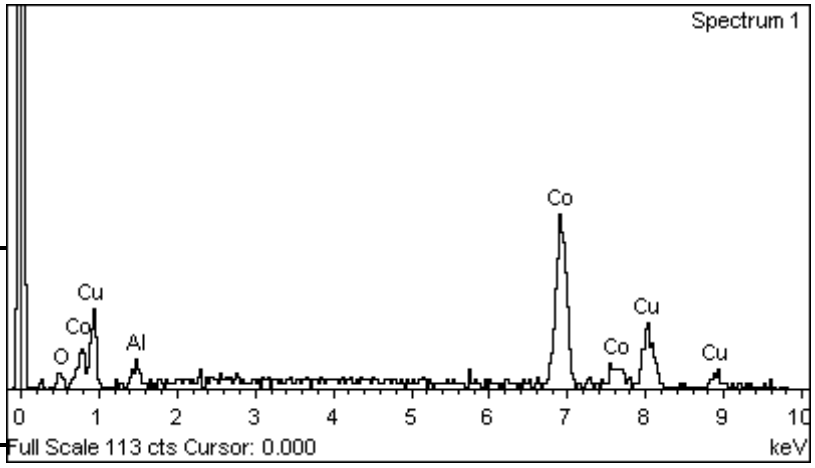


Spectrum processing :
No peaks omitted

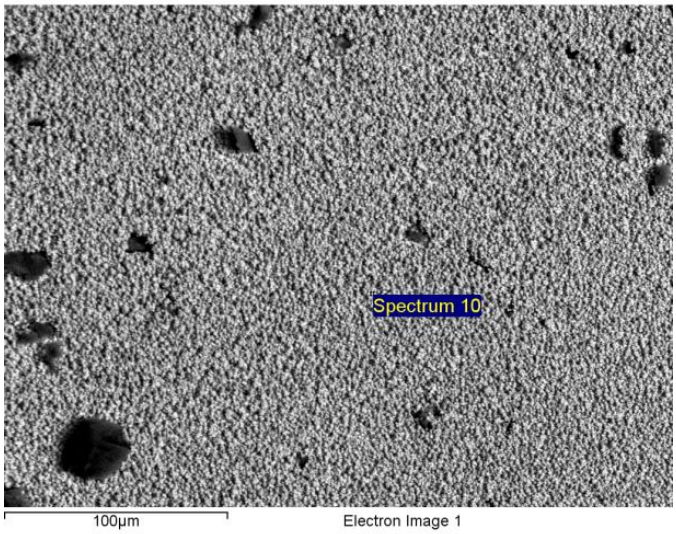
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	2.84	9.70
Al K	2.39	4.84
Co K	60.01	55.60
Cu K	34.75	29.86



Δοκίμιο 2



Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

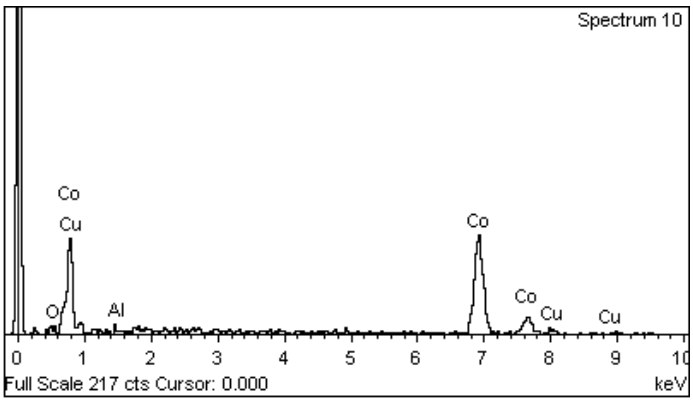
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

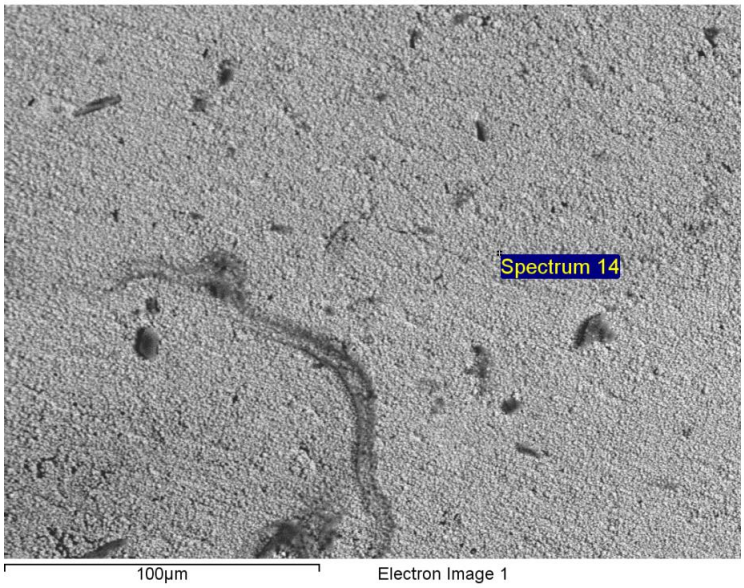
Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	1.62	5.71
Al K	0.52	1.08
Co K	92.01	88.02
Cu K	5.85	5.19



Δοκίμιο 3



Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

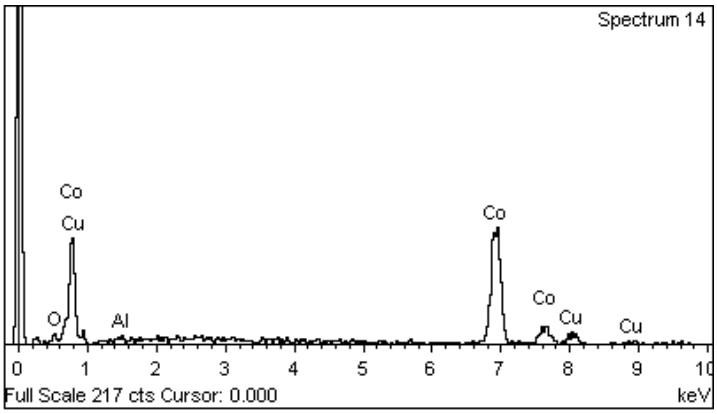
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	2.70	9.27
Al K	0.51	1.04
Co K	87.70	81.82
Cu K	9.09	7.87



Δοκίμιο 4

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

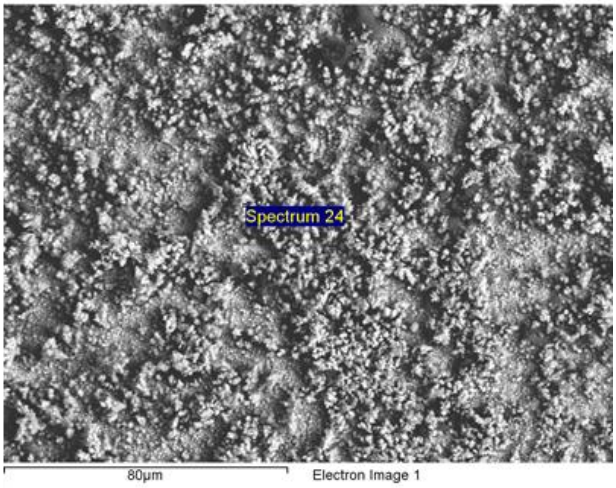
Standard :

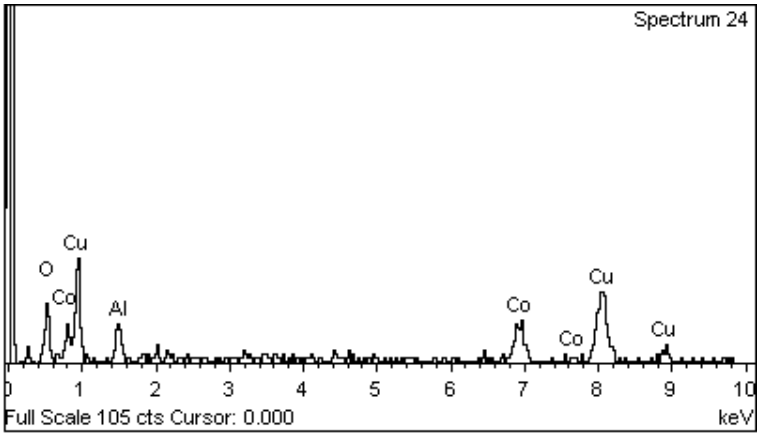
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

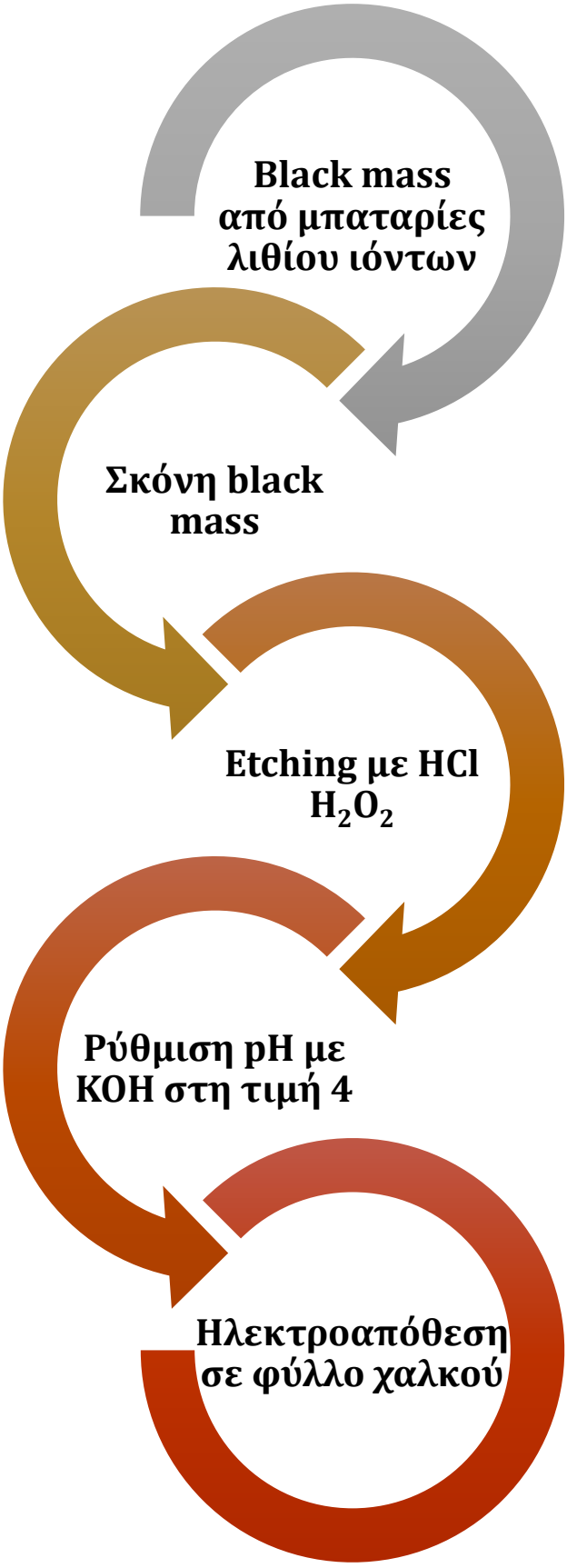
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM





Element	Weight%	Atomic%
O K	15.37	38.58
Al K	8.27	12.30
Co K	17.30	11.79
Cu K	59.06	37.33

Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας



5.3. Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα της εξέτασης στο sem-edx, εξάγεται ότι και στα 3 πρώτα δοκίμια το κοβάλτιο (Co) είναι το κυρίαρχο στοιχείο. Στο δοκίμιο 2 έχει παρατηρηθεί η μεγαλύτερη περιεκτικότατα σε κοβάλτιο (Co) από τα 4 συνολικά δοκίμια, ωστόσο φαίνεται πολύ κοντά σε περιεκτικότητα κοβαλτίου (Co) να είναι και το δοκίμιο 3. Σε όλα τα δοκίμια παρατηρείται εμφάνιση του στοιχείου του χαλκού (Cu), που σαν αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο αφού ο χαλκός (Cu) είναι η βάση πάνω στην οποία έγινε η ηλεκτροαπόθεση.

Στο δοκίμιο 4 παρατηρείται ότι η ποσότητα του κοβαλτίου (Co) είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή του χαλκού (Cu). Αυτό το στοιχείο οδηγεί στο ισχυρό συμπέρασμα ότι επειδή είναι το 4^{ο} και τελευταίο δοκίμιο, ίσως το διάλυμα να είχε απωλέσει αρκετή από την περιεκτικότητα σε κοβάλτιο (Co) τόση που απαραίτητη για να γίνει η ηλεκτροαπόθεση ή ότι η υψηλότερη ένταση ρεύματος (50mA) να επηρέασε την σωστή ηλεκτροαπόθεση του κοβαλτίου (Co) στο χαλκό (Cu).

Με βάση λοιπόν τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρατήρηση των δοκιμίων ξεχωριστά, είναι σαφές ότι υπάρχουν πολλά στοιχεία, στα βήματα που ακολουθήθηκαν, τα οποία επιδέχονται βελτίωση κατά τη διαδικασία της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης. Η βελτιστοποίηση των συνθηκών με τις οποίες αυτή γίνεται, όπως π.χ. η περιεκτικότητα του διαλύματος σε ιόντα κοβαλτίου (Co), η τιμή του pH, η οποία έχει εξαιρετική σημασία στη διαδικασία της εναπόθεσης, η ένταση του ρεύματος, ακόμα και το προς επικάλυψη ηλεκτρόδιο. Παράλληλα είναι απαραίτητο η διαδικασία της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης να υποβληθεί σε έλεγχο των συνθηκών, κάτω από τις οποίες αυτή πραγματοποιείται, με την χρήση βολταμετρίας ώστε αυτές οι συνθήκες να βελτιωθούν ακόμα περισσότερο.

Τέλος με γνώμονα την απομόνωση του κοβαλτίου (Co) και την εναπόθεσή του, παρέχεται η δυνατότητα για να πραγματοποιηθεί μελέτη η οποία να εξετάζει τις προοπτικές που ανοίγονται για να απομονωθούν και άλλα μέταλλα που υπάρχουν στο μείγμα του black mass και είναι χρήσιμα όπως είναι το λίθιο, το νικέλιο, το χρώμιο και το μαγγάνιο για τα οποία σαφώς η χημική επεξεργασία διαφέρει από αυτήν που ακολουθείται για το κοβάλτιο και απαιτεί πολλά πειράματα για να τελειοποιηθεί.

Βιβλιογραφία

[1] https://docplayer.gr/7316837-01-01-o-ilektrismos-kai-oi-efarmoges-toy.html#

[2] Wikipedia, «Battery's history».

[3] Θ. Α. Χατζημπαλάση, «Η ιστοσελίδα της Ηλεκτροχημείας». Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα χημείας, (2007).

[4] Σ. Λιοδάκης, Χημεία Β' και Γ' Κατεύθυνσής Λυκείου, ΟΕΔΒ (2005).

[5] Wikipedia, «How batteries work».

[6] Wikipedia, «Redox»

[7] Wikipedia, «Ηλεκτρολύτης»

[8, 9, 10] Δ. Πάνιας, «Γενηκή Χεμεία», Αθήνα (2006).

[11, 21, 22, 23] J. Wiley & Sons, «Encyclopedia of imaging Science and Technology», (2008).

[12] Terminal voltage- Tiscali Reference. Originally from Hutchinson Encyclopaedia

[13] Bellis, Mary. "History and Timeline of the Battery." ThoughtCo, Aug. 26, 2020, thoughtco.com/battery-timeline-1991340.

[14] Handbook of batteries, David Linden r, Thomas B. Reddy, ΕΚΔΟΣΕΙΣ

«McGraw-Hill»

[15, 27, 32, 34] Yueping Yao, «Carbon based anode materials for lithium-ion batteries», University of Wollongong, (2003).

[16, 18] Tang, Ming, W. Craig Carter, and Yet-Ming Chiang. 2010. "Electrochemically Driven Phase Transitions in Insertion Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Examples in Lithium Metal Phosphate Olivines." *Annual Review of Materials Research* 40 (1): 501–29.

[17] Yazami, R, and Ph. Touzain. 1983. "A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators." Journal of Power Sources 9 (3): 365–71.

[19] Wikipedia, «Lithium-ion battery»

[20] G. Ceder, «New material could solve issues», TechTalk, MIT, (2009).

[24] Bri. J. Landi, Matthew J. Ganter, Cory D. Cress, Roberta A. DiLeo and Ryne P. Raffaelle, «Energy & Environmental Science», «Carbon nanotubes for lithium ion batteries», (2009).

[25, 26,] Martin Winter, Jürgen O. Besenhard, Michael E. Spahr, and Petr Novak, «Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries», (1998).

[28, 29] K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, «Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries», (1997).

[30, 31] Peter J. Bouwman, «Lithium Intercalation in preferentially oriented submicron LiCoO2 films», (2002).

[33] G. G. Bottle, R. E. White, Zhengming Zhang, «Thermal stability of LiPF6-EC:EMC electrolyte for lithium-ion batteries», (2001).

[34, 35, 36] Horn, Daniel, Jörg Zimmermann, Rudolf Stauber, and Oliver Gutfleisch. 2018. "New Efficient Recycling Process for Li-Ion Batteries." Conference on Future Automotive Technology.

[37] Laucournet R., Garin G., Senechal E., Yazicioglu B., "Report on the ELIBAMA project, Li-ion batteries recycling – The batteries end of life" (2017).

[38, 39, 40] Roy, Joseph Jegan, Srinivasan Madhavi, and Bin Cao. 2021. "Metal Extraction from Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) at High Pulp Density by Environmentally Friendly Bioleaching Process." Journal of Cleaner Production 280

[41] Αφής. (2014). Οι Μπαταρίες. Ανακύκλωση Φορητών Ηλεκτρικών Στηλών

[42, 44, 45] Δ. Νόνης, Ηλεκτροσύνθεση και Χαρακτηρισμός του χαλκοπυρίτη CuInSe2, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009

[43, 46, 47] Γ. Μιχελάκης, Ηλεκτρολυτική παρασκευή $CuInSe_2$ υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα 200

[48, 49] Ν. Σπυρέλλης, Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997

[50, 51, 52, 53] Γ. Φούρλαρης, Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010