



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ  
& ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

## Μελέτη Συσσωρευτών Τύπου AGM

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΙΧΑΗΛ Α. ΤΣΑΚΑΝΙΚΑΣ

Επιβλέπων : Νικόλαος Ουζούνογλου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ  
& ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

## Μελέτη Συσσωρευτών Τύπου AGM

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΙΧΑΗΛ Α. ΤΣΑΚΑΝΙΚΑΣ

**Επιβλέπων :** Νικόλαος Ουζούνογλου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την .....2012.

.....

.....

.....

Νικόλαος Ουζούνογλου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κων/νος Δέρβος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δήμητρα Κακλαμάνη  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα Ιούλιος 2012



.....

ΜΙΧΑΗΛ Α. ΤΣΑΚΑΝΙΚΑΣ

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © ΜΙΧΑΗΛ ΤΣΑΚΑΝΙΚΑΣ 2012

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάλυση των συσσωρευτών ως προς τις κατηγορίες που διαχωρίζονται ανάλογα με τον τρόπο που αποθηκεύουν την ενέργεια καθώς και από τα υλικά παρασκευής τους. Γίνεται ανάλυση των περισσότερων κατηγοριών μπαταριών της αγοράς καθώς και συγκριτική αξιολόγηση των τεχνολογιών τους. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις μπαταρίες μολύβδου οξέος, στα λειτουργικά τους χαρακτηριστικά τα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα τους. Στην κατηγορία μολύβδου οξέος ανήκουν και οι συσσωρευτές με ρυθμιζόμενες βαλβίδες εξαγωγής των αερίων (VRLA) και συγκεκριμένα οι μπαταρίες AGM όπου ο ηλεκτρολύτης απορροφάται από υαλονήματα, που είναι και το κύριο αντικείμενο αυτής της διπλωματικής.

Αναφέρονται τα κύρια υλικά για την κατασκευή AGM μπαταριών καθώς και τα λεπτομερή στάδια για την πραγματοποίηση αυτής της παραγωγής με πιθανές παραλλαγές, ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Έτσι αναλύονται τα χαρακτηριστικά τους και τα στάδια κατασκευής των πλεγμάτων, της πάστας, του ηλεκτρολύτη, των πλακών, των διαχωριστήρων καθώς και τρόποι και συνθήκες φόρτισης και εκφόρτισης τους. Επισημαίνονται οι φυσικές ιδιότητες αυτών των συσσωρευτών, τα μέτρα προστασίας που θα πρέπει να λαμβάνονται κατά τη μεταφορά τους ή την αποθήκευσή τους και τους διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Ανακεφαλαιώνοντας επισημαίνονται οι μελλοντικές τάσεις στο χώρο των συσσωρευτών, η χρήση των μπαταριών στο στρατό, πρόσφατη έρευνα για την εξέλιξη των τεχνολογιών των συσσωρευτών καθώς και όλη η βιβλιογραφία.

**Λέξεις Κλειδιά :** Μπαταρία, κελί, φόρτιση, εκφόρτιση, αποθήκευση, ηλεκτρολύτης, πλέγμα, πάστα, χωρητικότητα, τάση, ρεύμα, κύκλος λειτουργίας, μολύβδου οξέος





## ABSTRACT

The scope of this diploma thesis is the analysis of the batteries as the accusations they are separated depending on how they store the energy and the materials preparation. It is given an analysis of most types of batteries market and comparative technology assessment for them. Emphasis given on lead acid batteries, the operating characteristics of them, advantages and disadvantages. In the category of lead acid batteries were and Valve Regulated Lead Acid (VRLA) batteries and especially Absorbed Glass Mat batteries (AGM) where the electrolyte is absorbed by glass-mat, which is the main subject of this diploma thesis.

Indicate the main material for making AGM batteries as well as detailed steps for making this production and possible variations, depending on the desired result. This analyzes the characteristics and stages of construction of grids, paste, electrolyte, plates, separator, charging and discharging. Identify the physical properties of these batteries, protective measures should be taken during transport or storage, and environmental factors.

Identify future trends in the batteries, use batteries of the army, recent research on the development of battery technology and the entire bibliography.

**Keywords:** battery, cell charge, discharge, storage, electrolyte, grid, paste, capacity, voltage, current, duty cycle, lead acid



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου Νικόλαο Ουζούνογλου για την ευκαιρία της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας που ανταποκρίνεται πλήρως στα ερευνητικά μου ενδιαφέροντα. Επιπλέον, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω τόσο για τη συνεχή και αμέριστη συμπαράστασή του όσο και για τις κατευθυντήριες γραμμές που μου έδωσε κατά τη διαδικασία εκπόνησης της εργασίας.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένειά μου για τη στήριξη και την ενίσχυση που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους φίλους και συμφοιτητές μου για τα υπέροχα ακαδημαϊκά χρόνια που μοιράστηκα μαζί τους.

Μιχαήλ Α. Τσακανίκας

Ιούλιος 2012



# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	15
1.1	Ιστορία της Μπαταρίας	15
1.2	Τα συστατικά Μέρη της Κυψελίδας	17
1.3	Τεχνολογίες Μπαταριών Μολύβδου Οξέος	18
1.4	Χωρητικότητα	20
1.5	Εκφόρτιση και Επιτρεπόμενο Βάθος Εκφόρτισης	21
1.6	Αυτοεκφόρτιση	22
1.7	Φόρτιση	22
1.8	Συντελεστής Φόρτισης και Απόδοσης Ισχύος	23
1.9	Έκλυση Ατμών Δημιουργία Κρυστάλλων και Διάβρωση	24

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

2.	ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	27
2.1	Κατηγοριοποίηση Τεχνολογιών	27
2.2	Αντλησιοταμίευση (PHS)	28
2.3	Σφόνδυλοι	29
2.4	Μπαταρίες Μολύβδου Οξέος	31
2.5	Μπαταρίες Νικελίου Καδμίου	34
2.6	Μπαταρίες Νικελίου Υδριδίου Μετάλλου	35
2.7	Μπαταρίες Νατρίου Θείου	35
2.8	Μπαταρίες Τεχνολογίας Λιθίου	36
2.9	Μπαταρίες Ροής	37
2.9.1	Vanadium Redox Battery (VRB)	38
2.9.2	Μπαταρίες Ψευδαργύρου Βρωμίου	39
2.9.3	Μπαταρίες Πολυθειούχου Βρωμιδίου	40
2.10	Πνευματικές Τεχνολογίες Αποθήκευσης	40
2.10.1	Αποθήκευση Ενέργειας με Συμπύεση Αέρα (CAES)	41
2.10.2	Τεχνολογία Liquid-Piston	41
2.11	Πυκνωτές -Υπερπυκνωτές	42
2.12	Υπεραγώγιμη Μαγνητική Αποθήκευση(SMES)	42
2.13	Κυψέλες Καυσίμου	43
2.14	SOLAR FUEL	44
2.15	Θερμική Αποθήκευση	44
2.16	Συγκριτική Αξιολόγηση των Τεχνολογιών	45
2.17	Σύγκριση των εφαρμογών των κυριότερων αποθηκευτικών μέσων	47

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

3.	ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΩΣ ΚΑΙ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	49
3.1	Γενικά Χαρακτηριστικά Συσσωρευτών	49
3.2	Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Συσσωρευτών Μολύβδου Οξέος	51
3.3	Μοντέλα Προσομοίωσης Λειτουργίας Συσσωρευτών	54
3.4	Διαφορές Κατασκευής Κοινών Μπαταριών με Μπαταρίες Τύπου VRLA	56

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

4.	<b>ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΤΥΠΟΥ AGM</b>	57
4.1	Χαρακτηριστικά Συσσωρευτών AGM	57
4.2	Διάγραμμα Κατασκευής AGM Συσσωρευτών	58
4.3	Κατασκευή των Πλεγμάτων (Grids)	59
4.4	Παρασκευή του Οξειδίου του Μολύβδου (Lead Oxide)	61
4.5	Δημιουργία της Πάστας	61
4.5.1	Προετοιμασία της Πάστας (Paste Preparation)	61
4.5.2	Πάστωση των Πλεγμάτων (Grind Pasting)	61
4.6	Επεξεργασία των Πλακών (Ηλεκτροδίων)	61
4.6.1	Ωρίμανση των Πλακών (Plate Curing)	63
4.7	Διαμόρφωση των Πλακών (Formation of the Plates)	63
4.7.1	Container Formation	64
4.7.2	Tank Formation	66

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

5.	<b>ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΕΣ- ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ- ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ-ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ-ΕΠΙΔΟΣΕΙΣ</b>	69
5.1	Γενικά	69
5.2	Διαχωριστές (Separators)	69
5.3	Παράμετροι που Συντελούν στις ιδιότητες των Διαχωριστήρων	72
5.4	Φυσικές Ιδιότητες AGM Υλικών	74
5.5	Φόρτιση – Εκφόρτιση – Αντιδράσεις	75
5.6	Επιδόσεις	77
5.7	Πρώτες Ύλες Συσσωρευτών AGM	78
5.8	Περιβαλλοντικοί Παράγοντες- Προστασία του Προσωπικού	79
5.9	Λαμβανόμενα Μέτρα για την Αποθήκευση- Μεταφορά	80
5.10	Συρναμολόγηση	82

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

6.	<b>ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ- ΤΑΣΕΙΣ- ΣΤΡΑΤΙΩΤΙΚΗ ΧΡΗΣΗ</b>	85
6.1	Πλεονεκτήματα Μειονεκτήματα των Συσσωρευτών AGM	85
6.2	Μελλοντικές Τάσεις	86
6.3	Ανάπτυξη μιας Πολυλειτουργικής Αποθήκευσης Ηλεκτρικής Ενέργειας	90
	<b>Βιβλιογραφία</b>	93

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

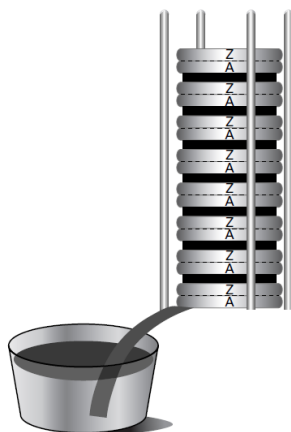
## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Ιστορία της Μπαταρίας

Μπορούμε να σηματοδοτήσουμε την έναρξη της ιστορίας της μπαταρίας στις 20 Μαρτίου 1800. Αυτή είναι η ημερομηνία κατά την οποία ο Alessandro Volta, ένας καθηγητής της φυσικής φιλοσοφίας στο Πανεπιστήμιο της Παβίας στην Ιταλία, έγραψε μια επιστολή προς το Royal Society του Λονδίνου και περιέγραφε τα αποτελέσματα των ερευνών του.

Η Βασιλική Εταιρεία του Λονδίνου (το πλήρες όνομά της οποίας ήταν Βασιλική Εταιρεία του Λονδίνου για τη Προώθηση της Φυσικής Γνώσης) ήταν ένα από τα παλαιότερα και πιο έγκυρα πανεπιστήμια στην Ευρώπη. Ότι είχε δημοσιευθεί σε επιστημονικά περιοδικά της Φιλοσοφικής Εταιρείας της Βασιλικής Εταιρείας, ήταν σίγουρο ότι θα διαβαζόταν ευρέως.

Στην επιστολή του, ο Volta περιγράφει μια συσκευή που αποτελείται από εναλλασσόμενους δίσκους κασσίτερου, ψευδάργυρου ή από χαλκό, ορείχαλκο και ασήμι. Ο ψευδάργυρος και το ασήμι ήταν η προτιμητέες ενσωματώσεις της εφεύρεσης. Ένας δίσκος ψευδαργύρου και ένας δίσκος αργύρου μαζί κατά ζεύγη. Ένα απορροφητικό υλικό, χαρτί ή δέρμα, για παράδειγμα, με ένα βρεγμένο διάλυμα ηλεκτρολυτών, όπως το υδατικό χλωριούχο νάτριο, τοποθετείται ανάμεσα σε κάθε δίσκο ψευδαργύρου με ένα ζευγάρι ασημένιου δίσκου (Σχήμα 1.1).



**Σχήμα 1.1 Η πρώτη μπαταρία από τον Ιταλό Επιστήμονα Alessandro Volta**

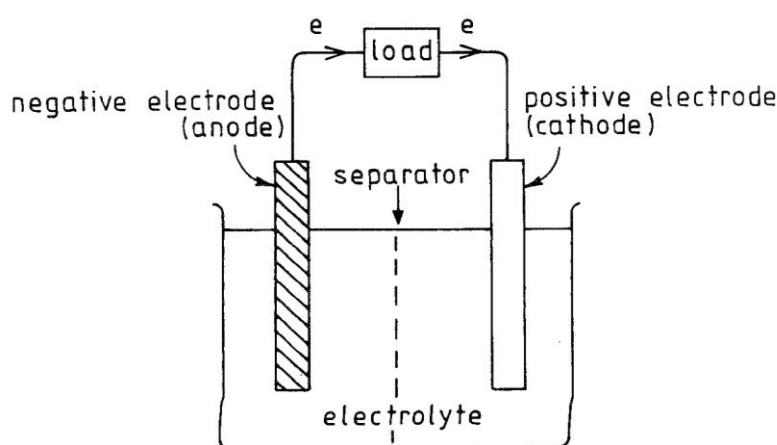
Κάθε στοιχείο ψευδαργύρου-ασημί-ηλεκτρολύτη διαμορφώνει μια μονάδα ηλεκτροχημικού κυττάρου. Όταν στοιβάζονται μαζί το ένα πάνω στο άλλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1, ο Volta δημιούργησε μια μπαταρία που αποτελείται από μεμονωμένες κυψέλες συνδεδεμένες σε σειρά. Είναι σχετικά κοινό για τις νέες εξελίξεις στην βασική και την εφαρμοσμένη επιστήμη για να ακολουθούν την εφεύρεση ενός νέου εργαλείου. Και αυτό συνέβη και με την μπαταρία που αναπτύχθηκε από το Volta.

Βολταϊκής στήλης, όπως ονομαζόταν τότε, για λόγους που μπορεί να φανεί από το Σχήμα 1.1, άνοιξε νέους τομείς της έρευνας σε ηλεκτρικό ρεύμα και ηλεκτροχημεία.

Για πρώτη φορά στην ιστορία, οι επιστήμονες θα μπορούσαν να χρησιμοποιήσουν μια σταθερή πηγή ηλεκτρικού ρεύματος. Χρειάστηκαν ακόμη 70 χρόνια μέχρι ο Γαλλικής προέλευσης ηλεκτρολόγος μηχανικός Ζένοβε κατασκεύασε τη πρώτη πρακτικά ηλεκτρική γεννήτρια, ή δυναμό. Το δυναμό που παράγει συνεχές ρεύμα από τη μετατροπή μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια, δεν ήταν μέχρι τότε (το δέκατο ένατο αιώνα) γνωστό, οπότε και εγκαταστάθηκαν οι πρώτες ηλεκτρικές γραμμές ρεύματος για την παροχή αξιόπιστης ηλεκτρικής ενέργειας. Μετά την εισαγωγή της μπαταρίας του Volta, υπήρξε ένα τεράστιο κύμα επιστημονικού σχεδιασμού γύρω από την εκτέλεση των πειραμάτων που αφορούσαν ηλεκτρικά φαινόμενα που ήταν δύσκολο να πραγματοποιηθούν μόνο με το βάζο Λάιντεν. Πολλές από τις βασικές έννοιες της ηλεκτρικής ενέργειας και της ηλεκτροχημείας ήταν το φυσικό επακόλουθο μετά από την ανακάλυψη της πρώτης μπαταρίας από του Volta.

Η ανάγκη αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας παρουσιάζεται με διάφορους τρόπους, στο πέρασμα του χρόνου και οι αποθηκευτικές διατάξεις βρίσκουν διάφορες εφαρμογές. Προφανείς και πολυχρησιμοποιημένες οι αποθηκευτικές διατάξεις (μπαταρίες) ,στη σημερινή εποχή, στα κινητά τηλέφωνα ή στους φορητούς υπολογιστές. Εκτός από τις συσκευές καθημερινής χρήσης αποθηκευτικές διατάξεις χρειάζονται και σε πλήθος άλλων εφαρμογών, π.χ. αυτοκίνητα γενικής χρήσης, ηλεκτρικά αυτοκίνητα, συστήματα με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, στρατιωτικά οχήματα και οπτικά συστήματα κλπ. Για κάθε εφαρμογή θα πρέπει να επιλεγεί και το μέσο αποθήκευσης με τις κατάλληλες ιδιότητες.

Το ιδανικό μέσο αποθήκευσης θα πρέπει να μπορεί να αποθηκεύει μεγάλη ποσότητα ενέργειας σε μικρό χώρο και να είναι σε θέση να διοχετεύει αυτή την ενέργεια αργά ή ταχύτατα ανάλογα με τις απαιτήσεις και πάντα πλήρως ελεγχόμενα. Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να μπορεί να λειτουργεί με έναν κύκλο φόρτισης – εκφόρτισης, με μεγάλη διάρκεια ζωής και με βαθιά εκφόρτιση χωρίς να καταστρέφεται. Θα πρέπει επίσης να είναι ασφαλές, σχετικά οικονομικό και να μην απαιτεί ιδιαίτερη συντήρηση. Φυσικά δεν υπάρχει αποθηκευτική διάταξη που να συνδυάζει όλους αυτούς τους παράγοντες.

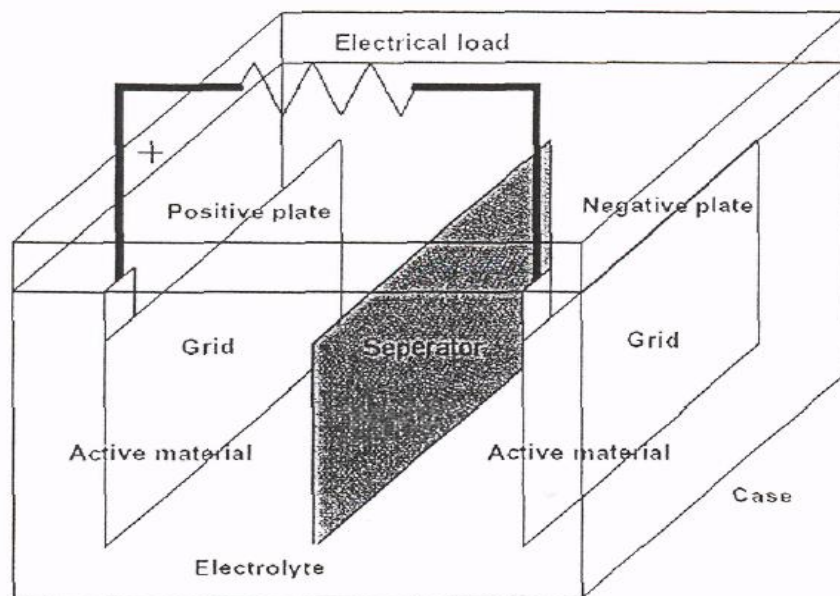


Σχήμα 1.2 Τρόπος λειτουργίας μπαταρίας



## 1.2 Τα συστατικά μέρη της κυψελίδας

Η μπαταρία είναι μία συσκευή η οποία αποθηκεύει χημική ενέργεια και την αποδεσμεύει με μορφή ηλεκτρισμού. Οι ηλεκτρικοί συσσωρευτές έχουν τη δυνατότητα να εκτελούν αυτή την μετατροπή και προς την αντίθετη κατεύθυνση παρέχοντας με άμεσο τρόπο τη δυνατότητα συσσώρευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Δομική μονάδα του συσσωρευτή είναι η **κυψελίδα** (cell). Η κυψελίδα είναι η βασική ηλεκτροχημική μονάδα της μπαταρίας και αποτελείται από μια θετική και μια αρνητική πλάκα οι οποίες είναι βυθισμένες σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη και περικλείονται από ένα δοχείο. Τα συστατικά μέρη της κυψελίδας είναι :



Σχήμα 1.3 Κύρια μέρη συσσωρευτή

-Το **ενεργό υλικό** (Active Material), το οποίο συνιστά την θετική και την αρνητική πλάκα από ένα συνδυασμό υλικών το οποίο είναι υπεύθυνο για την ηλεκτροχημική αντίδραση μέσα στη κυψελίδα. Η ποσότητα του ενεργού υλικού είναι ανάλογη με την χωρητικότητα της μπαταρίας. Σε μια τυπική μπαταρία μολύβδου το ενεργό υλικό είναι ένας συνδυασμός διοξειδίου του μολύβδου ( $PbO_2$ ) στη θετική πλάκα με μεταλλικό πορώδη μόλυβδο ( $Pb$ ) στην αρνητική, που αντιδρούν σε διάλυμα θεικού οξέος ( $H_2SO_4$ ) κατά τη λειτουργία της μπαταρίας.

-Ο **ηλεκτρολύτης** (electrolyte), είναι το αγωγίμο μέσο που επιτρέπει τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω της ιοντικής ανταλλαγής ή της ανταλλαγής ηλεκτρονίων, επάνω στις πλάκες της κυψελίδας. Στις μπαταρίες μολύβδου είναι διάλυμα θεικού οξέος ( $H_2SO_4$ ) σε υγρή μορφή ή σε μορφή gel.

-Το **πλέγμα** (grid), σε μια μπαταρία είναι το πλαίσιο από κράμα μολύβδου το οποίο υποστηρίζει το ενεργό υλικό επάνω στις πλάκες και είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος. Προκειμένου να αυξηθεί η μηχανική αντοχή των πλακών, η οποία επιδρά στις επιδόσεις της μπαταρίας, χρησιμοποιούνται διάφορα κράματα κυρίως αντιμονίου( $Sb$ ) και ασβεστίου( $Ca$ ).

-Οι **πλάκες** ,(plates) αποτελούνται από το πλέγμα και από το ενεργό υλικό. Είναι το βασικό στοιχείο της μπαταρίας και συχνά αναφέρονται ως ηλεκτρόδια. Γενικά

υπάρχει ένα πλήθος αρνητικών και θετικών πλακών μέσα σε μια κυψελίδα. Το πάχος τους και οι σχέσεις των επιφανειών μεταξύ θετικών και αρνητικών πλακών, έχουν σημαντική επίδραση στα χαρακτηριστικά της μπαταρίας.

-Ο **διαχωριστής** (separator), είναι ένα πορώδες απομονωτικό μέσο μεταξύ των πλακών της μπαταρίας που εμποδίζει την αγωγή επαφή μεταξύ του θετικού και του αρνητικού ηλεκτροδίου. Σε πολλές περιπτώσεις ο διαχωριστής εφαρμόζεται σαν φάκελος και περικλείει ολόκληρο το ηλεκτρόδιο, εμποδίζοντας τη δημιουργία βραχυκυκλώματος, λόγω των διαχεόμενων υλικών στο κάτω μέρος των πλακών.

Στις μπαταρίες μολύβδου οξέος διαχωριστήρες είναι ελάσματα πορώδους μόνωσης που τοποθετούνται μεταξύ των ηλεκτροδίων που έχουν αντίθετη πολικότητα για την πρόληψη της επαφής και βραχυκυκλώματος μεταξύ τους. Μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως εμπόδιο για τη μεταφορά του ενεργού υλικού μεταξύ των πλακών, υποστηρίζουν μηχανικά τη θετική ενεργό μάζα (μειώνοντας έτσι τη διάχυση) και την πρόληψη σχηματισμού δένδριτη. Αποτελεσματικοί διαχωριστήρες πρέπει να διαθέτουν υψηλό πορώδες υλικό έτσι ώστε να έχουν χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση, χαμηλή διάμετρο πόρων, ώστε να επιτευχθεί ένας καλός διαχωρισμός και, αντίσταση στην οξειδωση με σταθερή συμπεριφορά σε πολύ όξινες συνθήκες. Παλαιότερα οι μπαταρίες και οι διαχωριστές γινόταν από έλατο ή κέδρο με την αφαίρεση των ρητινωδών ουσιών προκειμένου να γίνουν ανθεκτικοί στα οξέα. Καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν με μικροπορώδη διαχωριστήρες καουτσούκ: φυσικό λατέξ γίνεται εξαιρετικά πορώδη μετά από βουλκανισμό λόγω εξάτμισης του νερού. Ωστόσο, οι σύγχρονες μπαταρίες έχουν σχεδόν όλα τα διαχωριστικά τους κατασκευασμένα από συνθετικά πολυμερή ή γυαλί.

Τα χαρακτηριστικά των πορώδη αυτών ουσιών μπορούν να ελεγχθούν με ακρίβεια ποιες είναι οι ανοχές τους κατά τη διαδικασία κατασκευής τους. Το πιο δημοφιλή πολυμερές πορώδες υλικό περιλαμβάνει πολυβινυλοχλωρίδιο και εμποτισμένο πολυαιθυλένιο. Ειδικά χαρτιά εμποτισμένα με φαινολικές ρητίνες είναι επίσης σε χρήση. Η έρευνα συνεχίζεται για την ανάπτυξη διαχωριστήρων που είναι σε θέση να διατηρήσουν πολύ μεγάλες ποσότητες ηλεκτρολυτών για χρήση σε σφραγισμένες μπαταρίες που μπορούν να λειτουργήσουν με οποιοδήποτε προσανατολισμό. Πολύ αποτελεσματικό λεπτό διαχωριστικό απαιτείται για μπαταρίες υψηλής πυκνότητας ενέργειας. Σκληρό καουτσούκ ή ίνες γυαλιού χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ακολούθων, οι οποίοι είναι διάτρητα φύλλα σε επαφή με τη θετική πλάκα που προστατεύουν το διαχωριστή από το ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον.

-**Πόλοι ή Τερματικοί Πόλοι** (Terminal Poles): Οι πόλοι είναι οι εξωτερικές θετικές ή αρνητικές, ηλεκτρικές συνδέσεις της μπαταρίας. Ένα φορτίο ή ένα σύστημα γενικότερα συνδέεται με τη μπαταρία μέσω των πόλων.

Ο τύπος των δευτερευόντων συσσωρευτών μπορεί να αναφέρεται ως Μολύβδου-Οξειδίου (lead-acid ή απλά Pb), Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd), Αργύρου-Ψευδαργύρου κτλ, ανάλογα με το υλικό κατασκευής των ηλεκτροδίων τους.

### 1.3 Τεχνολογίες μπαταριών οξέος μολύβδου

#### -Υγρού Τύπου (flooded)

Είναι οι πιο κοινές μπαταρίες που κυκλοφορούν στην αγορά. Προσφέρουν πληθώρα μεγεθών και σχεδίων και έχουν σχεδιαστεί για πολλές χρήσεις. Συνήθως δεν είναι σφραγισμένες και ο χρήστης μπορεί να συμπληρώσει ηλεκτρολύτη. Το πλαστικό

περίβλημα που χρησιμοποιείται για τις μπαταρίες αυτές, περιέχει μια ή περισσότερες κυψελίδες. Η καθεμία από αυτές αποτελείται από ένα πλέγμα πλακών από μόλυβδο μαζί με ηλεκτρολύτη βασισμένο στο θειικό οξύ. Από τη στιγμή που το πλέγμα των πλακών στηρίζεται μόνο στα άκρα του πλαστικού περιβλήματος, οι μπαταρίες είναι ευπαθείς σε μηχανικές καταπονήσεις. Επιπρόσθετα επειδή το περίβλημα δεν είναι σφραγισμένο πρέπει να δίνεται προσοχή ώστε το ανθρώπινο δέρμα να μην έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη.

### **- Τύπου Gel**

Χρησιμοποιούν ένα πυκνωτικό μέσο όπως διοξείδιο του πυριτίου για σταθεροποίηση του ηλεκτρολύτη. Είναι σφραγισμένες, λειτουργούν με τη μέθοδο της ανασύστασης των αερίων (δημιουργία νερού από το οξυγόνο και το υδρογόνο που δημιουργείται στα ηλεκτρόδια) και διαθέτουν βαλβίδα ασφαλείας για την απελευθέρωση υπερβολικών αερίων που μπορεί να σχηματιστούν λόγω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα εντός της μπαταρίας. Στην περίπτωση αυτή εάν το περίβλημα της μπαταρίας σπάσει ή ραγίσει, η κυψέλη θα συνεχίσει να λειτουργεί. Επίσης ο πυκνωτικός παράγοντας που χρησιμοποιείται προστατεύει από το σχηματισμό ιζηματικών στρωμάτων, καθώς δεν επιτρέπει κίνηση του ηλεκτρολύτη. Επειδή οι μπαταρίες αυτές είναι κλειστού τύπου (σφραγισμένες) και δεν επιτρέπουν την συμπλήρωση ηλεκτρολύτη η διαδικασία της φόρτισης τους είναι πολύ σημαντική διεργασία για να μην καταστραφούν.

### **-Τύπου AGM**

Οι AGM μπαταρίες που είναι και το κύριο αντικείμενο της διπλωματικής, είναι μια από τις κύριες κατηγορίες των μπαταριών VRLA. Οι AGM μπαταρίες αναπτύχθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1980 στο Βόρεια Καλιφόρνια. Σε αυτά τα συγκεκριμένα είδη μπαταριών ο ηλεκτρολύτη συγκρατείται από διαχωριστικά στρώμα γυαλιού.

Είναι η τελευταία λέξη της τεχνολογίας μπαταριών οξέος μολύβδου. Λειτουργούν και αυτές με τη μέθοδο ανασύστασης των αερίων. Αντί να χρησιμοποιηθεί gel χρησιμοποιείται μια πλάκα υαλονήματος η οποία εμποτίζεται με ηλεκτρολύτη και τον κρατά στη θέση του. Η φυσική συνάφεια μεταξύ του διαχωριστή, των πλακών και του περιβλήματος κάνουν τις μπαταρίες αυτού του τύπου ανθεκτικές στις διαρροές και επιπλέον ανθεκτικότερες στις δονήσεις και στα χτυπήματα.

Παρέχουν αξιοπιστία στο ξεκίνημα ενώ αντιμετωπίζουν παράλληλα τις ακραίες ενεργειακές ανάγκες των σύγχρονων οχημάτων. Χάρη στην προηγμένη τεχνολογία τους, είναι η μικρότερες, ελαφρύτερες και από κάθε άποψη αποδοτικότερες με εξαιρετική ισχύ. Έχοντας επιδείξει τριπλάσια κυκλική αντοχή από μια μπαταρία συμβατικής τεχνολογίας, και με την ικανότητα να παρέχει αξεπέραστη ενέργεια ακόμη και στις πλέον απαιτητικές συνθήκες, οι μπαταρίες AGM ξεπερνούν σε επιδόσεις όλες τις άλλες, προσφέροντας σημαντικά μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Ένα ειδικό στρώμα από μικροσκοπικές υαλοίνες βρίσκεται ανάμεσα στις πλάκες μολύβδου της μπαταρίας, απορροφώντας όλο το οξύ της.

Παράλληλα, η ικανότητα απορρόφησης του στρώματος υαλοϊνών είναι τέτοια, ώστε παρότι το οξύ απορροφάται πλήρως από το στρώμα, αυτό δεν φτάνει στο όριο κορεσμού του. Στο σφραγισμένο σύστημα τοποθετείται βαλβίδα ελέγχου της πίεσης – η οποία αναφέρεται κοινώς ως VRLA (Valve Regulated Lead Acid – μολύβδου οξέος με ρυθμιζόμενες βαλβίδες) – με σκοπό την ασφαλή έξοδο των αερίων.

Η μπαταρία παραμένει απόλυτα στεγανή από εκχειλίσεις και διαρροές. Σε συνθήκες πάγου, η διαστολή του υγρού δεν μπορεί να προκαλέσει καμία ζημιά. Καθώς οι πλάκες είναι τοποθετημένες μέσα σε στρώματα από μικροσκοπικές υαλοΐνες, δεν μετακινούνται ουσιαστικά καθόλου.

Η μπαταρία δεν παθαίνει καμία ζημιά από δονήσεις ή κρούσεις. Οι μπαταρίες AGM μπορούν έτσι να χρησιμοποιηθούν σε οποιαδήποτε θέση, ακόμη και οριζόντια. Και καθώς όλος ο ηλεκτρολύτης περιορίζεται μέσω του οξέος μέσα στο στρώμα, δεν υπάρχει καμία ανάγκη συντήρησης της μπαταρίας (π.χ. πλήρωση της μπαταρίας με νερό ή έλεγχος του ηλεκτρολύτη)

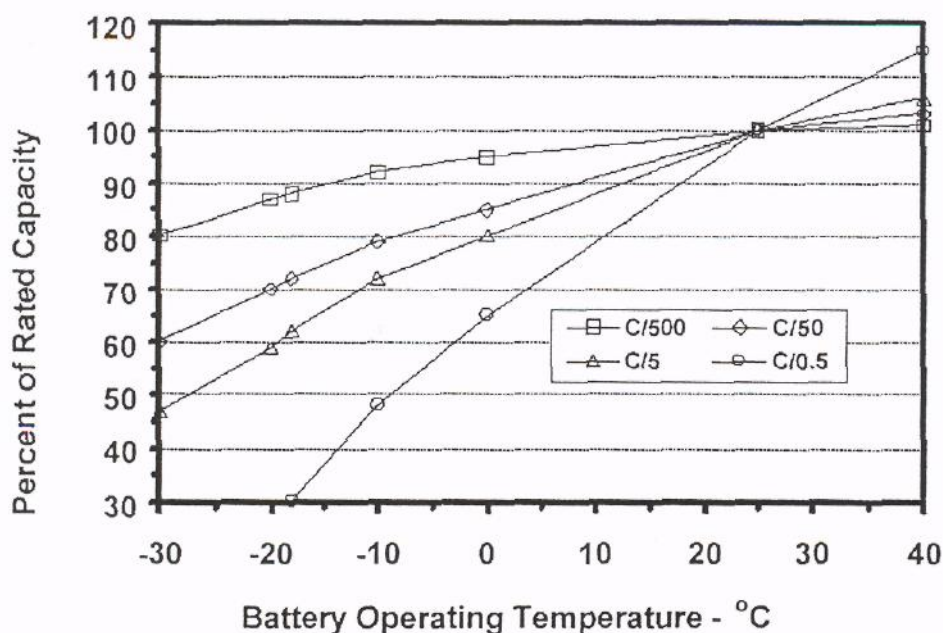
Χάρη στον πολύ εξελιγμένο σχεδιασμό τους, οι μπαταρίες AGM έχουν εξαιρετικά χαμηλή εσωτερική αντίσταση – κάτι που προκαλεί ταχύτερη αντίδραση ανάμεσα στο οξύ και το υλικό της πλάκας. Έτσι ανταποκρίνονται σε αυτές ακριβώς τις απαιτητικές καταστάσεις, όπως η φόρτιση σε συνθήκες ακραίου ψύχους, όπου μπορεί να προκύψει μεγαλύτερη απαίτηση σε ενέργεια.

#### 1.4 Χωρητικότητα

Η ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα συσσωρευτή ή που μπορεί να αποδοθεί από αυτόν, είναι η χωρητικότητα C του συσσωρευτή. Η χωρητικότητα συνήθως καθορίζεται για ένα συγκεκριμένο ρυθμό εκφόρτισης ή περίοδο εκφόρτισης. Εξαρτάται από αρκετούς σχεδιαστικούς παράγοντες, στους οποίους συμπεριλαμβάνονται η ειδική πυκνότητα του ηλεκτρολύτη, η ποσότητα του ενεργού υλικού, ο αριθμός, ο σχεδιασμός και οι φυσικές διαστάσεις των πλακών (ηλεκτροδίων). Λειτουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη χωρητικότητα είναι ο ρυθμός εκφόρτισης, το βάθος της εκφόρτισης (ποσοστό της συνολικής χωρητικότητας που αποδόθηκε από τη μπαταρία), η τάση της μπαταρίας στο τέλος της εκφόρτισης (τάση αποκοπής), η θερμοκρασία, η ηλικία της μπαταρίας και το ιστορικό της χρήσης της (κακή χρήση κτλ). Η συνήθης μονάδα έκφρασης της χωρητικότητας του συσσωρευτή είναι το Amper-hour (Ah) και ο ρυθμός εκφόρτισης εκφράζεται ως το κλάσμα της χωρητικότητας C προς τη διάρκεια της περιόδου εκφόρτισης σε ώρες (π.χ. εκφόρτιση σε 120 ώρες ισοδυναμεί με ρυθμό εκφόρτισης C/120). Φυσικά, η μονάδα του ρυθμού εκφόρτισης είναι το Amper. Έτσι, μία μπαταρία με χωρητικότητα C—375 Ah με ρυθμό εκφόρτισης C/120, δηλαδή μπορεί να αποδώσει 375A για χρονικό διάστημα 120 ωρών (η χωρητικότητα για ρεύμα εκφόρτισης 375A μπορεί να αναφέρεται και ως  $K_{375}$ ). Μερικές φορές η χωρητικότητα σε αποθηκευμένη ενέργεια του συσσωρευτή, εκφράζεται και σε Kilowatt-hour (KWh) και υπολογίζεται προσεγγιστικά πολλαπλασιάζοντας τη χωρητικότητα σε Ah με την ονομαστική τάση του συσσωρευτή και διαιρώντας με 1000. Για παράδειγμα, συσσωρευτής 12V, 100Ah, έχει χωρητικότητα σε αποθηκευμένη ενέργεια  $12 \cdot 100 / 1000 = 1.2 \text{ KWh}$ .

Ο υπολογισμός της απαιτούμενης χωρητικότητας, είναι ένας καθοριστικός παράγοντας στην επιλογή του αριθμού των κυψελίδων και του τύπου του συσσωρευτή. Δεδομένου του μέγιστου ρεύματος που μπορεί ένα φορτίο να καταναλώσει και του χρονικού διαστήματος που το φορτίο μπορεί να εξαρτάται αποκλειστικά από τον συσσωρευτή (δηλαδή την αυτονομία του), η χωρητικότητα που απαιτείται πρέπει να είναι ορισμένη για ρυθμό εκφόρτισης τουλάχιστον ίσο με το μέγιστο ρεύμα κατανάλωσης ή για χρόνο εκφόρτισης τουλάχιστον ίσο με τον χρόνο που το φορτίο θα καταναλώνει αποκλειστικά από τον συσσωρευτή. Σημαντικός παράγοντας επιλογής της χωρητικότητας είναι η θερμοκρασία λειτουργίας του συσσωρευτή καθώς οι επιδράσεις της μπορεί να είναι σημαντικές.

Ειδικότερα για συσσωρευτές μολύβδου, η θερμοκρασία λειτουργίας μεταβάλλει έντονα τη χωρητικότητα τους. Η αύξηση της θερμοκρασίας, έχει αποτέλεσμα την αύξηση της χωρητικότητας, ενώ για λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται. Όταν η θερμοκρασία λειτουργίας πέσει σημαντικά, η ιδέα της προσέγγισης της αρχικής χωρητικότητας μέσω εσκεμμένης υπερφόρτισης πρέπει να εγκαταλειφθεί, αφού υπάρχει κίνδυνος εξαέρωσης. Η ποσοστιαία μεταβολή της χωρητικότητας ορισμένης για χρόνους εκφόρτισης 500, 50, 5 και 0.5 ώρες σε σχέση με την θερμοκρασία λειτουργίας για συσσωρευτές μολύβδου φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα (σχήμα 1.4).



**Σχήμα 1.4** Επί τις εκατό ποσοστιαία μεταβολή της χωρητικότητας για συσσωρευτές μολύβδου.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες πρέπει να λαμβάνονται μέτρα για τη φόρτιση ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα εξαέρωσης του ηλεκτρολύτη και για την εκφόρτιση, που πρέπει να είναι περιορισμένη.

Άλλο μέτρο της χωρητικότητας του συσσωρευτή είναι η κατάσταση φόρτισης (state of charge ή SOC), που ορίζεται σαν το ποσό της αποθηκευμένης ενέργειας και εκφράζεται ως το ποσοστό της ενέργειας ενός πλήρως φορτισμένου συσσωρευτή. Έτσι, ένας συσσωρευτής του οποίου τα  $\frac{3}{4}$  της ενέργειας του έχουν αφαιρεθεί, δηλαδή έχει εκφορτιστεί κατά 75%, λέγεται ότι βρίσκεται στο 25% SOC. Μία μέθοδος μέσω της οποίας μπορεί να εκτιμηθεί το SOC του συσσωρευτή είναι η μέτρηση του ειδικού βάρους του ηλεκτρολύτη. Αυτή ορίζεται ως το κλάσμα της πυκνότητας του διαλύματος του ηλεκτρολύτη προς την πυκνότητα του καθαρού νερού. Σε έναν πλήρως φορτισμένο συσσωρευτή μολύβδου, η περιεκτικότητα σε θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ) είναι 36% κατά βάρος ή 25% κατ' όγκο και το ειδικό βάρος του διαλύματος είναι περίπου 1.25 στους 27°C. Καθώς ο συσσωρευτής εκφορτίζεται το ειδικό βάρος του διαλύματος του μειώνεται και επανέρχεται όταν επαναφορτίζεται.

### 1.5 Εκφόρτιση και επιτρεπόμενος βάθος εκφόρτισης.

Το επιτρεπόμενο βάθος εκφόρτισης (depth of discharge ή DOD) είναι το μέγιστο ποσοστό της χωρητικότητας το οποίο μπορεί να αποδοθεί από τη

μπαταρία. Συνήθως καταδεικνύεται από την τάση αποκοπής ή τάση βάθους εκφορτίσης και από τον ρυθμό εκφορτίσης. Στα περισσότερα συστήματα, προβλέπεται μία τάση αποκοπής του φορτίου από τη συσκευή φόρτισης συσσωρευτών και έτσι καθορίζεται το επιτρεπόμενο βάθος εκφορτίσης για δεδομένο ρυθμό εκφορτίσης. Οι τιμές του επιτρεπόμενου DOD μπορούν να είναι από 80% έως και 15% της χωρητικότητας ανάλογα με τον τύπο της μπαταρίας.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, κατά την εκφόρτιση της μπαταρίας μειώνεται η πυκνότητα του διαλύματος του ηλεκτρολύτη, δηλαδή μειώνεται το ειδικό του βάρος. Το φαινόμενο της μείωσης του ειδικού βάρους του ηλεκτρολύτη πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη για λειτουργία του συσσωρευτή σε θερμοκρασίες που πλησιάζουν τη θερμοκρασία στερεοποίησης του νερού (0°C). Σε έναν πλήρως φορτισμένο συσσωρευτή μολύβδου, η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στο διάλυμα είναι περίπου 35% κατά βάρος και το σημείο στερεοποίησης του διαλύματος είναι πολύ χαμηλό (περίπου -60°C). Καθώς ο συσσωρευτής εκφορτίζεται, το διάλυμα του ηλεκτρολύτη αραιώνεται και το σημείο στερεοποίησης του διαλύματος πλησιάζει το σημείο στερεοποίησης του νερού (0°C). Υπάρχει λοιπόν το ενδεχόμενο της στερεοποίησης του με αποτέλεσμα τη διαστολή και την πιθανή διάρρηξη των τοιχωμάτων του δοχείου της κυψελίδας. Για να αποφευχθεί αυτή η εξέλιξη, το επιτρεπόμενο βάθος εκφόρτισης πρέπει να μειώνεται θέτοντας την τάση αποκοπής του φορτίου στην συσκευή ρυθμιστή φόρτισης σε κατάλληλο σημείο. Το αποτέλεσμα θα είναι ο συσσωρευτής να μην εκφορτίζεται πλήρως και η θερμοκρασία στερεοποίησης να διατηρείται χαμηλά. Το κόστος θα είναι η μείωση της αυτονομίας του συστήματος μπαταρίας-συσσωρευτή.

Για να διατηρείται η αυτονομία, η χωρητικότητα του συσσωρευτή πρέπει να επιλέγεται λαμβάνοντας υπόψη, τόσο τη μείωση της σε χαμηλές θερμοκρασίες όσο και το DOD στις θερμοκρασίες αυτές. Η τάση του βάθους εκφόρτισης σχετίζεται με τον ρυθμό εκφόρτισης για τον οποίο είναι καθορισμένη η χωρητικότητα.

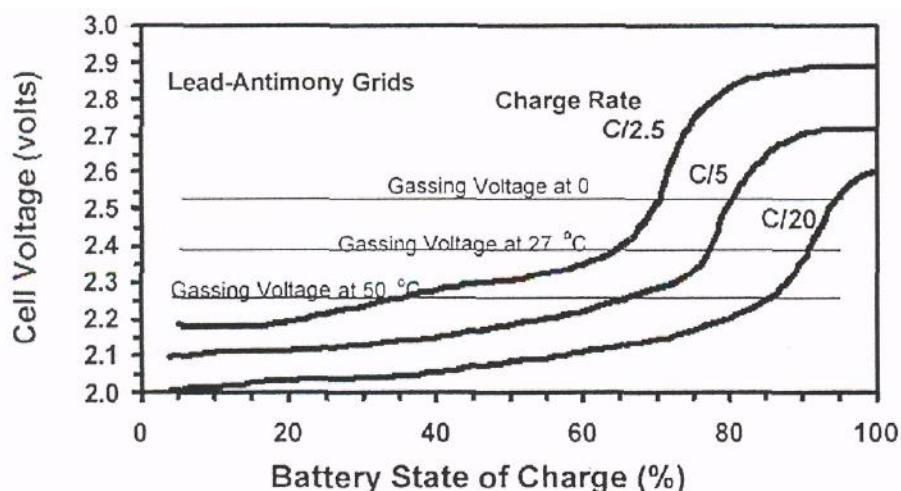
## **1.6 Αυτοεκφόρτιση**

Η αυτοεκφόρτιση είναι η διαδικασία κατά την οποία ο συσσωρευτής υφίσταται μείωση του SOC (state of charge), χωρίς να είναι συνδεδεμένος με κάποια κατανάλωση. Τα αίτια είναι οι εσωτερικοί χημικοί μηχανισμοί ή άλλες απώλειες της μπαταρίας και σημαντικοί παράγοντες στη διαδικασία της αυτοεκφόρτισης είναι τα ενεργά υλικά και τα στοιχεία του κράματος του πλέγματος που επιλέχθηκαν κατά τον σχεδιασμό του συσσωρευτή. Τυπικό μέγεθος αυτοεκφόρτισης είναι η απώλεια του 0.7% του SOC ανά ημέρα και για τον λόγο αυτό, οι συσσωρευτές πρέπει να βρίσκονται σε συνθήκες συντηρητικής φόρτισης ακόμα και αν δεν υπάρχει κατανάλωση.

## **1.7 Φόρτιση**

Η φόρτιση του συσσωρευτή είναι η διαδικασία αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας με παροχή ηλεκτρικού ρεύματος προς τον συσσωρευτή. Οι μέθοδοι φόρτισης που εφαρμόζονται από τους ρυθμιστές φόρτισης στα διάφορα συστήματα διαφέρουν γενικά από αυτές που εφαρμόζουν οι κατασκευαστές για να καθορίσουν τις επιδόσεις της μπαταρίας.

Οι προδιαγραφές δεν περιορίζουν κατά κανόνα το ρεύμα φόρτισης του συσσωρευτή εφόσον δεν γίνει υπέρβαση της τάσης εκλύσεως αερίων. Ωστόσο, η τάση εκλύσεως αερίων γίνεται μικρότερη καθώς το ρεύμα φόρτισης γίνεται μεγαλύτερο. Γενικά η έκλυση αερίων είναι αναπόφευκτη αφού συμβαίνει τόσο κατά τη διάρκεια της φόρτισης όσο και μετά την υπέρβαση της τάσης εκλύσεως αερίων. Για σωστή φόρτιση του συσσωρευτή ένα σωστό σημείο ισορροπίας πρέπει να αναζητείται μεταξύ της μέγιστης δυνατής φόρτισης και της τάσης εκλύσεως αερίων, αφού και οι δύο είναι παράγοντες που σχετίζονται με τη διάρκεια ζωής του συσσωρευτή. Άλλος παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για το επιδιωκόμενο SOC είναι η - θερμοκρασία λειτουργίας του συσσωρευτή. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται η χωρητικότητα του συσσωρευτή, μειώνεται όμως η τάση εκλύσεως αερίων. Έτσι, το μέγιστο SOC που μπορεί να επιτευχθεί σε δεδομένη θερμοκρασία, κατά κάποιο τρόπο φράσσεται από την τάση εκλύσεως αερίων. Στο διάγραμμα του σχήματος 1.5 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η σχέση της τάσης ανά κυψελίδα και του SOC που μπορεί να επιτευχθεί με τρεις διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης (C/2.5, C/5, C/20) καθώς και οι τάσεις εκλύσεως αερίων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας για συσσωρευτή μολύβδου-αντιμονίου (Pb-Sb).



**Σχήμα 1.5** Διάγραμμα cell voltage - SOC και επίπεδα τάσης εκλύσεως αερίων για συσσωρευτή Pb-Sb.

Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται προφανής η ανάγκη αντιστάθμισης ως προς τη θερμοκρασία λειτουργίας του συσσωρευτή και της κατάστασης πλήρους φόρτισης. Η μείωση της εκλύσεως αερίων για συσσωρευτές δεσμευμένου ηλεκτρολύτη είναι σημαντική και είναι αυτή που καθορίζει τη διάρκεια ζωής τους.

### 1.8 Συντελεστής φόρτισης και απόδοσης ισχύος.

Τα αμπερώρια (Ah) που είναι απαραίτητα για τη φόρτιση ενός συσσωρευτή και την αύξηση του SOC κατά ένα συγκεκριμένο ποσοστό είναι, κατά κανόνα, περισσότερα από τα Ah που αποδίδει όταν εκφορτιστεί κατά το ίδιο ποσοστό του SOC. Έτσι, ορίζεται ο συντελεστής φόρτισης ως το κλάσμα της εισερχόμενης ποσότητας Ah προς την εξερχόμενη ποσότητα Ah, δηλαδή ισχύει:

$$\text{Συντελεστής φόρτισης} = \frac{\text{εισερχόμενη ποσότητα Ah}}{\text{εξερχόμενη ποσότητα Ah}}$$

Αντίστοιχα, ο λόγος της ισχύος που δίνει ένας πλήρως φορτισμένος συντελεστής προς την ενέργεια που απαιτείται για να φορτιστεί πλήρως ονομάζεται απόδοση ισχύος. Δηλαδή ισχύει:

$$\text{Απόδοση ισχύος} = \frac{\text{εξερχόμενη ενέργεια (KW)}}{\text{εισερχόμενη ενέργεια (KW)}}$$

### 1.9 Έκλυση ατμών, δημιουργία κρυστάλλων και διάβρωση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η υπερβολική φόρτιση και το αυξημένο ρεύμα φόρτισης των συσσωρευτών οδηγεί σε έκλυση αερίων. Το φαινόμενο αφορά στον σχηματισμό αερίου οξυγόνου (O<sub>2</sub>) στις θετικές πλάκες και αερίου υδρογόνου (H<sub>2</sub>) στις αρνητικές. Γενικά, αυτό το εκρηκτικό αέριο μίγμα ελευθερώνεται μέσω των βαλβίδων εξαερισμού και οδηγεί στην απώλεια νερού. Σε συσσωρευτές δεσμευμένου ηλεκτρολύτη, ένας εσωτερικός μηχανισμός επιτρέπει τον επανασηματισμό νερού από το αέριο μίγμα για την αποκατάσταση του διαλύματος του ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, αν η πίεση των ατμών αυξηθεί ιδιαίτερα, αυτοί απελευθερώνονται στον αέρα μέσω των βαλβίδων ασφαλείας, χωρίς να υπάρχει δυνατότητα αναπλήρωσης του χαμένου νερού. Για οχήματα ή συστήματα που χρησιμοποιούν τέτοιους συσσωρευτές, είναι ανάγκη να γίνεται προσεκτική ρύθμιση στην επιλογή της τάσης πλήρους φόρτισης και στον ρυθμό φόρτισης των συσσωρευτών για να διατηρηθεί η διάρκεια ζωής τους.

Σε κάποιους συσσωρευτές συχνά επιδιώκεται η έκλυση ατμών. Πρόκειται για τους συσσωρευτές υγρού καταλύτη με ανοικτή βαλβίδα εξαερισμού και η αιτία έχει σχέση με τη δημιουργία βαρέως θειικού οξέως, το οποίο σχηματίζεται στις πλάκες και επικάθεται στο πάτο του δοχείου. Με την πάροδο του χρόνου ο ηλεκτρολύτης επικάθεται και δημιουργείται μεγαλύτερη συγκέντρωση στο κάτω μέρος των κυψελίδων, με αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη λειτουργία και τη σταδιακή διάβρωση του πλέγματος που οδηγεί στη συντόμωση της ζωής του συσσωρευτή. Η δημιουργία ατμών, σε τέτοιους συσσωρευτές, έχει αποτέλεσμα την ανάδευση του διαλύματος και αποτελεί μία μέθοδο συντήρησης. Κατά κανόνα, η έκλυση ατμών πρέπει να περιορίζεται ιδιαίτερα αν οι συσσωρευτές βρίσκονται κοντά σε χώρους εργασίας.

Αν ο συσσωρευτή βρεθεί για παρατεταμένο χρονικό διάστημα σε κατάσταση μερικής φόρτισης, κρύσταλλοι θειικού μολύβδου αναπτύσσονται επάνω στην επιφάνεια των θετικών πλακών. Οι κρύσταλλοι με την πάροδο του χρόνου αυξάνονται, μειώνοντας την ποσότητα του ενεργού υλικού που συμμετέχει στην αντίδραση και την ενεργή επιφάνεια των πλακών με αποτέλεσμα τη μείωση της χωρητικότητας του συσσωρευτή. Αν οι κρύσταλλοι γίνουν πολύ μεγάλοι μπορούν να προκαλέσουν μη αναστρέψιμες μηχανικές βλάβες στο πλέγμα των πλακών. Αυτό είναι ένα συνηθισμένο πρόβλημα όπου οι συσσωρευτές, λόγω καιρικών συγκυριών, μπορούν να βρεθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα σε κατάσταση μερικής φόρτισης και για τον λόγο αυτό απαιτείται εφαρμογή ρεύματος εξισορρόπησης για συντήρηση. Γενικότερα, το πλέγμα μπορεί να υποστεί



διάβρωση για πολλούς λόγους όπως η οξείδωση και συχνά η αντοχή του είναι αυτή που υποδεικνύει την διάρκεια ζωής του συσσωρευτή.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

#### 2.1 Κατηγοριοποίηση Τεχνολογιών

Οι διάφορες τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση δύο κριτήρια: τη λειτουργία και τη μορφή αποθήκευσης. Με βάση το πρώτο κριτήριο, οι τεχνολογίες διακρίνονται σε αυτές που αποσκοπούν πρωταρχικά στην ποιότητα και την αξιοπιστία της παρεχόμενης ισχύος και χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ονομαστικής ισχύος αλλά από σχετικά μικρό ενεργειακό περιεχόμενο, και σε αυτές που σχεδιάζονται για εφαρμογές διαχείρισης ενέργειας. Όπως φαίνεται από τον Πιν. 2-1, οι τεχνολογίες PHS, CAES, TES, solar fuel, οι μπαταρίες μεγάλης κλίμακας, οι μπαταρίες ροής και οι κυψέλες καυσίμου κατατάσσονται στην κατηγορία διαχείρισης ενέργειας, ενώ οι πυκνωτές/υπερπυκνωτές, η τεχνολογία SMES, οι σφόνδυλοι και οι μπαταρίες μικρής κλίμακας εντάσσονται στην κατηγορία ποιότητας ισχύος και αξιοπιστίας.

**Πιν. 2-1 Κατηγοριοποίηση τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας με κριτήριο τη λειτουργία.**

Ποιότητα ισχύος και αξιοπιστία Power quality and reliability	Διαχείριση Ενέργειας Energy Management
Πυκνωτής (Capacitor) Υπερπυκνωτής (Supercapacitor) Υπεραγώγιμη μαγνητική αποθήκευση (SMES) Σφόνδυλος (Flywheel) Μπαταρία (Battery)	Αντλησιοταμίευση (PHS) Αποθήκευση με συμπίεση αέρα (CAES) Κυψέλη καυσίμου (Fuel Cell) Θερμική αποθήκευση (TES) Solar Fuel Μπαταρία μεγάλης κλίμακας (Large-scale battery)

Με βάση τη μορφή με την οποία αποθηκεύεται η ηλεκτρική ενέργεια οι τεχνολογίες Αποθήκευσης διακρίνονται σε:

1. Ηλεκτρική αποθήκευση: Ηλεκτροστατική αποθήκευση με τη χρήση πυκνωτών και υπερπυκνωτών, καθώς και μαγνητική αποθήκευση με τη χρήση τεχνολογίας SMES.

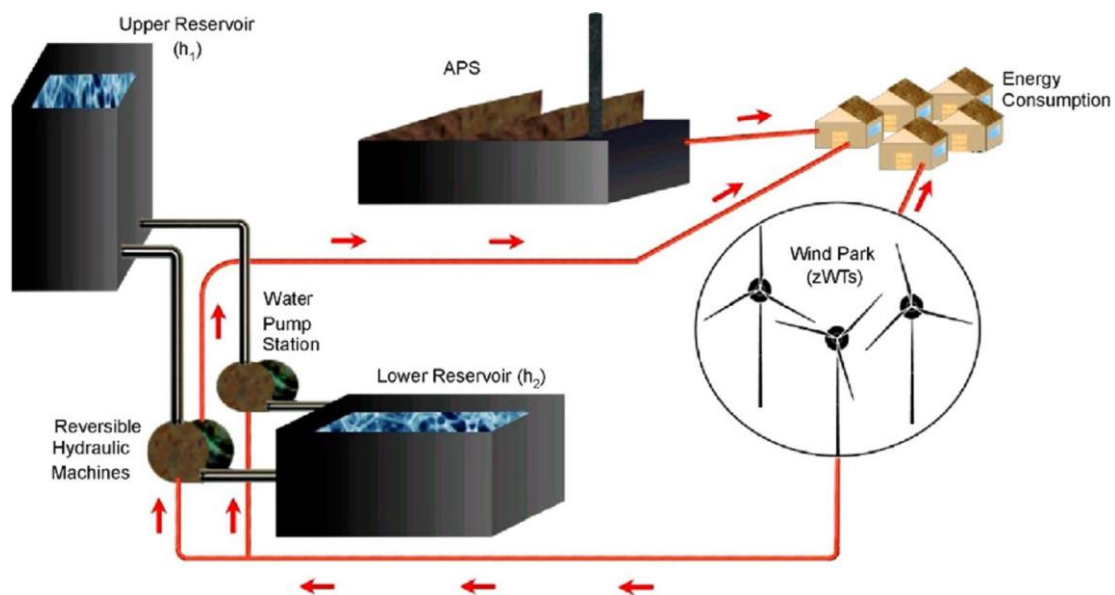
2. Μηχανική αποθήκευση: Σε μορφή κινητικής ενέργειας (σφόνδυλοι) ή σε μορφή Δυναμικής ενέργειας (PHS και CAES).

3. Χημική αποθήκευση: Με τη μορφή ηλεκτροχημικής ενέργειας (συμβατικές μπαταρίες, μπαταρίες ροής) ή με τη μορφή χημικής ενέργειας (κυψέλες καυσίμου, μπαταρίες μετάλλου αέρα) ή με τη μορφή θερμοχημικής ενέργειας (τεχνολογία solar fuel).

4. Θερμική αποθήκευση: Αποθήκευση ενέργειας σε συστήματα χαμηλής ή υψηλής θερμοκρασίας.

## 2.2 Αντλησιοταμίευση (PHS)

Η αποθήκευση με άντληση υδάτων αποτελεί την παλιότερη από τις τεχνολογίες αποθήκευσης κεντρικού σταθμού, ξεκίνησε να εφαρμόζεται το 1929 και ουσιαστικά μέχρι το 1970 ήταν η μόνη εμπορικά διαθέσιμη επιλογή για εφαρμογές ηλεκτροπαραγωγής. Το 2004 η εγκατεστημένη ισχύς συστημάτων αντλησιοταμίευσης εκτιμήθηκε στα 82.800 MW . Σήμερα η αντλησιοταμίευση αποτελεί την πιο ελκυστική μέθοδο αποθήκευσης μεγάλης κλίμακας (100MW – 5000 MW) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με αιολικά πάρκα τόσο ως διεσπαρμένη παραγωγή, όσο και σε αυτόνομα συστήματα. Η πιο γενική συγκρότηση ενός συστήματος αντλησιοταμίευσης (Σχ. 2.1) (rumped hydro storage system) περιλαμβάνει δύο ταμιευτήρες νερού που έχουν υψομετρική διαφορά της τάξης των εκατοντάδων μέτρων, έναν αριθμό υδροστροβίλων με τις αντίστοιχες ηλεκτρικές γεννήτριες, έναν αριθμό αντλιών με τους αντίστοιχους ηλεκτρικούς κινητήρες, καθώς και ένα σύστημα ελέγχου . Η επικοινωνία μεταξύ του άνω και του κάτω ταμιευτήρα μπορεί να γίνει με έναν ή με δύο αγωγούς πτώσεως.



**Σχ. 2.1 Σχηματικό διάγραμμα συστήματος αντλησιοταμίευσης με αιολικό πάρκο που σε συνδυασμό με θερμικό σταθμό τροφοδοτεί ένα αυτόνομο σύστημα.**

Η αρχή λειτουργίας του συστήματος έχει ως εξής: η περίσσεια ενέργειας που εμφανίζεται κατά τις ώρες χαμηλού φορτίου και υψηλής παραγωγής ΑΠΕ αξιοποιείται για την άντληση νερού στον άνω ταμιευτήρα και άρα αποθηκεύεται με τη μορφή δυναμικής ενέργειας. Ανάλογα, κατά τις περιόδους αιχμής ελευθερώνεται νερό από τον άνω ταμιευτήρα το οποίο περιστρέφει τους υδροστροβίλους παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια και τελικά καταλήγει στον κάτω ταμιευτήρα. Με αυτόν τον τρόπο το σύστημα μπορεί να καλύψει την έλλειψη ισχύος χρησιμοποιώντας το κατάλληλο ποσό ενέργειας που έχει προηγουμένως αποθηκευτεί. Με μεγαλύτερες υψομετρικές διαφορές μεταξύ των δύο ταμιευτήρων λιγότερος όγκος νερού παρέχει την ίδια χωρητικότητα και συνεπώς αγωγοί πτώσεως

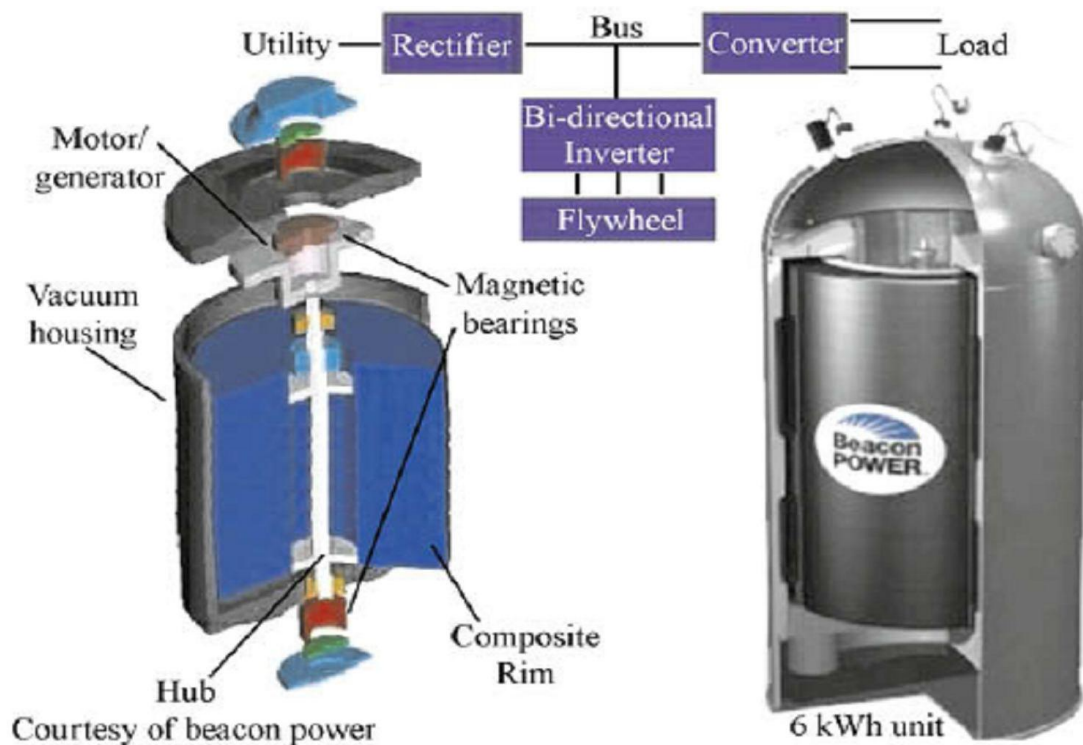
μικρότερης διαμέτρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή του ίδιου ποσού ισχύος. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο διπλός αγωγός πτώσης υπερτερεί έναντι του μονού γιατί παρέχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης παραγωγής ενέργειας από τους υδροστροβίλους και κατανάλωσης ενέργειας από τις αντλίες. Η κατάσταση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη συνεχή κυκλοφορία του νερού στο σύστημα και πλεονεκτεί ιδιαίτερα όταν συμπίπτει υψηλό φορτίο με μεγάλη παραγωγή ΑΠΕ.

### 2.3 Σφόνδυλοι

Τα συστήματα αποθήκευσης με σφόνδυλο (flywheel) (Σχ. 2.2) αποθηκεύουν ενέργεια υπό μορφή κινητικής ενέργειας σε μία περιστρεφόμενη μάζα. Τέτοια συστήματα χρησιμοποιούνται σε μία πληθώρα εφαρμογών όπως τα υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα, τα συστήματα UPS σε βιομηχανίες και τα υβριδικά συστήματα ενέργειας. Ο σφόνδυλος τοποθετείται στο εσωτερικό ενός θαλάμου υπό κενό, αιωρούμενος με τη βοήθεια μαγνητικών τριβών, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι μηχανικές απώλειες λόγω τριβών. Η κινητική ενέργεια μπορεί να αποθηκεύεται ή να αποσπάται από το σφόνδυλο μέσω μίας ηλεκτρικής μηχανής μεταβλητών στροφών τεχνολογίας μόνιμων μαγνητών, η οποία μπορεί να λειτουργήσει είτε ως κινητήρας είτε ως γεννήτρια αντίστοιχα. Σε λειτουργία γεννήτριας, η αποθηκευμένη ενέργεια στο σφόνδυλο ασκεί ροπή στο δρομέα της μηχανής, η οποία μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Το σύστημα αποθήκευσης εκτός από το σφόνδυλο περιλαμβάνει και ηλεκτρονικά ισχύος για τον έλεγχο της εισερχόμενης και εξερχόμενης ισχύος, της ταχύτητας περιστροφής και της συχνότητας. Η αποθηκευμένη κινητική ενέργεια στο σφόνδυλο ( $E_k$ ) είναι ανάλογη της ροπής αδράνειας του (άρα και της μάζας του) και ανάλογη του τετραγώνου της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής με βάση τη σχέση:

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (2.1)$$

Το υλικό κατασκευής του σφονδύλου μπορεί να είναι ασάλι, ανθρακονήματα (carbon fiber), τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου (fused silica) και άλλα συνθετικά υλικά. Ο καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει την ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας του σφονδύλου είναι η ταχύτητα περιστροφής. Για να επιτευχθεί μεγαλύτερη χωρητικότητα με δεδομένη διάμετρο και πλάτος σφονδύλου, απαιτούνται ανθεκτικότερα και ελαφρύτερα υλικά, ικανά να αντέχουν τα αδρανειακά φορτία που υφίστανται σε μεγάλες ταχύτητες περιστροφής. Η ειδική ενέργεια σε Wh/kg για σφόνδυλο από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου είναι πάνω από είκοσι φορές μεγαλύτερη από την ειδική ενέργεια ενός σφονδύλου από ασάλι και περίπου σαράντα φορές μεγαλύτερη από αυτήν μίας μπαταρίας μολύβδου οξέως.



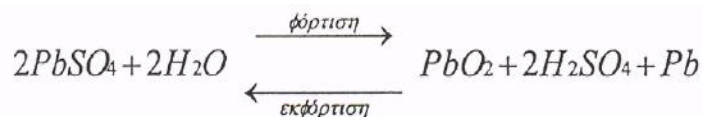
**Σχ. 2.2 Οι βασικές συνιστώσες ενός συστήματος αποθήκευσης με σφόνδυλο.**

Σε αντίθεση με τις μπαταρίες, η χωρητικότητα του σφονδύλου δεν υποβαθμίζεται, η διάρκεια ζωής του είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το βάθος φόρτισης και εκφόρτισης και μπορεί να λειτουργεί εξίσου καλά τόσο σε κατάσταση χαμηλής όσο και βαθιάς εκφόρτισης. Ακόμα, η κατάσταση φόρτισης (State of Charge - SOC) μετράται εύκολα καθώς εξαρτάται από την περιστροφική ταχύτητα. Η διάρκεια ζωής τους είναι είκοσι έτη ή μερικές δεκάδες χιλιάδες κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης, ενώ ο χρόνος που απαιτείται για την επαναφόρτισή τους είναι μικρός. Ακόμα, οι σφόνδυλοι δεν επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, δεν απαιτείται περιοδική συντήρησή τους και κατασκευάζονται από υλικά φιλικά προς το περιβάλλον. Χαρακτηρίζονται από υψηλή συνολική απόδοση (85%) και οι απώλειες ενέργειας κατά τη διάρκεια της standby λειτουργίας είναι μικρότερες από το 2% της ονομαστικής ισχύος. Σε γενικές γραμμές οι σφόνδυλοι έχουν ικανότητα αποθήκευσης μικρών ποσοτήτων ενέργειας, αλλά μπορούν να την αποδώσουν σε μεγάλες τιμές ισχύος με καλή ποιότητα και αξιοπιστία. Σήμερα είναι διαθέσιμοι σφόνδυλοι με ικανότητα αποθήκευσης περίπου 140 kWh και ικανότητα απόδοσης ισχύος από kW έως GW, δουλεύοντας σε ταχύτητα περιστροφής περίπου 50.000 ΣΑΛ.

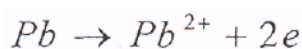
## 2.4 Μπαταρίες Μολύβδου Οξέως

Με την εξέλιξη της τεχνολογίας της μηχανοκίνησης στα τέλη του 1800, παρουσιάστηκε η ανάγκη δημιουργίας μίας φορητής, μικρής σε μέγεθος αποθήκης ηλεκτρικής ενέργειας, ώστε να συμπεριληφθεί στο ηλεκτρικό σύστημα των μηχανών αυτών και να καλύψει ανάγκες τροφοδοσίας των υπαρχόντων καταναλώσεων. Την ανάγκη αυτή ήρθαν να καλύψουν οι συσσωρευτές μολύβδου – οξέος (lead acid) των οποίων οι ιδιότητες ήταν κατάλληλες για την συγκεκριμένη χρήση και έκτοτε η τεχνολογία τους αναπτύχθηκε ραγδαία.

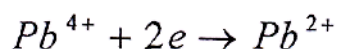
Ειδικότερα, το κράμα του πλέγματος των ηλεκτροδίων τους, τους κατατάσσει σε υποκατηγορίες (Μολύβδου-Ασβεστίου Pb-Ca, Μολύβδου-Αντιμονίου Pb-Sb) και το κράμα αυτό μαζί με τον τρόπο κατασκευής του συσσωρευτή, καθορίζει τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του και τις χρήσεις για τις οποίες αυτός προορίζεται. Σε όποιον τύπο και αν ανήκουν οι συσσωρευτές, ο μηχανισμός της λειτουργίας τους στηρίζεται σε μία αντιστρεπτή ηλεκτροχημική διαδικασία η οποία, για τους συσσωρευτές μολύβδου περιγράφεται από την αντίδραση:



Οι κυψελίδες των συσσωρευτών Pb αποτελούνται από ζεύγη μονωμένων πλακών βυθισμένων στο ίδιο διάλυμα θειικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Οι πλάκες του αφόρτιστου συσσωρευτή καλύπτονται από θειικό μόλυβδο PbSO<sub>4</sub> (ή ακριβέστερα Pb<sup>2+</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Κατά το στάδιο της φόρτισης, διασπάται ο θειικός μόλυβδος και σχηματίζεται οξειδίο του μολύβδου PbO<sub>2</sub> (ή ακριβέστερα Pb<sup>4+</sup>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) στις πλάκες των θετικών ηλεκτροδίων και μεταλλικός Pb στις πλάκες των αρνητικών. Αντίστροφα, κατά την εκφόρτιση του συσσωρευτή και κατά την τροφοδότηση των ηλεκτρικών καταναλώσεων, ο Pb οξειδώνεται στις πλάκες των αρνητικών ηλεκτροδίων προς ιόντα Pb<sup>2+</sup> και δίνει ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα



ενώ στις θετικές πλάκες ο Pb<sup>4+</sup> ανάγεται προς Pb<sup>2+</sup>, παίρνοντας ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα :



Τα προϊόντα των δύο αντιδράσεων, δηλαδή τα ιόντα Pb<sup>2+</sup> ενώνονται με θειικά ιόντα (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) από το διάλυμα και επανασχηματίζουν θειικό μόλυβδο πάνω στις πλάκες. Έτσι, καταναλώνεται θειικό οξύ και αραιώνεται το διάλυμα στις κυψελίδες. Με τη διαδικασία της φόρτισης, τα θειικά ιόντα επιστρέφουν στο διάλυμα και η περιεκτικότητά του αποκαθίσταται στην κανονική τιμή.

Ένας συσσωρευτής αποτελείται από μία συνάθροιση κυψελίδων και η ονομαστική του τάση είναι το άθροισμα των ονομαστικών τάσεων των κυψελίδων του. Έτσι, ο συσσωρευτής που χρησιμοποιούμε, με ονομαστική τιμή 60 Volt αποτελείται από 30 κυψελίδες ονομαστικής τιμής 2 Volt η καθεμία.

Οι μπαταρίες μολύβδου οξέως (lead – acid), αποτελούν την παλαιότερη και πιο διαδεδομένη μορφή επαναφορτιζόμενων ηλεκτροχημικών συσκευών. Στην κατάσταση πλήρους φόρτισης αποτελούνται από ένα ηλεκτρόδιο μολύβδου (άνοδος) και ένα ηλεκτρόδιο διοξειδίου του μολύβδου (κάθοδος) βυθισμένα σε έναν ηλεκτρολύτη με περιεκτικότητα περίπου 37% σε θειικό οξύ. Σε κατάσταση πλήρους εκφόρτισης και τα δύο ηλεκτρόδια αποτελούνται από θειικό μόλυβδο, η τάση στα άκρα του στοιχείου μηδενίζεται και ο ηλεκτρολύτης δεν περιέχει πλέον θειικό οξύ και ουσιαστικά μετατρέπεται σε νερό.

Ανάλογα με τον τύπο της ανόδου οι μπαταρίες διακρίνονται σε τύπου Manchest, σωληνωτού τύπου και τύπου λεπτής επίπεδης πλάκας. Η ονομαστική τάση κάθε κελιού είναι περίπου 2 Volt. Με κριτήριο τη λειτουργία, οι δύο κύριοι τύποι μπαταριών μολύβδου οξέως είναι οι υγρού τύπου και οι VRLA. Στις πρώτες ο ηλεκτρολύτης είναι σε υγρή μορφή και απαιτείται συστηματική προσθήκη αποσταγμένου νερού για σωστή λειτουργία. Σε περίπτωση υπερφόρτισης παρατηρείται υπερβολική ηλεκτρόλυση του νερού με ταυτόχρονη εκπομπή υδρογόνου και οξυγόνου από κάθε κελί, αέρια που συνιστούν ένα εκρηκτικό μίγμα. Για αυτό το λόγο απαιτείται η παρουσία μηχανισμού που σταματά τη διαδικασία φόρτισης όταν η μπαταρία είναι πλήρως φορτισμένη (trickle charge).

Οι μπαταρίες VRLA διαφέρουν στο ότι σφραγίζονται με μία βαλβίδα ελέγχου της πίεσης και στο ότι ο ηλεκτρολύτης είναι ακινητοποιημένος σε μορφή gel ή σε απορροφητικό γυαλί (absorbent glass mat). Τα βασικότερα πλεονεκτήματα των τελευταίων είναι η δραματική μείωση της απαιτούμενης συντήρησης, η μη εκπομπή όξινων αερίων, το μικρότερο βάρος και η πιο εύκολη τοποθέτηση, ενώ μειονέκτημα αποτελεί το μεγαλύτερο κόστος.

Η βασικότερη αιτία της τόσο ευρείας διάδοσης των μπαταριών μολύβδου οξέως είναι το μικρό κόστος τους συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες μπαταριών (150 – 400€ ανά kWh), σε συνδυασμό με την εμπορική διαθεσιμότητα, αλλά και η πολυετής συσσωρευμένη λειτουργική εμπειρία. Επιπρόσθετα, οι μπαταρίες αυτές χαρακτηρίζονται από υψηλούς βαθμούς απόδοσης (roundtrip efficiency) της τάξης του 70 - 90%, καθώς και από υψηλή αξιοπιστία. Η εμπειρία έχει δείξει ότι ο ρυθμός αστοχίας των μπαταριών μολύβδου οξέως είναι μικρότερος από 0,25%. Επίσης, πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα της τεχνολογίας αυτής είναι οι μικροί ρυθμοί αυτοεκφόρτισης που παρουσιάζει και η εξαιρετική συμπεριφορά στην παροχή βηματικής τάσης. Για τον τελευταίο λόγο οι μπαταρίες αυτές μπορούν να παρακολουθήσουν αποτελεσματικά τις γρήγορες αλλαγές του φορτίου, ιδιότητα που τις καθιστά κατάλληλες για εφαρμογές που απαιτείται ποιότητας ισχύος.

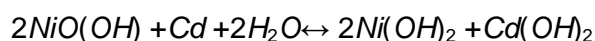
Από την άλλη μεριά, οι εφαρμογές τους για διαχείριση ενέργειας μεγάλης κλίμακας είναι πολύ περιορισμένες εξαιτίας της μικρής διάρκειας ζωής τους και της χαμηλής ειδικής ενέργειας, που εν γένει κυμαίνεται μεταξύ 25 και 50 Wh/kg.

Αρνητικά χαρακτηριστικά αποτελούν η μειωμένη απόδοση σε πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές θερμοκρασίες (σύνηθες θερμοκρασιακό εύρος -20° C έως 50° C), η χρήση μη φιλικών προς το περιβάλλον υλικών, η ανάγκη για συχνή αναπλήρωση νερού (όχι για όλους τους τύπους) και το συνιστώμενο μικρό βάθος εκφόρτισης. Γενικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι οι μπαταρίες μολύβδου οξέως είναι ελκυστικές ως διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας για εφαρμογές ισχύος 100 kW έως 10 MW.



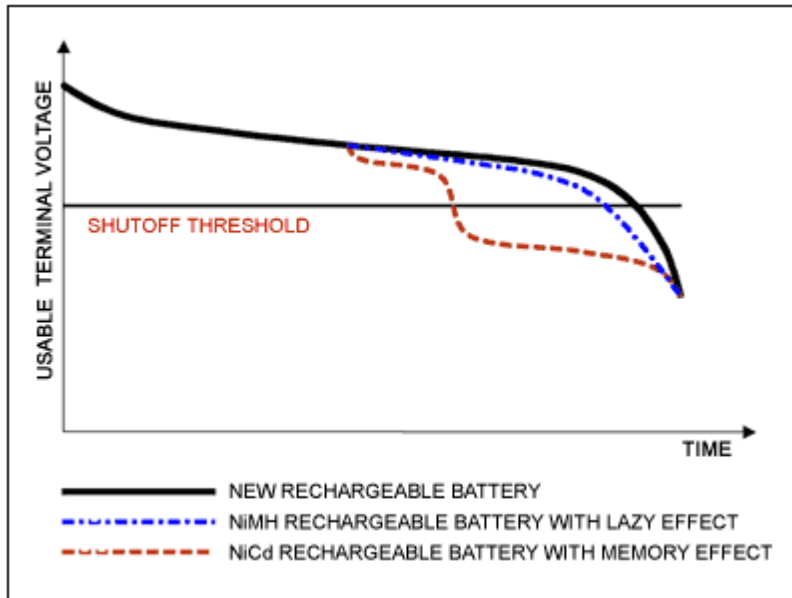
## 2.5 Μπαταρίες Νικελίου Καδμίου

Οι μπαταρίες νικελίου καδμίου (NiCd) κατατάσσονται μαζί με τις μολύβδου οξέως από άποψη δημοτικότητας και τεχνολογικής ωριμότητας, αφού χρησιμοποιούνται για περίπου εκατό χρόνια. Τα κελιά αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτη με υδροξείδιο του καλίου και ένα διαχωριστή, ενώ συνήθως περικλείονται σε μεταλλική θήκη που σφραγίζεται με μία πλάκα εφοδιασμένη με βαλβίδα ασφαλείας. Το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο απομονωμένα το ένα από το άλλο μέσω του διαχωριστή τυλίγονται σε σπιράλ σχήμα μέσα στη θήκη. Σε κατάσταση πλήρους φόρτισης το θετικό ηλεκτρόδιο περιέχει υδροξείδιο του νικελίου και το αρνητικό κάδμιο. Η ονομαστική τάση εκφόρτισης του κελιού είναι 1,2 Volt σε ρυθμό εκφόρτισης 0,2C και ελαττώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Η συνολική χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι (με φορά προς τα δεξιά η εκφόρτιση) :



Συγκριτικά με τις μπαταρίες μολύβδου οξέως, οι νικελίου καδμίου έχουν μεγαλύτερες τιμές ειδικής ενέργειας (50-75 Wh/kg), μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (2000 – 2500 κύκλοι), υποστηρίζουν υψηλότερους ρυθμούς φόρτισης και εκφόρτισης, αλλά έχουν μικρότερη απόδοση (60 – 75%) είναι και πιο ακριβές. Επιπλέον πλεονεκτήματα τους αποτελούν η αυξημένη αξιοπιστία και οι πολύ μικρές ανάγκες συντήρησης, η δυνατότητα βαθιάς εκφόρτισης και η εξαιρετική παροχή βηματικής τάσης. Για τους λόγους αυτούς είναι γενικά κατάλληλες για φορητές συσκευές, φωτισμό έκτακτης ανάγκης, UPS και εκκίνηση κινητήρων. Ωστόσο, σήμερα οι φορητές συσκευές όπως τα κινητά τηλέφωνα και οι φορητοί υπολογιστές χρησιμοποιούν άλλες τεχνολογίες ηλεκτροχημικής αποθήκευσης. Η τεχνολογία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί και σε εφαρμογές ηλεκτροπαραγωγής. Έχουν εγκατασταθεί υβριδικά συστήματα που διαθέτουν μπαταρίες νικελίου καδμίου ως διατάξεις αποθήκευσης, όπως το υβριδικό σύστημα στο Wales της Αλάσκας. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερης ισχύος σύστημα ηλεκτροχημικής αποθήκευσης παγκοσμίως έχει εγκατασταθεί στο Golden Valley της Αλάσκας και χρησιμοποιεί μπαταρίες NiCd. Αποτελείται από τέσσερις συστοιχίες μπαταριών με 3440 κελιά η καθεμία και έχει ικανότητα απόδοσης ισχύος 40 MW για 7 min ή 27MW για 15 min.

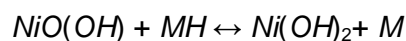
Το βασικό μειονέκτημα τους είναι το σχετικά υψηλό κόστος (\$1000/kWh) εξαιτίας της ακριβούς κατασκευαστικής διαδικασίας. Επιπλέον, το κάδμιο είναι ένα βαρύ τοξικό μέταλλο που εισάγει προβλήματα διάθεσης και ανακύκλωσης των μπαταριών νικελίου καδμίου. Αρνητικό χαρακτηριστικό αποτελεί και το φαινόμενο μνήμης (memory effect – Σχ. 2.3), σύμφωνα με το οποίο όταν μία μπαταρία NiCd φορτίζεται και εκφορτίζεται εκατοντάδες φορές σε ένα συγκεκριμένο ποσοστό της ονομαστικής χωρητικότητας, τείνει να το «θυμάται» και τελικά μπορεί να εκφορτιστεί αποτελεσματικά μόνο μέχρι το ποσοστό αυτό. Στην πραγματικότητα, στο σημείο που άρχισε η επαναφόρτιση παρατηρείται μία δραματική μείωση της τάσης της μπαταρίας, σαν να ήταν πλήρως εκφορτισμένη, ενώ πρωτογενώς η χωρητικότητα δεν μειώνεται σημαντικά. Ωστόσο, εάν το σύστημα που ηλεκτροδοτείται από την μπαταρία δε μπορεί να λειτουργήσει κατά τη διάρκεια της χαμηλής τιμής της τάσης, είναι αδύνατο να αξιοποιήσει όλη την αποθηκευμένη ενέργεια, οπότε πρακτικά η μπαταρία εμφανίζει μειωμένη χωρητικότητα. Αν παρατηρηθεί το memory effect, μπορεί να εξαλειφθεί μετά από μια σειρά πλήρων εκφορτίσεων της μπαταρίας.



Σχ. 2.3 Σύγκριση του *memory effect* στους συσσωρευτές NiCd και του *lazy effect* στους συσσωρευτές NiMH. *Shutoff threshold* είναι το ελάχιστο όριο τάσης για να μπορεί να αποδώσει ισχύ ο συσσωρευτής.

## 2.6 Μπαταρίες Νικελίου Υδριδίου Μετάλλου

Οι μπαταρίες υδριδίου μετάλλου (NiMH) αποτελούν επέκταση της τεχνολογίας που εφαρμοζόταν στις μπαταρίες νικελίου καδμίου με την κύρια διαφορά να εντοπίζεται στην πλάκα της ανόδου που κατασκευάζεται από υδρίδιο ενός μετάλλου M. Οι συνολικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την εκφόρτιση (προς τα δεξιά) και κατά τη φόρτιση (προς τα αριστερά) είναι :

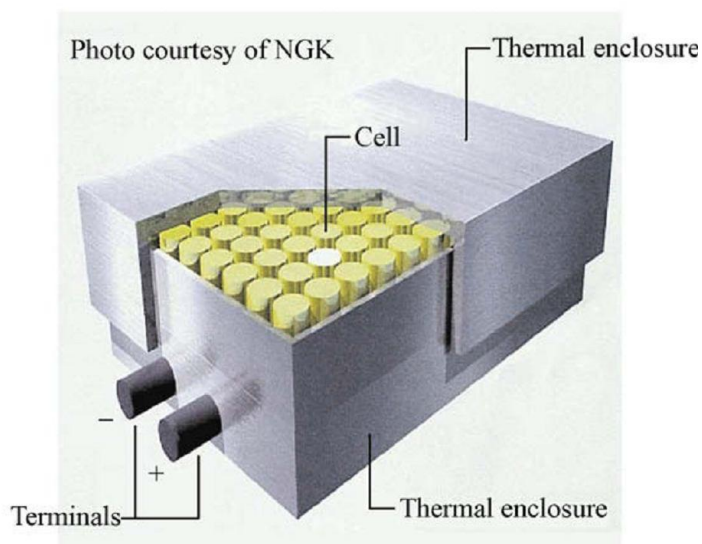
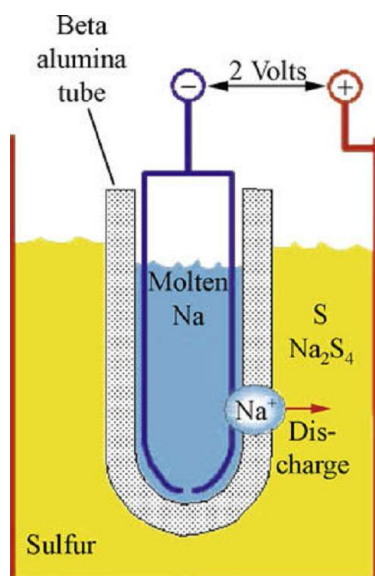
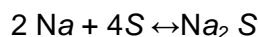


Η χρήση υδριδίου του μετάλλου αντί για κάδμιο εκμηδενίζει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μπαταριών NiCd, ενώ παράλληλα περιορίζεται η επίδραση του φαινομένου μνήμης, το οποίο εδώ αποκαλείται *lazy effect*. Υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμες μπαταρίες που παρουσιάζουν διάρκεια ζωής μεγαλύτερη από 1000 κύκλους εκφόρτισης σε βάθος 80%. Η ειδική ενέργεια των μπαταριών NiMH είναι εν γένει 30 – 50% μεγαλύτερη από των μπαταριών NiCd, με μία αντιπροσωπευτική τιμή 70 Wh/kg. Το σημαντικότερο μειονέκτημα έναντι της τεχνολογίας NiCd είναι τα υψηλότερα ποσοστά αυτοεκφόρτισης που κυμαίνεται μεταξύ 5 – 10% την πρώτη μέρα και σταθεροποιείται περίπου σε 0,5 – 1% την ημέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον μειονεκτήματα είναι η χαμηλή αποδοτικότητα των κελίων τους, ο σχετικά χαμηλός βαθμός αξιοπιστίας, η υψηλή θερμοκρασία που δημιουργείται κατά την φόρτιση και το υψηλό τους κόστος, το οποίο όμως αναμένεται να μειωθεί δραματικά στο μέλλον.

Η τεχνολογία NiMH έχει φτάσει σε μεγάλο βαθμό ωριμότητας για μία ποικιλία εμπορικών εφαρμογών μεταξύ των οποίων εφαρμογές μικρής ισχύος όπως κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές και εργαλεία με κινητήρα, μέχρι εφαρμογές μεγάλης ισχύος όπως αεροδιαστημικές εφαρμογές και υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα. Ακόμα, μέχρι σήμερα έχουν υλοποιηθεί επιτυχώς μερικά αποθηκευτικά συστήματα μεγάλης κλίμακας με τεχνολογία NiMH για σταθερά συστήματα εφεδρείας ηλεκτρικής ισχύος και εφαρμογές διεσπαρμένης παραγωγής.

## 2.7 Μπαταρίες Νατρίου Θείου

Οι μπαταρίες νατρίου – θείου (NaS) αποτελούν μία νέα τεχνολογία αποθήκευσης που προς το παρόν καταλαμβάνει ένα σχετικά μικρό μερίδιο της αγοράς, αλλά εκτιμάται ότι στο μέλλον θα γίνει εξαιρετικά δημοφιλής. Κατασκευαστικά περιλαμβάνουν ένα θετικό και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο με ενεργά στοιχεία τηγμένο θείο και τηγμένο νάτριο αντίστοιχα, τα οποία διαχωρίζονται από έναν στερεό κεραμικό ηλεκτρολύτη από β-οξειδίου του αργιλίου (solid beta alumina ceramic electrolyte), ο οποίος επιτρέπει μόνο στα θετικά ιόντα νατρίου να περάσουν διαμέσου αυτού (Σχ. 2.4). Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης ενός κελιού, το νάτριο δίνει ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα παρέχοντας τάση περίπου 2 Volt, ενώ τα κατιόντα νατρίου που προκύπτουν μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο τηγμένου θείου σχηματίζοντας πολυθειούχο νάτριο. Αυτή η διαδικασία είναι αντιστρέψιμη, καθώς κατά τη φόρτιση το εξωτερικό ρεύμα αναγκάζει το πολυθειούχο νάτριο να ελευθερώσει το κατιόν νατρίου στον ηλεκτρολύτη, ώστε να γίνει πάλι στοιχειακό νάτριο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Η συνολική χημική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι (προς τα δεξιά η εκφόρτιση):



Σχ.2.4 Η δομή μίας μπαταρίας NaS

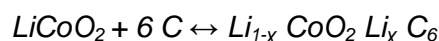
Στα θετικά της τεχνολογίας συμπεριλαμβάνονται οι μεγάλες τιμές πυκνότητα ενέργειας και ισχύος που κυμαίνονται μεταξύ 100-240 Wh/kg και 150-230 W/kg αντίστοιχα. Η τυπική διάρκεια ζωής τους είναι περίπου 2500 κύκλοι, χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση (75- 90%) και από ικανότητα παροχής βηματικής ισχύος για 30

sec πάνω από έξι φορές μεγαλύτερη από την συνεχή ονομαστική ικανότητα. Η τελευταία ιδιότητα καθιστά κατάλληλες και οικονομικές τις μπαταρίες NaS σε εφαρμογές που συνδυάζουν ποιότητα ισχύος και κάλυψη φορτίου. Ακόμα, εξαιτίας της ύπαρξης του κεραμικού ηλεκτρολύτη που χαρακτηρίζεται από μηδενική αγωγιμότητα ηλεκτρονίων, εξαλείφεται το φαινόμενο της αυτοεκφόρτισης. Ταυτόχρονα, χρησιμοποιούν υλικά φιλικά προς το περιβάλλον, το κόστος τους θεωρείται σχετικά χαμηλό, οι ανάγκες συντήρησης ασήμαντες και η περίοδος λειτουργίας πολύ ικανοποιητική. Από την άλλη μεριά, σημαντικό μειονέκτημα της τεχνολογίας αποτελεί η μη καταλληλότητα της για συγκεκριμένες εφαρμογές, δεδομένης της ανάγκης να διατηρείται η θερμοκρασία λειτουργίας τους σε υψηλά επίπεδα ώστε να είναι δυνατή η πραγματοποίηση του ηλεκτροχημικού φαινομένου.

Σε γενικές γραμμές οι μπαταρίες NaS είναι περισσότερο κατάλληλες για σταθερές εφαρμογές μεγάλης ισχύος και μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί για κάλυψη φορτίου (load leveling), peak shaving, παροχή έκτακτης ισχύος, UPS, βελτίωση ποιότητας ισχύος σε βιομηχανικές μονάδες. Στην Ιαπωνία μόνο, έχουν γίνει έργα επίδειξης σε πάνω από 30 εγκαταστάσεις με συνολική ονομαστική ισχύ 20 MW και αποθηκευμένη ενέργεια κατάλληλη για κάλυψη φορτίου για 8 ώρες καθημερινά. Παραδείγματα αποτελούν η μονάδα 6 MW/8h στην επιχείρηση ηλεκτρικής ισχύος του Τόκυο και η μονάδα 8 MW/7,25 h στο εργοστάσιο της Hitachi. Το 2002 στις ΗΠΑ ξεκίνησε η πρώτη επίδειξη συστήματος NaS στο Ohio με χωρητικότητα 7,2 MWh και δυνατότητα απόδοσης ισχύος έως 1,2 MW. Επίσης στην Ιαπωνία, το 2001 ο οργανισμός NEDO ανέπτυξε ένα υβριδικό σύστημα Αποτελούμενο από μία Α/Γ ισχύος 500 kW και σύστημα αποθήκευσης με μπαταρίες NaS ισχύος 400 kW, με βασικό στόχο την σταθεροποίηση των διαταραχών μικρής και μεγάλης διάρκειας της ισχύος εξόδου αλλά και την ενίσχυση της αξιοπιστίας.

## 2.8 Μπαταρίες Τεχνολογίας Λιθίου

Οι μπαταρίες που βασίζονται στο λίθιο συνιστούν μία σχετικά νέα τεχνολογία η οποία σήμερα εφαρμόζεται κυρίως σε φορητές συσκευές, αλλά στο σύντομο μέλλον αναμένεται η χρήση τους σε υβριδικά και ηλεκτρικά οχήματα. Η τεχνολογία περιλαμβάνει δύο κύριους τύπους μπαταριών: τις ιόντων λιθίου (Li-ion) και τις λιθίου πολυμερούς (Li-poly). Στις πρώτες, η κάθοδος κατασκευάζεται από μεταλλικό οξειδίο λιθίου που συνήθως είναι  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMO}_2$  ή  $\text{LiNiO}_2$ , η άνοδος από γραφίτικο άνθρακα με δομή στοιβάδας, ενώ ο ηλεκτρολύτης από τη διάλυση αλάτων λιθίου (όπως το  $\text{LiPF}_6$ ) σε οργανικούς ανθρακικούς διαλύτες. Κατά τη φάση της φόρτισης, τα άτομα λιθίου στην κάθοδο μετατρέπονται σε ιόντα και μετακινούνται διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου συνδυάζονται με ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και τοποθετούνται ως άτομα λιθίου μεταξύ των ανθρακικών στοιβάδων. Αυτή η διαδικασία αντιστρέφεται κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης. Η σημαντικότερη διαφορά των μπαταριών Li-poly είναι ότι ο διαλύτης είναι από στερεό πολυμερές και χρησιμοποιείται ταυτόχρονα και ως διαχωριστής. Οι συνολικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους δύο τύπους μπαταριών είναι (προς τα δεξιά είναι η φόρτιση):



Το βασικότερο πλεονέκτημα της τεχνολογίας αυτής είναι οι πολύ υψηλές τιμές ειδικής ενέργειας που κυμαίνονται μεταξύ 80 – 150 Wh/kg για τις μπαταρίες Li-ion

και 100 – 150 Wh/kg για τις Li-poly, καθώς και οι πολύ μεγάλοι βαθμοί απόδοσης που μπορεί να αγγίξουν και το 100%. Πιο συγκεκριμένα, οι μπαταρίες Li-ion εμφανίζουν αξιοσημείωτη διάρκεια ζωής συνδυασμένη με αρκετά βαθιές εκφορτίσεις, καθώς 3000 κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης με βάθη εκφόρτισης 80% αποτελούν τυπικές τιμές. Επιπρόσθετα πλεονεκτήματα αποτελούν ο χαμηλός ρυθμός αυτοεκφόρτισης (<5% ανά μήνα), η μικρή ανάγκη για συντήρηση και η ικανότητα παροχής ρευμάτων πολύ υψηλής τιμής. Ωστόσο, η διάρκεια ζωής τους επηρεάζεται αρνητικά σε μεγάλο βαθμό από τις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ μπορεί να μειωθεί δραστικά σε περίπτωση υπερβολικά βαθιάς εκφόρτισης, γεγονός που τις καθιστά ακατάλληλες για εφαρμογές εφεδρείας. Επιπλέον αρνητικά στοιχεία αποτελούν ο περιορισμένος ρυθμός φόρτισης και εκφόρτισης για λόγους αποφυγής δημιουργίας metallic lithium plating και η μεγάλη ευαισθησία σε περίπτωση υπερφόρτισης. Οι μπαταρίες Li-poly πλεονεκτούν έναντι των Li-ion από άποψη βάρους και ασφάλειας, καθώς σε αντίθεση με τις τελευταίες δεν εμφανίζουν κίνδυνο αυτανάφλεξης. Από την άλλη μεριά, το σημαντικότερο πρόβλημα που παρουσιάζουν είναι η περιορισμένη διάρκεια ζωής (περίπου 600 κύκλοι) και το πιο στενό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας σε σχέση με τις μπαταρίες Li-ion .

Κοινό πλεονέκτημα και των δύο τεχνολογιών είναι ότι η ονομαστική τάση του κελιού είναι 3,7 Volt, δηλαδή μεγαλύτερη από τις άλλες τεχνολογίες. Για αυτό το λόγο απαιτείται η σύνδεση μικρότερου αριθμού κελιών σε σειρά ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο τάσης, οδηγώντας ίσως έτσι σε μικρότερο τελικό κόστος κατασκευής. Αντίθετα, σημαντικό κοινό μειονέκτημα συνιστά ο μικρότερος βαθμός αξιοπιστίας συγκριτικά με τις συμβατικές τεχνολογίες μολύβδου οξέως και νικελίου καδμίου. Σήμερα, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου καλύπτουν το 50% της αγοράς των μικρών φορητών συσκευών αν και υπάρχουν προκλήσεις για την επέκτασή τους σε εφαρμογές μεγάλης ισχύος. Το μεγαλύτερο εμπόδιο είναι το μεγάλο κόστος εξαιτίας της ακριβούς παραγωγής και συσκευασίας, καθώς και της παρουσίας ειδικών κυκλωμάτων προστασίας από υπερφόρτιση .

Σήμερα η έρευνα στις μπαταρίες τεχνολογίας λιθίου επικεντρώνεται κυρίως στη μείωση του κόστους με τη χρήση φθηνότερων υλικών, την αύξηση της διάρκειας ζωής και τη μείωση του κινδύνου αυτανάφλεξης στην περίπτωση της τεχνολογίας Li-ion. Αρκετές εταιρίες προσπαθούν να μειώσουν το κόστος παραγωγής των μπαταριών Li-ion με σκοπό την επέκτασή τους στην αγορά μεγάλης κλίμακας ισχύος και προς αυτήν την κατεύθυνση έχουν παραχθεί μοντέλα επίδειξης ισχύος 3 kW.

## 2.9 Μπαταρίες Ροής

Οι μπαταρίες ροής οξειδοαναγωγής (redox flow batteries), ή πιο απλά μπαταρίες ροής, συνιστούν μία σχετικά νέα τεχνολογία ηλεκτροχημικής αποθήκευσης με δυνατότητα επαναφόρτισης. Σε γενικές γραμμές, αποτελούνται από έναν αριθμό ηλεκτροχημικών κυψελών, δύο ηλεκτρολύτες και δύο δεξαμενές για την αποθήκευσή τους. Κάθε κυψέλη περιλαμβάνει δύο διαμερίσματα, την άνοδο και την κάθοδο, που χωρίζονται από μία μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων και είναι ένα για κάθε ηλεκτρολύτη. Με τη βοήθεια αντλιών οι δύο ηλεκτρολύτες κυκλοφορούν διαμέσου των κυψελών και καθώς περνάνε από τη μεμβράνη ο ένας ηλεκτρολύτης οξειδώνεται και ο άλλος ανάγεται, με αποτέλεσμα την παραγωγή ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα. Με αυτόν τον τρόπο η αποθηκευμένη χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική κατά τη φάση της εκφόρτισης. Η χρήση των αντλιών έχει σαν συνέπεια κάποιες παρασιτικές απώλειες στη διάταξη, αλλά παράλληλα συνεισφέρει στη διατήρηση της θερμοκρασίας σε επιθυμητά επίπεδα .

Σε αντίθεση με τις συμβατικές μπαταρίες, οι μπαταρίες ροής αποθηκεύουν ενέργεια στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη και επιπλέον η ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας είναι ανεξάρτητη από την ικανότητα παροχής ισχύος. Πιο συγκεκριμένα, η χωρητικότητα αποθήκευσης καθορίζεται από την ποσότητα του διαθέσιμου ηλεκτρολύτη και το μέγεθος των δεξαμενών, ενώ η ικανότητα απόδοσης ισχύος εξαρτάται από το ενεργό εμβαδό της στοιβάς των κυψελών. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι μπαταρίες ροής διαφέρουν από τις κυψέλες καυσίμου, αφού στις τελευταίες μόνο τα ηλεκτρικά ενεργά χημικά στοιχεία (υδρογόνο, μεθανόλη, οξυγόνο) ρέουν διαμέσου της κυψέλης, ενώ ο ηλεκτρολύτης παραμένει συνεχώς στο εσωτερικό της. Η σημαντικότερη, βέβαια, διαφορά με τις κυψέλες καυσίμου είναι το γεγονός ότι στις μπαταρίες ροής η χημική αντίδραση είναι αντιστρέψιμη, οπότε είναι secondary αποθηκευτικά μέσα και μπορούν να επαναφορτιστούν χωρίς αντικατάσταση του ηλεκτρικά ενεργού υλικού.

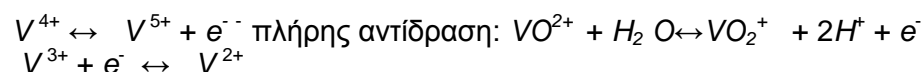
Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι ηλεκτρολυτών που ορίζουν ισάριθμες κατηγορίες μπαταριών ροής: ηλεκτρολύτης θειικού οξέως με vanadium redox couples, ηλεκτρολύτης βρωμιούχου ψευδαργύρου και ηλεκτρολύτης βρωμιδίου του νατρίου / πολυθειούχου νατρίου.

Οι τρεις τύποι μπαταριών ροής παρουσιάζουν κάποια κύρια κοινά χαρακτηριστικά. Αρχικά, υπάρχει η δυνατότητα παροχής μεγάλων ποσών ισχύος, αλλά και η δυνατότητα συνεχούς απόδοσης ενέργειας για μεγάλα χρονικά διαστήματα έως και δέκα ώρες. Κατά δεύτερο λόγο, επιτρέπεται η ευέλικτη διαστασιολόγηση του συστήματος αποθήκευσης δεδομένου ότι η χωρητικότητα και η ικανότητα απόδοσης ισχύος είναι ανεξάρτητα μεγέθη. Επιπρόσθετα, οι μπαταρίες ροής εμφανίζουν γρήγορη απόκριση και μπορούν να μεταβούν από λειτουργία φόρτισης σε λειτουργία εκφόρτισης σε περίπου 1 ms επειδή η διάρκεια των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής είναι πολύ μικρή. Ακόμα, οι ηλεκτρολύτες μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα, ενώ η αύξηση της χωρητικότητας του συστήματος επιτυγχάνεται απλά με την προσθήκη μεγαλύτερων δεξαμενών και περισσότερο ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, αυτά τα συστήματα αποθήκευσης δεν υποφέρουν από αυτοεκφόρτιση αφού οι ηλεκτρολύτες είναι αποθηκευμένοι ξεχωριστά και δε μπορούν να αντιδράσουν. Στις αρνητικές ιδιότητες της τεχνολογίας συγκαταλέγονται ο χαμηλός βαθμός απόδοσης λόγω των απωλειών από τη χρήση των αντλιών και των απωλειών των χημικών αντιδράσεων, οι χαμηλές τιμές ειδικής ενέργειας και το αυξημένο κόστος κτήσης και λειτουργικό κόστος. Στη συνέχεια περιγράφονται οι τρεις κυριότερες τεχνολογίες μπαταριών ροής.

### 2.9.1 Vanadium Redox Battery (VRB)

Αυτός ο τύπος μπαταρίας αποθηκεύει ενέργεια με τη χρήση οξειδοαναγωγικών ζευγών βαναδίου (vanadium redox couples), που είναι  $V^{2+}/V^{3+}$  στην άνοδο και  $V^{4+}/V^{5+}$  στην κάθοδο της κυψέλης, και που περιέχονται σε ήπιο διάλυμα ηλεκτρολύτη θειικού οξέως. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της εκφόρτισης ανταλλάσσονται κατιόντα υδρογόνου μεταξύ των δύο ηλεκτρολυτών διαμέσου της περατής μεμβράνη πολυμερούς. Η τάση κάθε κυψέλης κυμαίνεται μεταξύ 1,4 – 1,6 Volt και ο βαθμός απόδοσης μπορεί να είναι έως και 85%. Ο τρόπος λειτουργίας της μπαταρίας VRB επεξηγείται στο Σχ. 2.5.

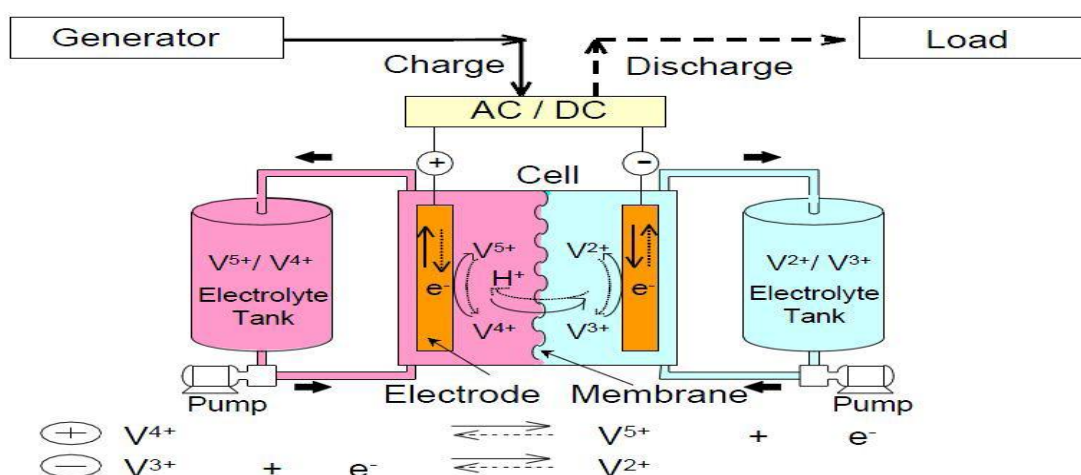
Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται για το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι αντίστοιχα (η φόρτιση είναι προς τα δεξιά):



Σημαντικό χαρακτηριστικό της τεχνολογίας VRB είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής υπό

καθεστώς βαθιών εκφορτίσεων, καθώς έχουν αναφερθεί διάρκειες ζωής έως και πάνω από 10.000 κύκλους με βάθη εκφόρτισης 75%. Επιπλέον η θερμοκρασία λειτουργίας είναι κανονική και τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Αρνητικό της τεχνολογίας αποτελεί η χαμηλή πυκνότητα ενέργειας με τιμές μεταξύ 10 – 30 Wh/kg. Οι μπαταρίες VRB είναι κατάλληλες για μία γκάμα εφαρμογών αποθήκευσης ενέργειας για επιχειρήσεις ηλεκτρισμού και για βιομηχανικούς καταναλωτές. Αυτές περιλαμβάνουν βελτίωση ποιότητας ισχύος με εξομάλυνση της τάσης, UPS, κάλυψη αιχμής (peak shaving), αύξηση της ασφάλειας τροφοδοσίας και ενσωμάτωση με συστήματα ΑΠΕ. Η πλειονότητα των έργων ανάπτυξης της τεχνολογίας εστιάζει σε σταθερές εφαρμογές εξαιτίας της χαμηλής πυκνότητας ενέργειας.

Η τεχνολογία VRB αποτέλεσε καινοτομία του πανεπιστημίου του New South Wales της Αυστραλίας στις αρχές της δεκαετίας του 1980 και είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος μπαταρίας ροής. Σήμερα, οι κυριότεροι κατασκευαστές μπαταριών VRB είναι οι εταιρίες Sumitomo Electric Industries (SEI), VRB Power Systems και Cellennium limited. Συστήματα VRB ικανότητας ισχύος έως 500 kW για δέκα ώρες, δηλαδή χωρητικότητας 5 MWh, έχουν εγκατασταθεί στην Ιαπωνία από την SEI για το πανεπιστήμιο Kwansai Gakuin. Επίσης, τέτοια συστήματα έχουν εφαρμοστεί για βελτίωση ποιότητας ισχύος, όπως για παράδειγμα το σύστημα ικανότητας ισχύος 3 MW για 1,5 δευτερόλεπτα για την εταιρία Tottori Sanyo Electric.



**Σχ.2.5 Η αρχή λειτουργίας της μπαταρίας VRB**

### 2.9.2 Μπαταρίες Ψευδαργύρου Βρωμίου

Οι μπαταρίες ψευδαργύρου βρωμίου (Zinc Bromine – ZnBr) χαρακτηρίζονται ως υβριδικές μπαταρίες ροής για λόγους που θα εξηγηθούν στη συνέχεια. Σε κάθε κυψέλη δύο διαφορετικοί ηλεκτρολύτες ρέουν κατά μήκος συνθετικών ηλεκτροδίων άνθρακα –πλαστικού σε δύο διαμερίσματα διαχωρισμένα από μεμβράνη πορώδους πολυολεφίνης. Κατά την εκφόρτιση, ο ψευδάργυρος και το βρώμιο αντιδρούν δίνοντας άλας βρωμιούχου ψευδαργύρου και παράγοντας τάση 1,8 Volt σε κάθε κυψέλη. Αυτή η διαδικασία αυξάνει την περιεκτικότητα των ιόντων  $Zn^{2+}$  και  $Br^-$  και στους δύο ηλεκτρολύτες. Κατά τη φόρτιση, μεταλλικός ψευδάργυρος επικάθεται σε μορφή λεπτού στρώματος στη μία πλευρά του ηλεκτροδίου, ενώ στην άλλη μεριά της

μεμβράνης το βρώμιο αντιδρά με οργανικές ουσίες με αποτέλεσμα την παραγωγή thick bromine oil το οποίο βυθίζεται στο κάτω μέρος της δεξαμενής.

Δεδομένου ότι το ενεργό στοιχείο Zn επικάθεται στο ένα ηλεκτρόδιο της κυψέλης κατά τη φάση της φόρτισης, η πυκνότητα ενέργειας καθορίζεται όχι μόνο από την ποσότητα του ηλεκτρολύτη όπως στις μπαταρίες VRB, αλλά και από το εμβαδό της στοιβάδας των κυψελών. Για το λόγο αυτό, στην τεχνολογία ZnBr η χωρητικότητα και η ικανότητα απόδοσης ισχύος δεν είναι εντελώς ανεξάρτητα μεγέθη. Η τεχνολογία αυτή αναπτύχθηκε από την εταιρία Exxon στην αρχή της δεκαετίας του 1970 και η καθαρή απόδοση της είναι περίπου 75%. Με την πάροδο των ετών κατασκευάστηκαν και δοκιμάστηκαν πολλές μπαταρίες ZnBr χωρητικότητας της τάξης των kWh. Το 1991 η εταιρία Meidisha έκανε επίδειξη ενός τέτοιου συστήματος αποθήκευσης ισχύος 1 MW και χωρητικότητας 4 MWh στην εταιρία ηλεκτρικής ισχύος Kyushu. Σήμερα οι κύριες εταιρίες που αναπτύσσουν και παρέχουν μπαταρίες ZnBr είναι η ZBB Energy Corporation και η Premium Power Corporation. Η πρώτη εταιρία παράγει σύστημα ικανότητας 500 kWh για εφαρμογές δικτύου καθώς και συστήματα 50 kWh για εφαρμογές ΑΠΕ.

### **2.9.3 Μπαταρίες Πολυθειούχου Βρωμιδίου**

Οι μπαταρίες πολυθειούχου βρωμιδίου (polysulphide bromide – PSB - Regenesys) ανήκουν στην τεχνολογία regenerative κυψελών καυσίμου και παρέχουν τη δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας λόγω της πραγματοποίησης αντιστρέψιμης ηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταξύ ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη βρωμιδίου του νατρίου και ενός διαλύματος πολυθειούχου νατρίου.

Τα ηλεκτρόδια χωρίζονται εντός των κυψελών από πολυμερή μεμβράνη που επιτρέπει μόνο στα κατιόντα νατρίου να περάσουν παράγοντας μία διαφορά δυναμικού περίπου 1,5 Volt κατά μήκος της κυψέλης. Τα κελιά συνδέονται σε σειρά και παράλληλα ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά επίπεδα τάσης και ρεύματος. Η θερμοκρασία λειτουργίας της μπαταρίας PSB είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος και, όπως και στις μπαταρίες ZnBr, ο καθαρός βαθμός απόδοσης είναι περίπου 75%. Η εταιρία Regenesys Technologies κατασκευάζει ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας με μπαταρίες PSB χωρητικότητας 120 MWh και ικανότητας απόδοσης ισχύος 15 MW στον σταθμό παραγωγής του Innogy's Little Barford στο Ηνωμένο Βασίλειο. Το δεύτερο σύστημα επίδειξης από την ίδια εταιρία έχει χωρητικότητα 120 MWh και ικανότητα ισχύος 12 MW και βρίσκεται στο Tennessee Valley Authority (TVA) στο Columbus των ΗΠΑ.

### **2.10 Πνευματικές Τεχνολογίες Αποθήκευσης**

Αυτές οι πνευματικές τεχνολογίες (pneumatic storage technologies) αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια συμπιέζοντας είτε αέρα είτε άλλα αέρια, συνήθως άζωτο. Αν το χρησιμοποιούμενο αέριο είναι αέρας, τότε γίνεται λόγος για συστήματα CAES (Compressed Air Energy Storage), ενώ αν είναι κάποιο άλλο αέριο μιλάμε για Liquid-piston technology.

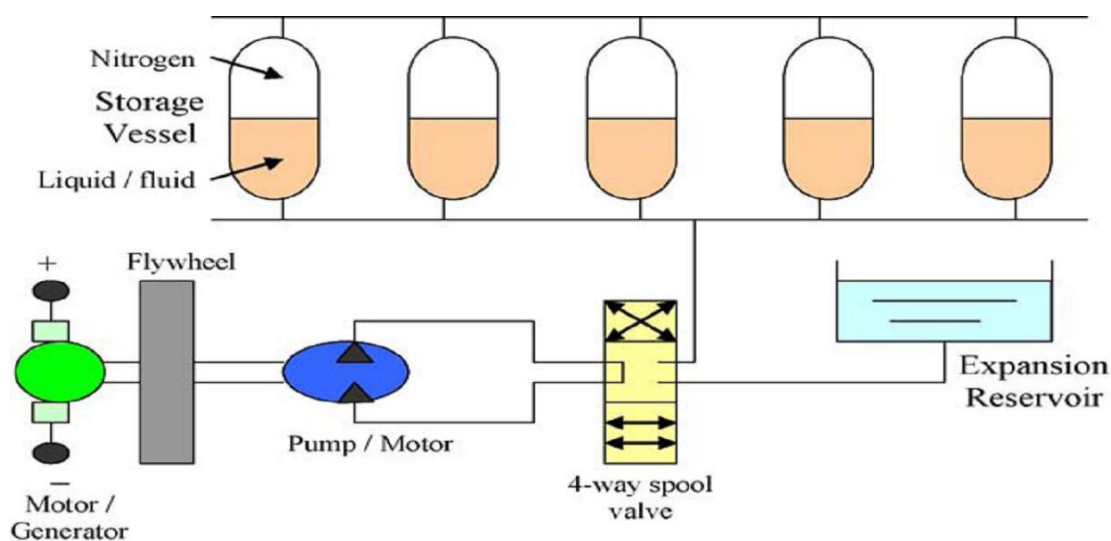


### 2.10.1 Αποθήκευση Ενέργειας με Συμπίεση Αέρα (CAES)

Η τεχνολογία CAES αποτελεί μαζί με την αντλησιοταμίευση την μόνη εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία που έχει δυνατότητα αποθήκευσης πολύ μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας. Ο κύκλος παραγωγής σε μία εγκατάσταση CAES είναι μία παραλλαγή του κύκλου ενός συμβατικού αεριοστρόβιλου. Η περίσσεια ενέργειας από ΑΠΕ ή η ενέργεια χαμηλού φορτίου χρησιμοποιείται για τη συμπίεση αέρα (περίπου 75 bar) εντός ενός στεγανού αποθηκευτικού χώρου με τη βοήθεια ενός συμπιεστή, αφού προηγουμένως ψυχθεί ώστε να εξασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή αποθήκευση. Κατά τις ώρες αιχμής, η αναγκαία ποσότητα αέρα για την κάλυψη του φορτίου ελευθερώνεται από το χώρο αποθήκευσης, προθερμαίνεται, αναμιγνύεται με μικρή ποσότητα καυσίμου και οδηγείται στο θάλαμο καύσης της εγκατάστασης. Τα αέρια εξόδου του θαλάμου καύσης εκτονώνονται σε έναν αεριοστρόβιλο που είναι συνδεδεμένος με γεννήτρια, η οποία παράγει την απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια. Ως μέσα αποθήκευσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι γεωλογικοί σχηματισμοί όπως πετρώδη σπήλαια, σπήλαια άλατος (salt caverns), εξαντλημένα κοιτάσματα αερίων και αλατούχοι υδροφόροι ορίζοντες, με τους τελευταίους να αποτελούν την πιο οικονομική και συνηθισμένη λύση.

### 2.10.2 Τεχνολογία Liquid-Piston

Η βασική αρχή λειτουργίας αυτής της τεχνολογίας είναι η συμπίεση και η εκτόνωση ενός παγιδευμένου όγκου αερίου, το οποίο συνήθως είναι άζωτο, στο εσωτερικό μίας δεξαμενής. Ο έλεγχος του όγκου και της πίεσής του αερίου γίνεται από την ποσότητα του υγρού μέσα στη δεξαμενή, με την πίεση να κυμαίνεται γενικά από 100 bar όταν δεν υπάρχει καθόλου υγρό, μέχρι 250 bar όταν η δεξαμενή είναι κατά το ήμισυ γεμάτη με υγρό. Η διάταξη του συστήματος παρουσιάζεται στο Σχ. 2.7. Όταν αποθηκεύεται ενέργεια, η αντλία ωθεί το υγρό προς το εσωτερικό των δεξαμενών με αποτέλεσμα να συμπιέζει το αέριο. Κατά τη φάση της εκφόρτισης, το πεπιεσμένο αέριο εκτονώνεται ωθώντας το υγρό έξω από τις δεξαμενές και προς τις αντλίες, που τώρα λειτουργούν ως στρόβιλοι περιστρέφοντας τις γεννήτριες.



Σχ. 2.7 Η βασική διάταξη ενός συστήματος αποθήκευσης liquid-piston

Η τεχνολογία δεν έχει καταστεί ακόμα εμπορικά διαθέσιμη, ωστόσο ελπίζεται ότι μελλοντικά θα μπορέσει να αντικαταστήσει τις μπαταρίες μολύβδου οξέως σε αυτόνομα υβριδικά συστήματα τροφοδότησης ειδικών φορτίων, όπως εργαστήρια, μονάδες επεξεργασίας τροφής και παραγωγής γάλακτος, καθώς και εγκαταστάσεις UPS. Τα βασικά πλεονεκτήματα της τεχνολογίας liquid-piston έναντι των μπαταριών μολύβδου οξέως είναι η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής που δεν εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά φόρτισης-εκφόρτισης, η λιγότερη συντήρηση, η μη υποβάθμιση της χωρητικότητας με τον καιρό, η δυνατότητα πλήρους εκφόρτισης, ο χειρισμός των υπερφορτίσεων με τη βοήθεια βαλβίδας στο υδραυλικό σύστημα, η ανεξαρτησία της ικανότητα ισχύος από τη χωρητικότητα και οι χαμηλοί ρυθμοί αυτοεκφόρτισης σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος. Αντίθετα, σημαντικά μειονεκτήματα αποτελούν οι πολύ χαμηλές τιμές ειδικής ενέργειας (3,2 – 5,55 Wh/kg) που εξαρτάται από την πίεση του αερίου, η έντονη αυτοεκφόρτιση σε standby κατάσταση, ο κίνδυνος διαρροών στο πνευματικό και υδραυλικό σύστημα και η ελαφρά χαμηλότερη απόδοση (περίπου 73%) σχετικά με τις μπαταρίες μολύβδου οξέως.

## 2.11 Πυκνωτές – Υπερπυκνωτές

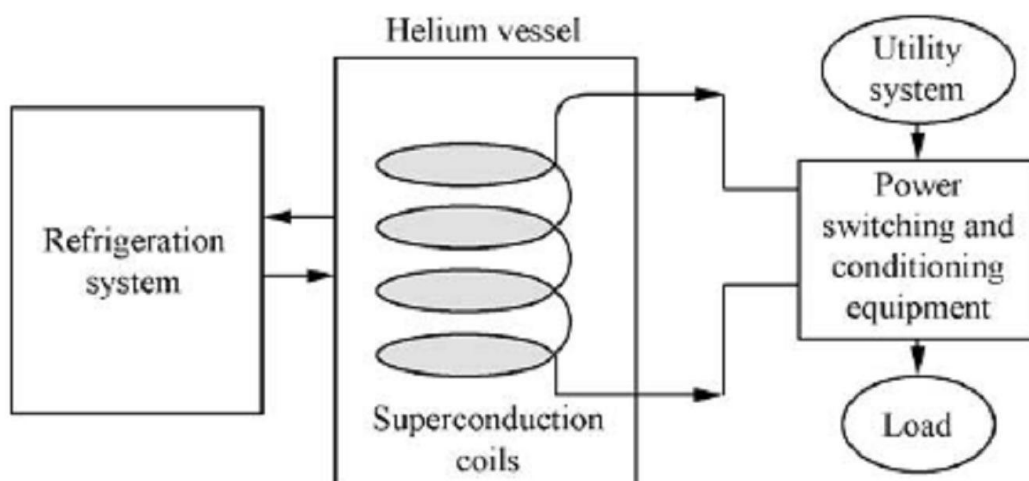
Ο πιο άμεσος τρόπος αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας είναι στο ηλεκτρικό πεδίο ενός πυκνωτή. Οι πυκνωτές μπορούν να φορτιστούν σημαντικά ταχύτερα από τις συμβατικές μπαταρίες και να υποστούν δεκάδες χιλιάδες κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης με υψηλό βαθμό απόδοσης. Συμβατικοί πυκνωτές έχουν αναπτυχθεί για κάλυψη αιχμιακού φορτίου της τάξης μεγέθους των λίγων kW για διάστημα μικρότερο της μίας ώρας. Ωστόσο, το κυριότερο πρόβλημα των πυκνωτών είναι η μικρή τιμή πυκνότητας ενέργειας, με συνέπεια μεγάλες χωρητικότητες να απαιτούν εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια διηλεκτρικού υλικού, κατάσταση που είναι εντελώς μη οικονομική. Η πρόσφατη πρόοδος των ηλεκτροχημικών πυκνωτών ή υπερπυκνωτών (supercapacitors) έχει οδηγήσει σε πολύ μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ενέργειας και χωρητικότητας σε σχέση με τους συμβατικούς πυκνωτές, που κατά προσέγγιση διαφέρουν κατά δύο τάξεις μεγέθους (10-100 s kW). Οι υπερπυκνωτές, αντί για στερεό διηλεκτρικό, χρησιμοποιούν ως διαχωριστικό μεταξύ των οπλισμών ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη. Μειονέκτημα και των πυκνωτών και των υπερπυκνωτών αποτελούν οι μικρές διάρκειας εκφόρτισης, καθώς και οι υψηλές απώλειες ενέργειας λόγω αυτοεκφόρτισης. Για το λόγο αυτό, όπως και οι σφόνδυλοι, χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές ποιότητας ισχύος όπως ride-through και power bridging, καθώς και εφαρμογές ανάκτησης ενέργειας σε εκτεταμένα συστήματα διαμετακόμισης (transit systems). Τέλος, μολονότι οι μικροί υπερπυκνωτές αποτελούν ώριμη τεχνολογία, υπερπυκνωτές με πυκνότητες ενέργειας άνω των 20 kWh/m<sup>3</sup> είναι ακόμη σε στάδιο ανάπτυξης.

## 2.12 Υπεραγώγιμη Μαγνητική Αποθήκευση (SMES)

Η τεχνολογία SMES είναι η μοναδική γνωστή τεχνολογία αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας άμεσα με τη μορφή ηλεκτρικού ρεύματος. Η ενέργεια αποθηκεύεται στο συνεχές ρεύμα που ρέει σε ένα υπεραγώγιμο πηνίο, κυκλικής κατασκευής ώστε το ρεύμα να το διαρρέει με σχεδόν μηδενικές απώλειες. Μία παραλλαγή της τεχνολογίας αποτελεί η αποθήκευση ενέργειας με τη μορφή του μαγνητικού πεδίου που δημιουργεί το ηλεκτρικό ρεύμα.

Προκειμένου να διατηρηθεί το πηνίο στην υπεραγώγιμη κατάστασή του είναι βυθισμένο σε ένα κρυοστάτη που περιέχει υγρό ήλιο. Τυπικά, το πηνίο κατασκευάζεται από νιόβιο-τιτάνιο και το ψυκτικό υγρό μπορεί να είναι υγρό ήλιο σε θερμοκρασία 4.2 K ή super fluid ήλιο θερμοκρασίας 1.8 K. Συνήθως, ένα σύστημα SMES περιλαμβάνει τέσσερις βασικές συνιστώσες που εικονίζονται στο Σχ. 2.8, δηλαδή τη μονάδα του υπεραγωγού, το κρυογόνο σύστημα ψύξης, το μονωμένο δοχείο και ένα σύστημα μετατροπής ισχύος. Οι διατάξεις SMES παρουσιάζουν πολύ υψηλό βαθμό απόδοσης ενέργειας (τυπικά >97%) και ταχεία απόκριση ισχύος σε χρόνο λίγων ms σε σχέση με άλλες τεχνολογίες αποθήκευσης.

Ένα πλεονέκτημα έναντι των συσσωρευτών είναι ότι η ικανότητα απόδοσης ενέργειας εξαρτάται σε πολύ μικρότερο βαθμό από το ρυθμό εκφόρτισης. Επιπλέον τα συστήματα SMES χαρακτηρίζονται από υψηλή διάρκεια ζωής και άρα είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν συνεχείς πλήρεις εκφορτίσεις. Αυτά τα στοιχεία καθιστούν ελκυστική την τεχνολογία για εφαρμογές σταθεροποίησης τάσης (voltage stability), σταθεροποίησης συχνότητας (frequency control) και ποιότητας ισχύος, ιδίως σε μεγάλους βιομηχανικούς καταναλωτές. Επιπλέον, όπως και οι υπερπυκνωτές, χρησιμοποιούνται για ανάκτηση ενέργειας σε συστήματα διαμετακόμισης, όπως σε συστήματα ηλεκτρικών σιδηροδρόμων.



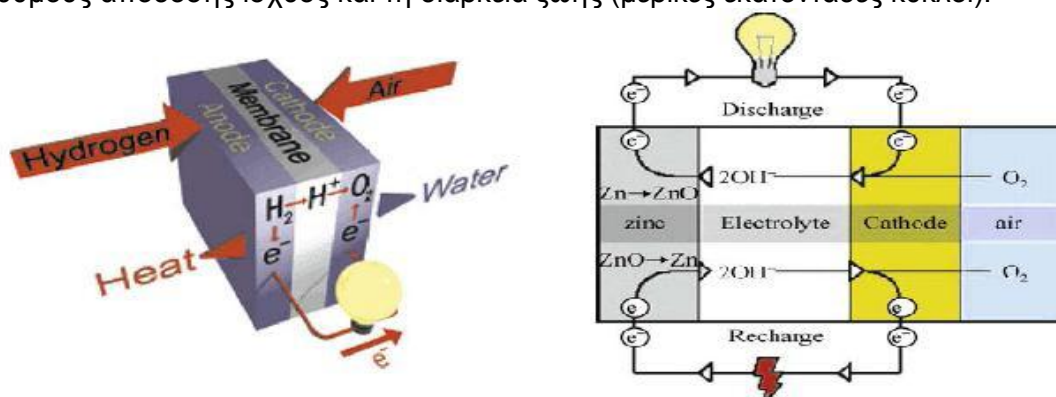
**Σχ. 2.8 Η βασική διάταξη ενός συστήματος αποθήκευσης SMES.**

### 2.13 Κυψέλες Καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου είναι μία συσκευή ηλεκτροχημικής μετατροπής ενέργειας. Παράγει ηλεκτρική ενέργεια με την εξωτερική παροχή καυσίμου (άνοδος) και οξειδωτικού (κάθοδος), τα οποία αντιδρούν παρουσία ηλεκτρολύτη. Γενικά, τα αντιδρώντα ρέουν προς την κυψέλη καυσίμου και τα προϊόντα ρέουν εκτός αυτής, ενώ ο ηλεκτρολύτης παραμένει συνεχώς μέσα στο κελί. Μία αντιστρέψιμη κυψέλη καυσίμου είναι σχεδιασμένη να καταναλώνει ένα χημικό A παράγοντας ηλεκτρισμό και ένα χημικό B και αντίστροφα να καταναλώνει ηλεκτρισμό και το χημικό B παράγοντας το χημικό A. Οι βασικότερες διαφορές μεταξύ των κυψελών καυσίμου και των μπαταριών είναι ότι οι πρώτες καταναλώνουν αντιδρώντα που πρέπει να αναπληρώνονται καθώς και ότι τα ηλεκτρόδια τους δεν συμμετέχουν στις αντιδράσεις, αλλά έχουν απλά καταλυτικό ρόλο. Η πιο κοινή μορφή κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιεί υδρογόνο σαν καύσιμο και οξυγόνο σαν οξειδωτικό. Άλλοι τύποι κυψελών καυσίμου χρησιμοποιούν σαν καύσιμα υδρογονάνθρακες, αλκοόλες ή ακόμα και μέταλλα, ενώ σαν οξειδωτικά αέρα, χλώριο ή διοξείδιο του χλωρίου.

Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες κυψελών καυσίμου όπως οι κυψέλες PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέως (PAFC) και οι Regenerative Fuel Cells (RFC). Στα πλεονεκτήματά τους συγκαταλέγονται η υψηλή πυκνότητα ενέργειας (0.6-1.2 kWh/kg), η δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλο εύρος εγκατεστημένων ισχύων (από λίγα kW έως και πολλά MW), η ευέλικτη επέκταση του συστήματος αποθήκευσης και ο βαθμός συνέργειας με άλλους ενεργειακούς τομείς, όπως οι μεταφορές. Σημαντικό μειονέκτημά τους όμως αποτελεί ο χαμηλός βαθμός απόδοσης που εν γένει κυμαίνεται στο εύρος 20-50%.

Οι μπαταρίες μετάλλου αέρα μπορούν να θεωρηθούν ως μία ειδική περίπτωση κυψελών καυσίμου όπου το μέταλλο παίζει το ρόλο του καυσίμου και ο αέρας το ρόλο του οξειδωτικού. Οι μπαταρίες αυτές έχουν τα πλεονεκτήματα του ελάχιστου κόστους και της φιλικότητας προς το περιβάλλον, ωστόσο τα μειονεκτήματά τους είναι σημαντικά και αφορούν το βαθμό απόδοσης (εν γένει κάτω από 50%), τους ρυθμούς απόδοσης ισχύος και τη διάρκεια ζωής (μερικές εκατοντάδες κύκλοι).



**Σχ. 2.9** Αριστερά: Ο τρόπος λειτουργίας κυψέλης καυσίμου υδρογόνου. Δεξιά: Ο τρόπος λειτουργίας μπαταρίας αέρα-ψευδαργύρου.

## 2.14 Solar Fuel

Η τεχνολογία των solar fuel βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο ερευνητικό στάδιο, αλλά έχουν αρχίσει να τραβούν το ενδιαφέρον πρόσφατα. Ένα τέτοιο σύστημα περιλαμβάνει κάτοπτρα για τη συγκέντρωση της ηλιακής ακτινοβολίας, ειδικές συσκευές απορρόφησης της προκύπτουσας θερμικής ενέργειας και κατάλληλους χημικούς αντιδραστήρες για την πραγματοποίηση ενδόθερμων αντιδράσεων με αποτέλεσμα την παραγωγή αποθηκεύσιμων καυσίμων. Παραδείγματα προϊόντων αποτελούν το υδρογόνο ή μέταλλα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μπαταρίες αέρα-μέταλλου.

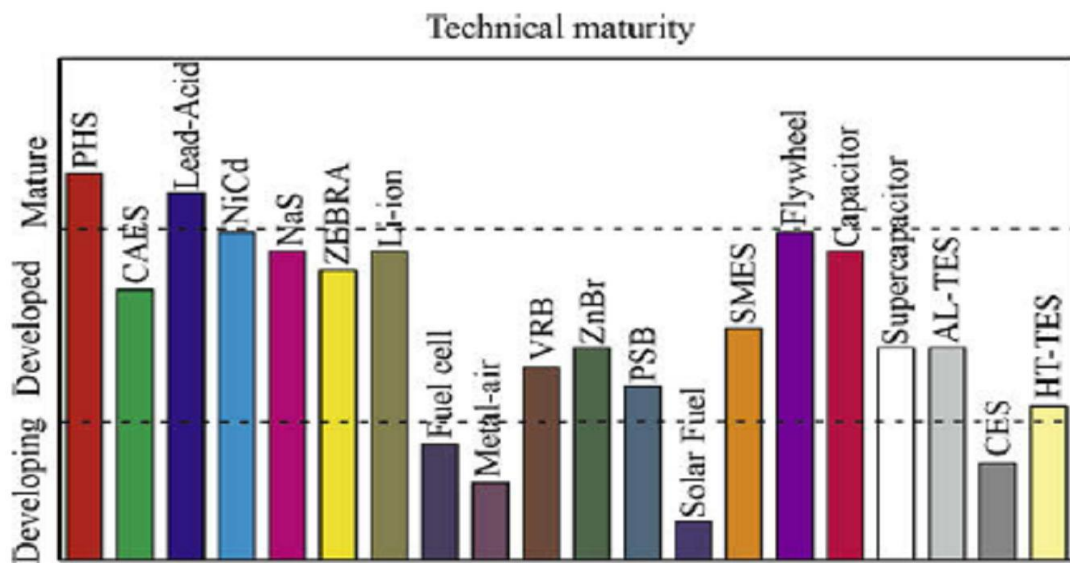
## 2.15 Θερμική Αποθήκευση

Στα συστήματα θερμικής αποθήκευσης (TES) χρησιμοποιούνται υλικά που μπορούν να διατηρηθούν σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες σε μονωμένα δοχεία. Η θερμότητα ή το ψύχος που αποδίδεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση θερμικών μηχανών. Τα συστήματα θερμικής αποθήκευσης κατηγοριοποιούνται σε χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας ανάλογα με το αν η θερμοκρασία λειτουργίας του μέσου αποθήκευσης είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία δωματίου. Πιο συγκεκριμένα, τα συστήματα TES

διακρίνονται σε συστήματα βιομηχανικής ψύξης (<math>-18^{\circ}\text{C}</math>), οικιακής ψύξης (<math>0-12^{\circ}\text{C}</math>), οικιακής θέρμανσης (<math>25-50^{\circ}\text{C}</math>) και βιομηχανική θέρμανσης (<math>>175^{\circ}\text{C}</math>)

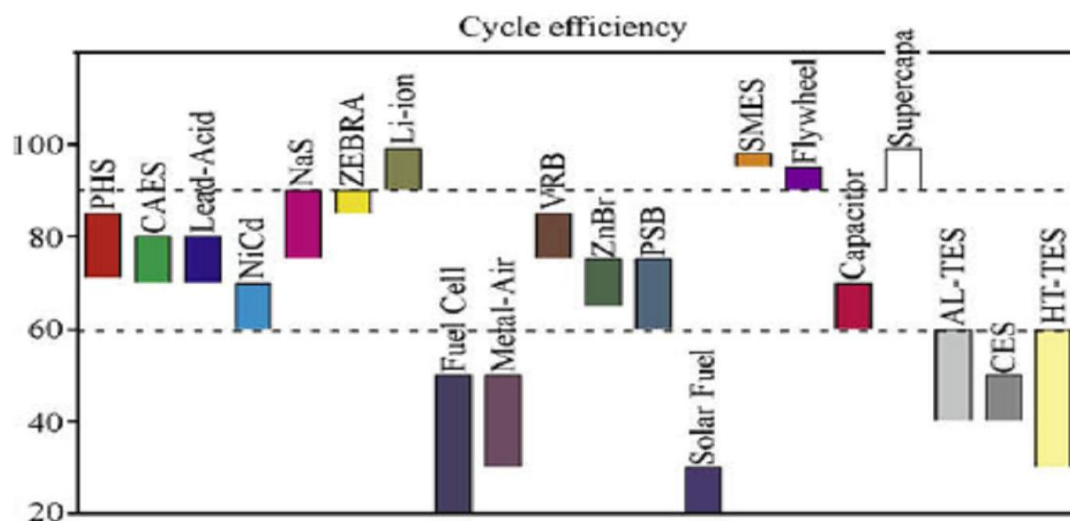
## 2.16 Συγκριτική Αξιολόγηση των Τεχνολογιών

Ολοκληρώνοντας την παρουσίαση των τεχνολογιών αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας θα πραγματοποιηθεί συγκριτική αξιολόγηση τους με βάση διαφορετικά κριτήρια. Αρχικά, οι τεχνολογίες συγκρίνονται με βάση την τεχνολογική τους ωριμότητα (βλ. Σχ. 2.10). Οι τεχνολογίες που χαρακτηρίζονται ως ανεπτυγμένες είναι εμπορικά διαθέσιμες, ωστόσο η εφαρμογή τους σε πραγματικά συστήματα, ιδίως μεγάλης κλίμακας, είναι ακόμα περιορισμένη.



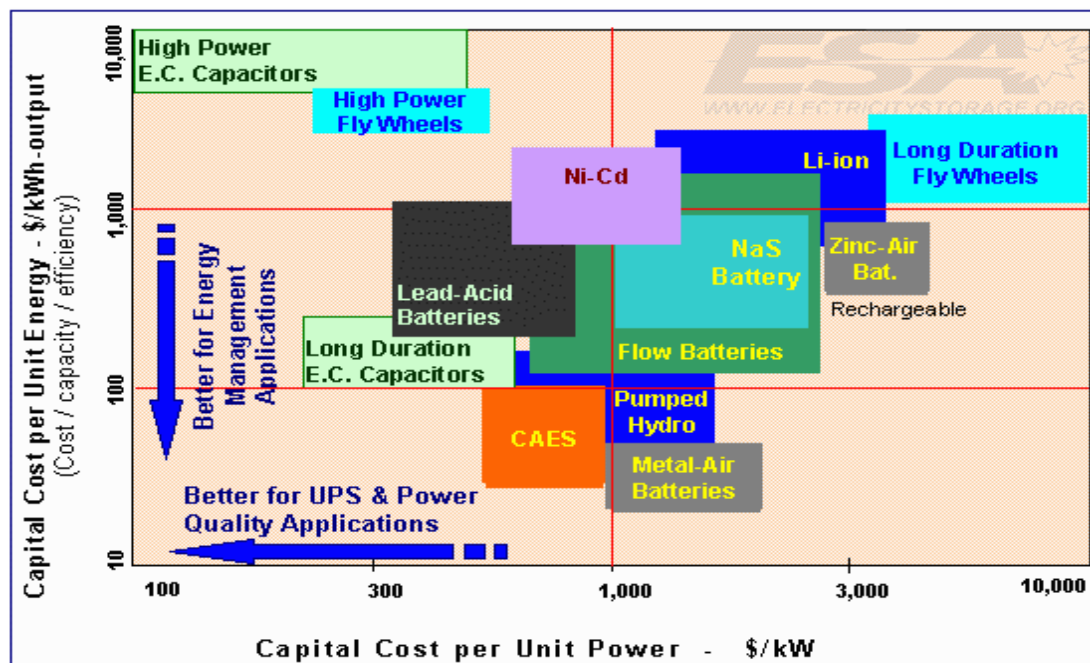
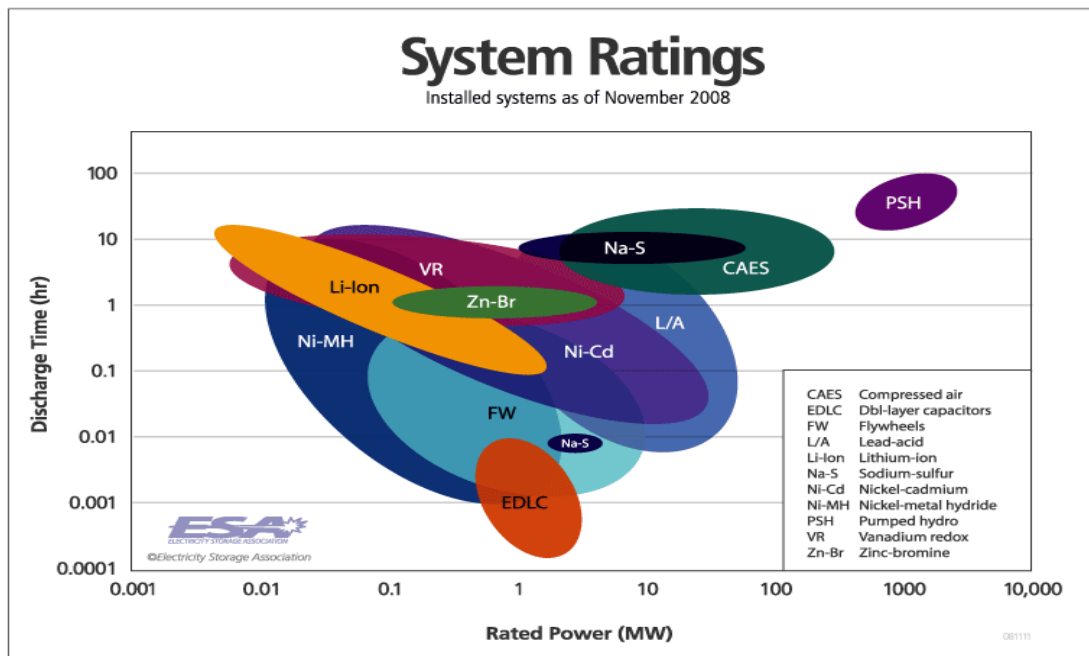
Σχ. 2.10 Τεχνολογική ωριμότητα των εξεταζόμενων τεχνολογιών αποθήκευσης.

Με κριτήριο το βαθμό απόδοσης σε ένα πλήρη κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης (roundtrip efficiency) οι τεχνολογίες αποθήκευσης κατατάσσονται όπως φαίνεται στο Σχ. 2.11.



Σχ. 2.11 Roundtrip efficiency των εξεταζόμενων τεχνολογιών αποθήκευσης.

Επιπλέον παρουσιάζονται δύο ακόμα διαγράμματα στα οποία συγκρίνονται κάποιες από τις τεχνολογίες με κριτήριο το εύρος ισχύος εφαρμογών για τις οποίες είναι κατάλληλες και το επενδυτικό κόστος.



Σχ. 2.12 Κατάλληλο εύρος ισχύος και επενδυτικό κόστος των εξεταζόμενων τεχνολογιών αποθήκευσης.

## 2.17 Σύγκριση των εφαρμογών των κυριότερων αποθηκευτικών μέσων

Με κριτήριο την ταχύτητα εκφόρτισης, πρώτα στην κλίμακα είναι τα υπεραγωγίμα πηνία και οι υψηλής ισχύος πυκνωτές με χρόνο εκφόρτισης λίγα δευτερόλεπτα. Η ισχύς των πυκνωτών υψηλής ισχύος κυμαίνεται από 100kW ως 1MW. Με χρόνο εκφόρτισης αρκετά δευτερόλεπτα ως και μερικά λεπτά ακολουθούν οι υψηλής ισχύος στρεφόμενες μάζες (flywheels), για συστήματα ισχύος από 10 ως λίγες εκατοντάδες kW. Στη συνέχεια ακολουθούν με τη σειρά οι μπαταρίες λιθίου – ιόντος, νικελίου – καδμίου, μολύβδου – οξέως και οι υψηλής ενέργειας υπέρ – πυκνωτές (super capacitors) με χρόνο εκφόρτισης αρκετά λεπτά ως και μία ώρα αντίστοιχα. Η ισχύς των συστημάτων με μπαταρίες λιθίου – ιόντος κυμαίνεται από 1 ως 100kW, με μπαταρίες νικελίου – καδμίου από 1kW ως 5MW, με μπαταρίες μολύβδου - οξέως από 1kW ως 10MW και τέλος για τους υψηλής ενέργειας υπέρ - πυκνωτές από 5 ως 100kW. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και οι μακράς διάρκειας στρεφόμενες μάζες για συστήματα ισχύος ως και 5kW περίπου. Στην τελευταία κατηγορία με χρόνο εκφόρτισης της τάξεως κάποιων ωρών βρίσκονται οι μπαταρίες μετάλλου – αέρος για συστήματα ισχύος ως 10kW, οι μπαταρίες ροής ZnBr, VRB, PSB για συστήματα ισχύος από 10kW ως 10MW, ενώ στην ίδια κατηγορία για συστήματα 1GW κατάλληλη είναι οι αντλησιοταμίευση και τα συστήματα συμπιεσμένου αέρα.

Ως προς τη διάρκεια αποθήκευσης τα αποθηκευτικά μέσα μπορούν να ταξινομηθούν σε 4 κατηγορίες:

- Διατάξεις πολύ βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης – κατάλληλες για εφαρμογές ποιότητας ισχύος
- Διατάξεις βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης – κατάλληλες για εφαρμογές εξομάλυνσης διακυμάνσεων της αιολικής παραγωγής
- Διατάξεις μεσοπρόθεσμης αποθήκευσης – κατάλληλες για εφαρμογές εξομάλυνσης φορτίου
- Διατάξεις μακροπρόθεσμης αποθήκευσης – κατάλληλες για αποθέματα αιολικής ενέργειας υψηλής χωρητικότητας

**Πιν. 2-2 Εφαρμογές των κυριότερων αποθηκευτικών μέσων**

Αποθηκευτική Διάταξη	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αντλησιοταμίευση (pumped storage)	Υψηλή χωρητικότητα, χαμηλό κόστος	Απαιτεί ειδική τοποθεσία
CAES	Υψηλή χωρητικότητα, χαμηλό κόστος	Απαιτεί ειδική τοποθεσία και αέριο καύσιμο
Μπαταρίες ροής (flow): PSB, VRBr, ZnBr	Υψηλή χωρητικότητα, ανεξάρτητη εκτίμηση ισχύος - ενέργειας	Χαμηλή πυκνότητα ενέργειας
Μετάλλου - αέρος	Πολύ υψηλή πυκνότητα ενέργειας	Δύσκολη η ηλεκτρική φόρτιση

NaS	Υψηλή πυκνότητα ισχύος και ενέργειας, υψηλή αποτελεσματικότητα	Κόστος παραγωγής, μέτρα ασφαλείας (λόγω σχεδιασμού)
Li – ion	Υψηλή πυκνότητα ισχύος και ενέργειας, υψηλή αποτελεσματικότητα	Υψηλό κόστος παραγωγής, απαιτεί ειδικό κύκλωμα φόρτισης
Ni – Cd	Υψηλή πυκνότητα ενέργειας και ισχύος, αποτελεσματικότητα	
Άλλες ενισχυμένες μπαταρίες	Υψηλή πυκνότητα ενέργειας και ισχύος	Υψηλό κόστος παραγωγής
Μολύβδου – οξέος	Χαμηλό αρχικό κόστος	Περιορισμένος κύκλος ζωής σε βαθιά εκφόρτιση
Στρεφόμενες μάζες (flywheels)	Υψηλή ισχύς	Χαμηλή πυκνότητα ενέργειας
SMES, DSMES – Υπεραγωγίμα Πηνία	Υψηλή ισχύς	Χαμηλή πυκνότητα ενέργειας, υψηλό κόστος παραγωγής
E.C Capacitors	Μεγάλος κύκλος ζωής, υψηλή αποτελεσματικότητα	Χαμηλή πυκνότητα ενέργειας

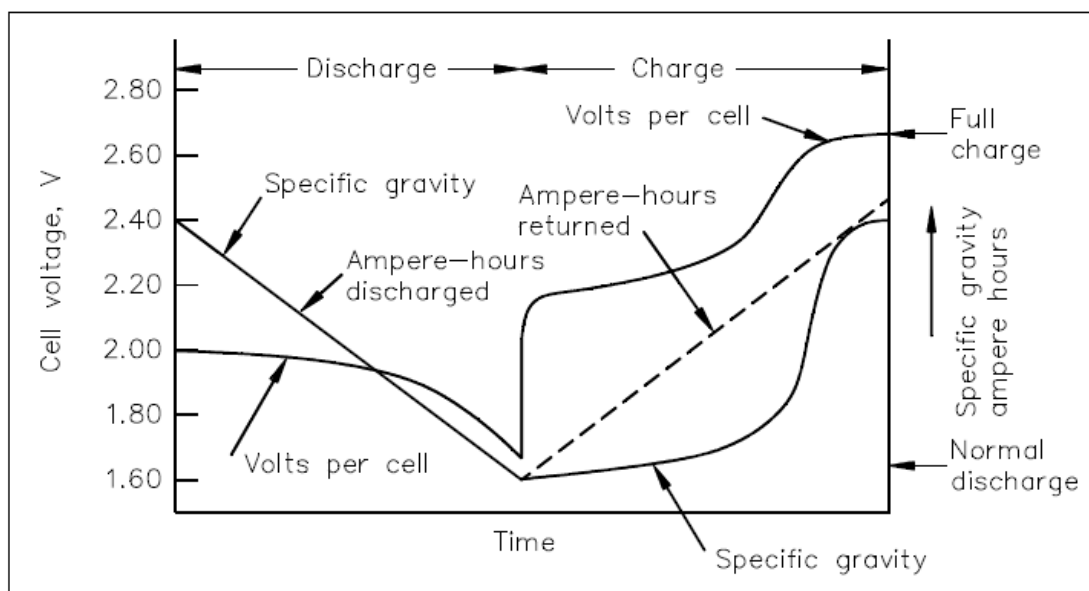


## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ-ΟΞΕΩΣ ΚΑΙ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗΣ ΤΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥΣ

#### 3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά Συσσωρευτών

Πριν προχωρήσουμε στην περιγραφή των βασικών λειτουργικών χαρακτηριστικών των μπαταριών μολύβδου-οξέως θα αναφερθούμε σε κάποιες γενικές έννοιες για όλους τους τύπους συσσωρευτών. Αρχικά, η χωρητικότητα  $C$  των συσσωρευτών εκτός από μονάδες ενέργειας (Wh) μετράται και σε μονάδες φορτίου (Ah) και σημαίνει ότι μπορεί να αποδώσει  $C$  Ampere ρεύματος για μία ώρα ή  $C/n$  Ampere για  $n$  ώρες. Η τάση φόρτισης δεν παραμένει σταθερή σε όλη τη διαδικασία φόρτισης, ενώ το ίδιο ισχύει και για την τάση εκφόρτισης. Η τυπική μεταβολή της τάσης για μπαταρίες μολύβδου-οξέως απεικονίζεται στο Σχ. 3.1 από όπου διαπιστώνεται ότι γενικά η τάση φόρτισης είναι υψηλότερη από την τάση εκφόρτισης.

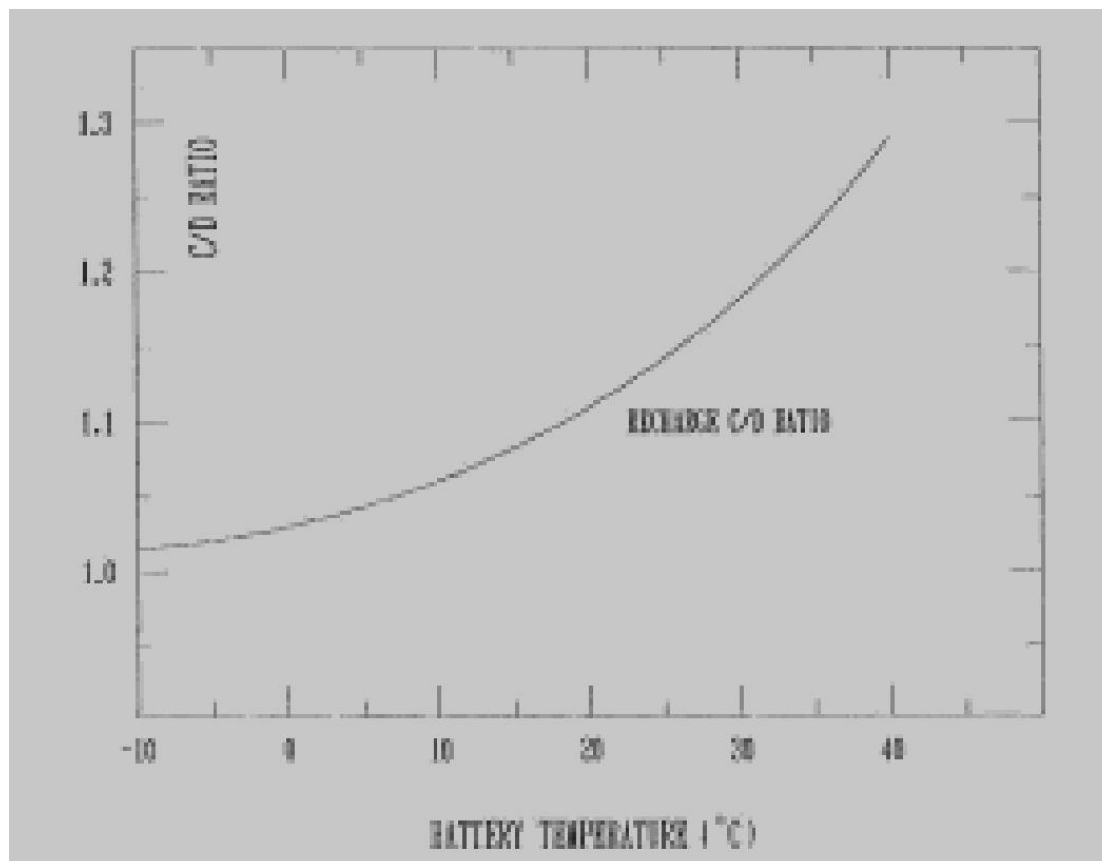


**Σχ. 3.1 Μεταβολή της τάσης, του ειδικού βάρους του ηλεκτρολύτη, και του αποδιδόμενου φορτίου σε συσσωρευτές μολύβδου-οξέως κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση.**

Μετά την απόδοση ενός ποσού φορτίου από μία μπαταρία απαιτείται χρήση υψηλότερου ποσού ενέργειας για την επαναφορά της στην αρχική κατάσταση φορτίου. Ο λόγος μεταξύ λαμβανόμενου και αποδιδόμενου φορτίου εξαρτάται από τους ρυθμούς φόρτισης και εκφόρτισης καθώς και από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Στο Σχ. 3.2 δίνεται η μεταβολή του λόγου με τη θερμοκρασία για συσσωρευτές Ni-Cd, από το οποίο φαίνεται ότι σε θερμοκρασία  $20^{\circ}\text{C}$  ο λόγος ισούται με 1.1. Ο ενεργειακός βαθμός απόδοσης της μπαταρίας σε ένα πλήρη κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης (roundtrip efficiency) είναι ο λόγος της αποδιδόμενης ενέργειας προς την ενέργεια φόρτισης μέχρι να φορτιστεί από κατάσταση πλήρους εκφόρτισης στα ονομαστικά της. Για παράδειγμα για συσσωρευτές Ni-Cd με μέση τιμή τάσης εκφόρτισης 1.2 V, μέση τιμή τάσης φόρτισης 1.45 V και λόγο λαμβανόμενου-

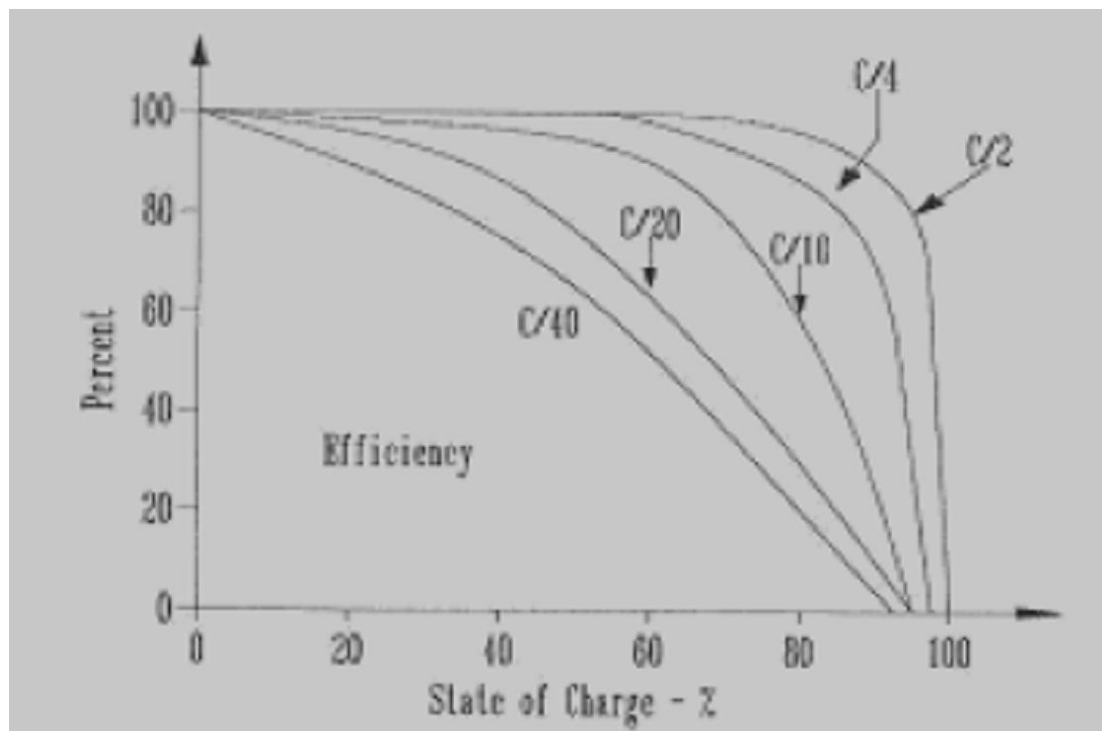
αποδιδόμενου φορτίου 1.1 η τιμή του roundtrip efficiency υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\eta_n = 1.2 * C / 1.45 * 1.1 * C = 0.75 \quad (4.1)$$



**Σχ. 3.2 Επιρροή της θερμοκρασίας στο λόγο λαμβανόμενου-αποδιδόμενου φορτίου για συσσωρευτές Ni-Cd.**

Η μοντελοποίηση των απωλειών σε έναν κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης μπορεί να γίνει και με την εισαγωγή του μεγέθους της εσωτερικής αντίστασης της μπαταρίας, η οποία εξαρτάται από το SOC, τη θερμοκρασία και κατασκευαστικά από το εμβαδό των ηλεκτροδίων. Αύξηση του εμβαδού των ηλεκτροδίων, αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι κάποιο όριο και υψηλή τιμή του SOC συνεπάγονται ελάττωση της εσωτερικής αντίστασης. Ένα μέγεθος που λανθασμένα συγχέεται με τον ενεργειακό βαθμό απόδοσης είναι η απόδοση φόρτισης. Πρόκειται για το ποσοστό της ενέργειας που αποθηκεύεται ηλεκτροχημικά στο εσωτερικό του συσσωρευτή επί της συνολικής ενέργειας που παρέχεται στα τερματικά άκρα του. Εν γένει η απόδοση φόρτισης προσεγγίζει το 100% όταν η μπαταρία είναι εντελώς άδεια και τείνει προς το μηδέν όταν η μπαταρία έχει σχεδόν φορτιστεί πλήρως. Το σημείο γονάτου στο οποίο μεταβάλλεται σημαντικά ο βαθμός απόδοσης φόρτισης εξαρτάται από το ρυθμό φόρτισης. Χαρακτηριστικές καμπύλες αποδοτικότητας φόρτισης για διάφορους ρυθμούς φόρτισης δίνονται στο Σχ. 3.3.



**Σχ. 3.3 Αποδοτικότητα φόρτισης ως προς το SOC για διάφορους ρυθμούς φόρτισης.**

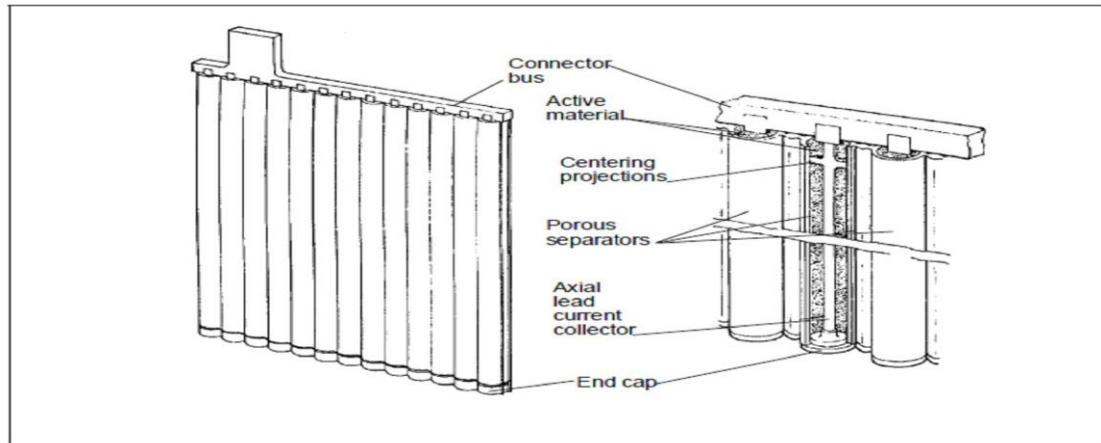
Όταν η απόδοση φόρτισης είναι μηδέν όλη η προσφερόμενη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα και στην περίπτωση που ένας συσσωρευτής υπερφορτίζεται με υψηλότερο ρυθμό από τον ρυθμό αυτοεκφόρτισης υπερθερμαίνεται και σε συνδυασμό με την έκλυση εύφλεκτων αερίων υπάρχει κίνδυνος έκρηξης. Η θερμοκρασία αποτελεί γενικά σημαντικό παράγοντα επιρροής του τρόπου λειτουργίας των συσσωρευτών. Η απόδοση φόρτισης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η χωρητικότητα μειώνεται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται ή μειώνεται πάνω από ένα εύρος και πέφτει απότομα όταν θερμοκρασία γίνεται μικρότερη από το σημείο «ψύξης». Επίσης, η εσωτερική αντίσταση αυξάνεται καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, ενώ η διάρκεια ζωής επηρεάζεται αρνητικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η διάρκεια ζωής των συσσωρευτών επηρεάζεται γενικά από τα βάθη εκφόρτισης τα οποία υφίσταται και από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Για τη μεγιστοποίηση της διάρκειας ζωής προτείνεται η πλήρης επαναφόρτιση των συσσωρευτών έπειτα από μερική εκφόρτιση τους, ενώ εκφορτίσεις κάτω από το ελάχιστο επιτρεπόμενο SOC μειώνουν δραστικά τη διάρκεια ζωής.

### 3.2 Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Συσσωρευτών Μολύβδου-Οξέως

Ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής των μπαταριών μολύβδου-οξέως καθορίζεται η καταλληλότητα τους για διαφορετικές εφαρμογές. Για εφαρμογές διαχείρισης ενέργειας, όπου απαιτούνται συχνά εκφορτίσεις σε βάθος άνω του 20%, η καταλληλότερη επιλογή περιλαμβάνει συσσωρευτές σωληνωτής μορφής (tubular plate – βλ. Σχ. 3.4) με ενεργό υλικό από κράμα μολύβδου και αντιμονίου. Στη διάταξη αυτή το ρεύμα ρέει μέσα από τους σωλήνες που κατασκευάζονται από πορώδες πλαστικό ή από ειδικό υλικό με βάση το γυαλί.

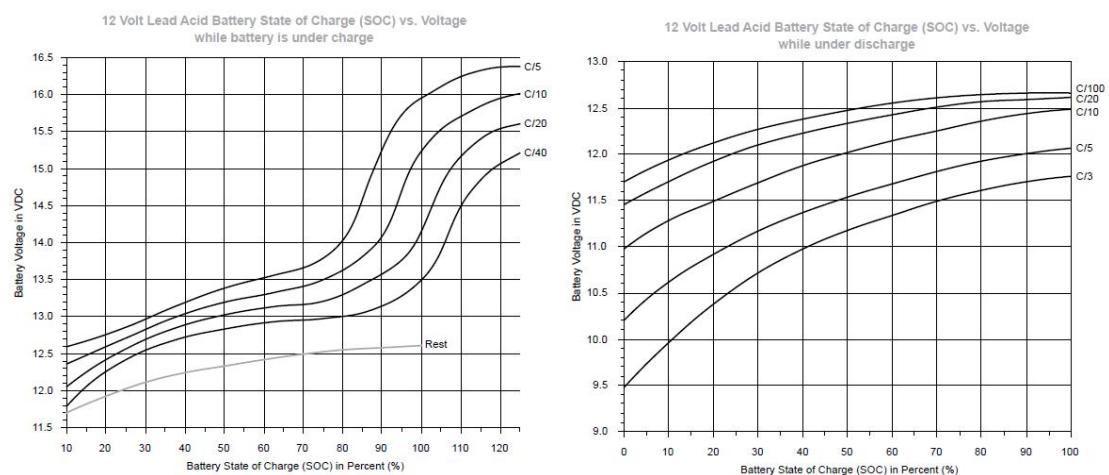
Μετά την κατασκευή των σωλήνων προστίθεται το ενεργό υλικό και τέλος το σώμα βυθίζεται στον ηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια περιγράφονται οι παράγοντες που

επιδρούν στον τρόπο λειτουργίας και στη διάρκεια ζωής των μπαταριών μολύβδου-οξέως.



**Σχ. 3.4** Τυπική κατασκευή συσσωρευτών σωληνωτού τύπου.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στις μπαταρίες μολύβδου-οξέως η τάση και η χωρητικότητα επηρεάζονται σημαντικά από τους ρυθμούς φόρτισης και εκφόρτισης. Στο Σχ. 4.5 δίνονται οι καμπύλες φόρτισης και εκφόρτισης για μία τυπική μπαταρία 12 Volt, όπου είναι φανερή η ύπαρξη ενός «γονάτου» μετά το οποίο η μείωση της τάσης είναι ραγδαία. Η θέση του γονάτου προσδιορίζει στην ουσία το εύρος τάσης που είναι αξιοποιήσιμο και συνεπώς τη χωρητικότητα που δύναται να αποδοθεί για κάθε ρυθμό εκφόρτισης. Κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος συσσωρευτών ο αριθμός των κελιών που πρέπει να συνδεθούν σε σειρά μπορεί να υπολογιστεί διαιρώντας την ελάχιστη επιτρεπόμενη τιμή της τάσης για την αρμονική λειτουργία του συστήματος (τάση γονάτου) με το κατώτερο επίπεδο τάσης που προσεγγίζει το κάθε κελί όταν υποβάλλεται στο ρυθμό εκφόρτισης που θα απαιτεί το σύστημα κατά τη λειτουργία του. Ακολούθως, στον Πιν. 3-1 δίνονται χαρακτηριστικές τιμές της τάσης του κελιού ενός συσσωρευτή για διάφορα σενάρια λειτουργίας. Είναι φανερό ότι αύξηση του ρεύματος εκφόρτισης ή ισοδύναμα ελάττωση του χρόνου εκφόρτισης έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση της ικανότητας απόδοσης ενέργειας.

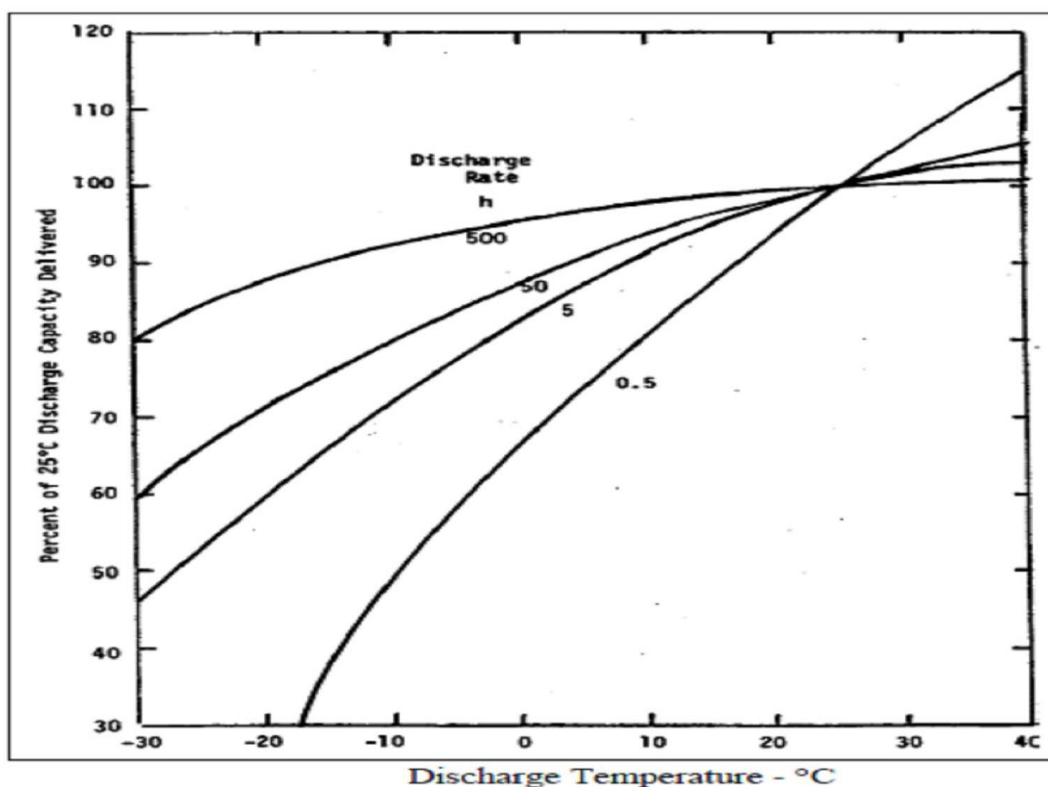


**Σχ. 3.5** Τυπικές καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης που απεικονίζουν τη μεταβολή της τάσης ανάλογα με τους ρυθμούς φόρτισης και εκφόρτισης.

Cell Discharge Characteristics						
Discharge Time	Discharge Current	Discharge Capacity	Cell Initial Volts	Cell Average Volts	Cell Final Volts	Energy Output
<u>h</u>	<u>A</u>	<u>Ah</u>	<u>V</u>	<u>V</u>	<u>V</u>	<u>Wh</u>
100	20	2000	2.09	1.99	1.80	3980
50	38	1900	2.08	1.97	1.78	3740
10	160	1600	2.05	1.95	1.75	3120
5	290	1450	1.89	1.92	1.70	2780
1	1000	1000	1.77	1.60	1.48	1600

**Πιν. 3-1 Χαρακτηριστικά εκφόρτισης συσσωρευτών Pb-acid για διάφορα σενάρια λειτουργίας.**

Στους συσσωρευτές μολύβδου-οξέως ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στο ειδικό βάρος του ηλεκτρολύτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ειδικό βάρος του ηλεκτρολύτη, ενώ αντίθετα η μείωση το ελαττώνει. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες το ειδικό βάρος μπορεί να πάρει τόσο χαμηλή τιμή που σταματάει η διαδικασία εκφόρτισης και λέμε ότι ο ηλεκτρολύτης παγώνει. Το ειδικό βάρος μειώνεται κατά την εκφόρτιση και αυξάνεται εκ νέου κατά την επαναφόρτιση. Η αύξηση του ειδικού βάρους αυξάνει τη χωρητικότητα του συσσωρευτή, αλλά από την άλλη μεριά μειώνει τη διάρκεια ζωής. Η συνδυασμένη επίδραση της θερμοκρασίας και του ρυθμού εκφόρτισης στην ικανότητα απόδοσης ενέργειας δίνεται σχηματικά στο Σχ. 3.6.



**Σχ. 3.6 Επίδραση του ρυθμού εκφόρτισης και της θερμοκρασίας στην ικανότητα απόδοσης ενέργειας του συσσωρευτή.**

Υπάρχει μία πληθώρα μεθόδων φόρτισης των συσσωρευτών μολύβδου-οξέως που χρησιμοποιούνται ανάλογα με την εφαρμογή. Από τις παρακάτω μεθόδους, η 6η είναι αυτή που χρησιμοποιείται κατά κόρον σε εφαρμογές που απαιτούν την

εκφόρτιση των συσσωρευτών σε μεγάλα βάθη, όπως σε εφαρμογές διαχείρισης ενέργειας σε υβριδικά συστήματα.

1. Σταθερό ρεύμα φόρτισης.
2. Σταθερό ρεύμα φόρτισης με κλίμακα μειούμενων τιμών ρεύματος.
3. Σταθερή τάση φόρτισης.
4. Ελεγχόμενο σταθερό μέτρο τάσης υπό σταθερό ρεύμα εκκίνησης.
5. Ελεγχόμενο σταθερό μέτρο τάσης υπό σταθερό ρεύμα τερματισμού.
6. Ελεγχόμενο σταθερό μέτρο τάσης υπό σταθερό ρεύμα εκκίνησης και τερματισμού.
7. Χρήση «taper charge» με το οποίο ο ρυθμός φόρτισης μειώνεται όσο η μπαταρία τείνει να φορτιστεί πλήρως.

### 3.3 Μοντέλα Προσομοίωσης Λειτουργίας Συσσωρευτών

Προκειμένου να προσομοιωθεί η λειτουργία ενός αυτόνομου συστήματος πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα μαθηματικό μοντέλο που να περιγράφει ικανοποιητικά τη λειτουργία των μπαταριών του συστήματος. Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας αριθμός μοντέλων που προσεγγίζουν με διαφορετικό τρόπο τις ιδιότητες των μπαταριών και που ποικίλουν από λεπτομερή ηλεκτροχημικά μοντέλα έως και στοχαστικά μοντέλα υψηλού επιπέδου. Τα μοντέλα αυτά περιγράφουν τη μεταβολή των βασικών φυσικών μεγεθών της μπαταρίας (χωρητικότητα, τάση, ενέργεια) αλλά υπολογίζουν και τη διάρκεια ζωής τους. Τα περισσότερο γνωστά είναι το ηλεκτροχημικό μοντέλο του Doyle (πρόγραμμα Dualfoil), το μοντέλο του Peukert, το μοντέλο του Rakhmatov, το KiBaM, η στοχαστική έκδοση του KiBaM, καθώς και το στοχαστικό μοντέλο των Chiasserini και Rao. Κάθε ένα από αυτά τα μοντέλα διακρίνεται από την ακρίβεια του και από την δυνατότητα που παρέχει για τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής συγκεκριμένου τύπου μπαταρίας.

Η διάρκεια ζωής εξαρτάται, όπως έχει αναφερθεί, από τον ρυθμό απόδοσης ενέργειας και από τον τρόπο χρήσης. Εάν για παράδειγμα υφίστανται μεγάλα χρονικά διαστήματα μη χρήσης της μπαταρίας τότε υπάρχει η δυνατότητα επανάκτησης μέρους της χαμένης χωρητικότητας. Τα περισσότερα από τα μοντέλα μπαταριών λαμβάνουν υπόψη μόνο την απόδοση ενέργειας και όχι τον τρόπο απόδοσης ενέργειας και γενικότερα τον τρόπο χρήσης. Η καταλληλότητα των μοντέλων ανάλογα με τον τύπο μπαταρίας και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πιν. 3-2.

	battery type	R.C. effect	Recov effect	# pars.	accuracy
Dualfoil [1, 2, 3]	Li-ion	+	+	> 50	very high
Electrical circuit [5]	Ni-Cd, alkaline Lead-acid	+	+	15-30	medium
Peukert [6]	all	+	-	2	medium, 10% error
Rakhmatov [6]	Li-ion	+	+	2	high ,5% error
KiBaM [10]	Lead-acid	+	+	2	high
Chiasserini [14, 15, 16, 17]	Li-ion	-	+	2	high, 1% error
Stochastic KiBaM [13]	Ni-MH	+	+	2	high, 2% error

**Πιν. 3-2 Σύνοψη μοντέλων συσσωρευτών.**

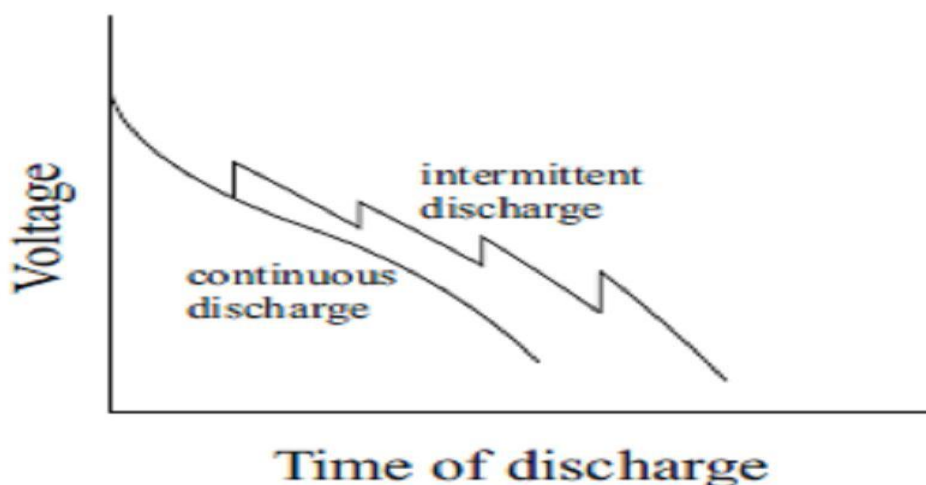
Το ηλεκτροχημικό μοντέλο είναι το πιο ακριβές και θεωρείται το μοντέλο πρότυπο βάσει του οποίου συγκρίνονται τα αποτελέσματα όλων των άλλων μεθόδων πρόβλεψης της διάρκειας ζωής, ωστόσο είναι πολύ δύσκολο προς χρήση. Αυτό συμβαίνει γιατί για να μπορέσει κάποιος να το χρησιμοποιήσει θα πρέπει να μπορεί

να δώσει σαν είσοδο περίπου 50 παραμέτρους που εξαρτώνται από το συγκεκριμένο τύπο της μπαταρίας που μελετάται. Το ηλεκτροχημικό μοντέλο χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση μπαταριών ιόντων λιθίου.

Ανάλογη δυσκολία στη χρήση αλλά και μειωμένη ακρίβεια παρουσιάζει το μοντέλο των ηλεκτρικών κυκλωμάτων, που είναι κατάλληλο για μπαταρίες μολύβδου-οξέως, νικελίου καδμίου και αλκαλικές μπαταρίες.

Η μέθοδος του Peukert είναι μία απλή μέθοδος που δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε εφαρμογές όπου έχουμε συνεχή και όχι διακοπτόμενη εκφόρτιση των μπαταριών. Πέραν της ευκολίας στη χρήση του, το πλεονέκτημα του μοντέλου αυτού είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί για όλους τους τύπους μπαταριών. Αντίθετα, το αρνητικό του είναι ότι υποεκτιμά την ιδιότητα επαναφόρτισης των μπαταριών (recovery effect – βλ. Σχ. 3.7), ενώ υποεκτιμά και την επίπτωση στην διάρκεια ζωής των μπαταριών από τις μικρές περιόδους φόρτισης και εκφόρτισης. Το στοχαστικό μοντέλο του Chiaserrini είναι και αυτό σχετικά περιορισμένο αφού δίνει βάση κυρίως στην ικανότητα επαναφόρτισης των μπαταριών. Το μοντέλο αυτό έχει σχεδιαστεί για να συνυπολογίζει στην εκτίμηση της διάρκειας ζωής των μπαταριών την επίδραση στιγμιαίων ρευμάτων εκφόρτισης, ενώ δεν λαμβάνει υπόψη τυχαίες τιμές φορτίων με διάφορες τιμές ρευμάτων εκφόρτισης.

Από την άλλη μεριά, το KiBaM και το μοντέλο του Rakhmatov λαμβάνουν υπόψη τόσο τη μεταβολή της χωρητικότητας και της τάσης με το ρυθμό εκφόρτισης όσο και την ιδιότητα επαναφόρτισης. Και τα δύο αυτά μοντέλα χρησιμοποιούν ένα σύστημα δύο διαφορικών εξισώσεων για να περιγράψουν τον τρόπο λειτουργίας των μπαταριών ενώ δίνουν τη δυνατότητα στο μελετητή να εκτιμήσει την διάρκεια ζωής των μπαταριών για διάφορους τρόπους φόρτισης και εκφόρτισης. Το μοντέλο του Rakhmatov χρησιμοποιείται για συσσωρευτές Li-ion ενώ το KiBaM για μολύβδου οξέως. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι το KiBaM μιας και κρίνεται το καταλληλότερο για την προσομοίωση της λειτουργίας και την εκτίμηση της διάρκειας ζωής των μπαταριών μολύβδου οξέως του υβριδικού συστήματος.



**Σχ. 3.7 Το φαινόμενο επαναφόρτισης (recovery effect). Σε μη συνεχείς εκφορτίσεις η μπαταρία μπορεί να επανακτήσει μέρος της απολεσθείσας ενέργειας κατά τη διάρκεια ουδέτερων διαστημάτων.**

### 3.4 Διαφορές παρασκευής κοινών μπαταριών με μπαταρίες τύπου VRLA

Είναι χαρακτηριστικό ότι δεν υπάρχουν διαφορές στην τεχνολογία κατασκευής πλακών για τις κοινές μπαταρίες και για τις μπαταρίες τύπου VRLA. Οι δύο τύποι διαφέρουν μόνο στη μέθοδο διαχωρισμού των πλακών, την ποσότητα και τον τύπο του ηλεκτρολύτη και το σχεδιασμό της ίδιας της μπαταρίας. Η μετάβαση από την κατασκευή μπαταριών υγρού τύπου σε VRLA, μπορεί να δημιουργήσει τα παρακάτω προβλήματα:

- Η αντικατάσταση των κραμάτων Pb-An, με Pb-Ca μειώνει την κρυσταλλική αντοχή των πλεγμάτων με αποτέλεσμα η διόγκωση των πλακών να αποτελεί πρόβλημα εξαιτίας πιθανής διακοπής του εσωτερικού κυκλώματος της μπαταρίας.
- Με την κατασκευή μπαταριών VRLA η απώλεια του νερού μειώνεται σε τέτοιο βαθμό ώστε να μην είναι απαραίτητη η συμπλήρωση του, όπως συμβαίνει στις μπαταρίες υγρού τύπου. Παρ' όλα αυτά η έκλυση υδρογόνου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και η διάβρωση του πλέγματος μπορεί να οδηγήσουν σε απώλεια νερού (H<sub>2</sub>O).
- Η στρωματοποίηση του οξέος του ηλεκτρολύτη δεν μπορεί να αντιμετωπισθεί με υπερφόρτιση λόγω της χαμηλής ποσότητας του δεύτερου εντός της μπαταρίας. Επίσης η απώλεια του H<sub>2</sub>O δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί καθώς οι μπαταρίες αυτές κατασκευάζονται σφραγισμένες.
- Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός της μπαταρίας με το O<sub>2</sub> μπορεί να οδηγήσουν σε ανεπαρκή φόρτιση είτε της θετικής είτε της αρνητικής πλάκας.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΤΥΠΟΥ AGM

#### 4.1 Χαρακτηριστικά Συσσωρευτών AGM

Στις μπαταρίες AGM ο ηλεκτρολύτης είναι ακινητοποιημένο σε διαχωριστές με πολύ υψηλό πορώδες υλικό άνω του 90% μια τυπική τιμή είναι το 93%. Το γυάλινες ίνες είναι έχουν υψηλή δυνατότητα απορρόφησης. Οι υαλοίνες έχουν ένα μέσο μέγεθος πόρων μερικών μικρομέτρων(0.5-1μm διάμετρος). Οι λεπτές ίνες είναι πολύ πιο ακριβές από τις χονδροειδές, ένας συμβιβασμός που γίνεται συχνά, είναι ο συνδυασμός, για παράδειγμα, το ένα τρίτο από λεπτές ίνες και τα δύο τρίτα χονδροειδές ίνες. Η απόφαση σχετικά με αυτό το ποσοστό επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του διαχωριστή ο οποίος όμως επηρεάζεται και από άλλες παραμέτρους, π.χ. ύγρανση και μέγεθος των πόρων. Οι έρευνες στις μπαταρίες με διαφορετικά ποσοστά από λεπτές ίνες στον διαχωριστή έχουν δείξει ότι μια υψηλότερη τιμή από λεπτές ίνες είναι χρήσιμη για τη μείωση δημιουργίας στρωμάτων του οξέος και αύξησης της διάρκειας ζωής. Τα υαλονήματα με 100% λεπτές ίνες χρησιμοποιούνται σπάνια λόγω του υψηλού κόστους του υλικού αυτού. Για ακραίες συνθήκες, η χρήση 100% λεπτές ίνες, ή μείγμα με ένα μεγάλο ποσοστό από αυτές, είναι μια καλή επιλογή. Για μπαταρίες AGM, σε γενικές γραμμές, ο διαχωριστής γίνεται από 100% ίνες γυαλιού. Μερικά συνθετικά ενίσχυσης για τις ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να βελτιώσουν την αντοχή του διαχωριστή. Αν και η έκδοση 100% από ίνες γυαλιού έχει κάποια πλεονεκτήματα, οι μηχανικές ιδιότητες είναι σχετικά φτωχές, και αυτό είναι ένα μειονέκτημα κατά την επεξεργασία της πλάκας και για την αποφυγή βραχυκυκλωμάτων στο εσωτερικό της μπαταρίας. Ως συμβιβαστική λύση, μερικές φορές ένα μικρό ποσοστό από οργανικές ίνες προστίθενται. Η υψηλή πορώδες δομή τους, καθιστά το διαχωριστή με εξαιρετικά χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση, γεγονός που καθιστά πιο κατάλληλη σε υψηλά ποσοστά εκφόρτισης.

Οι μπαταρίες AGM διακρίνονται είτε για τη διάρκεια ζωής τους είτε για την πυκνότητα της ενέργειας τους ή για την ισχύ τους. Για μια AGM μπαταρία μακράς διάρκειας, 12 V, 80 Ah με αναμενόμενη διάρκεια ζωής 12 ετών σε 20 ° C με ένα ρεύμα 120 A, η χωρητικότητα εκφόρτισης είναι περίπου 35 Ah. Ο χρόνος εκφόρτισης είναι περισσότερος από 17 λεπτά και η τάση είναι σε σχετικά υψηλό επίπεδο για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτό είναι ένα τυπικό χαρακτηριστικό της υψηλής ισχύος, της AGM μπαταρίας.

Χρησιμοποιείται για συστήματα τηλεπικοινωνιών καθώς και για όλες τις εφαρμογές, όπου η μεγάλη διάρκεια ζωής, υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, και μέτρια προς υψηλή ισχύς απαιτούνται.

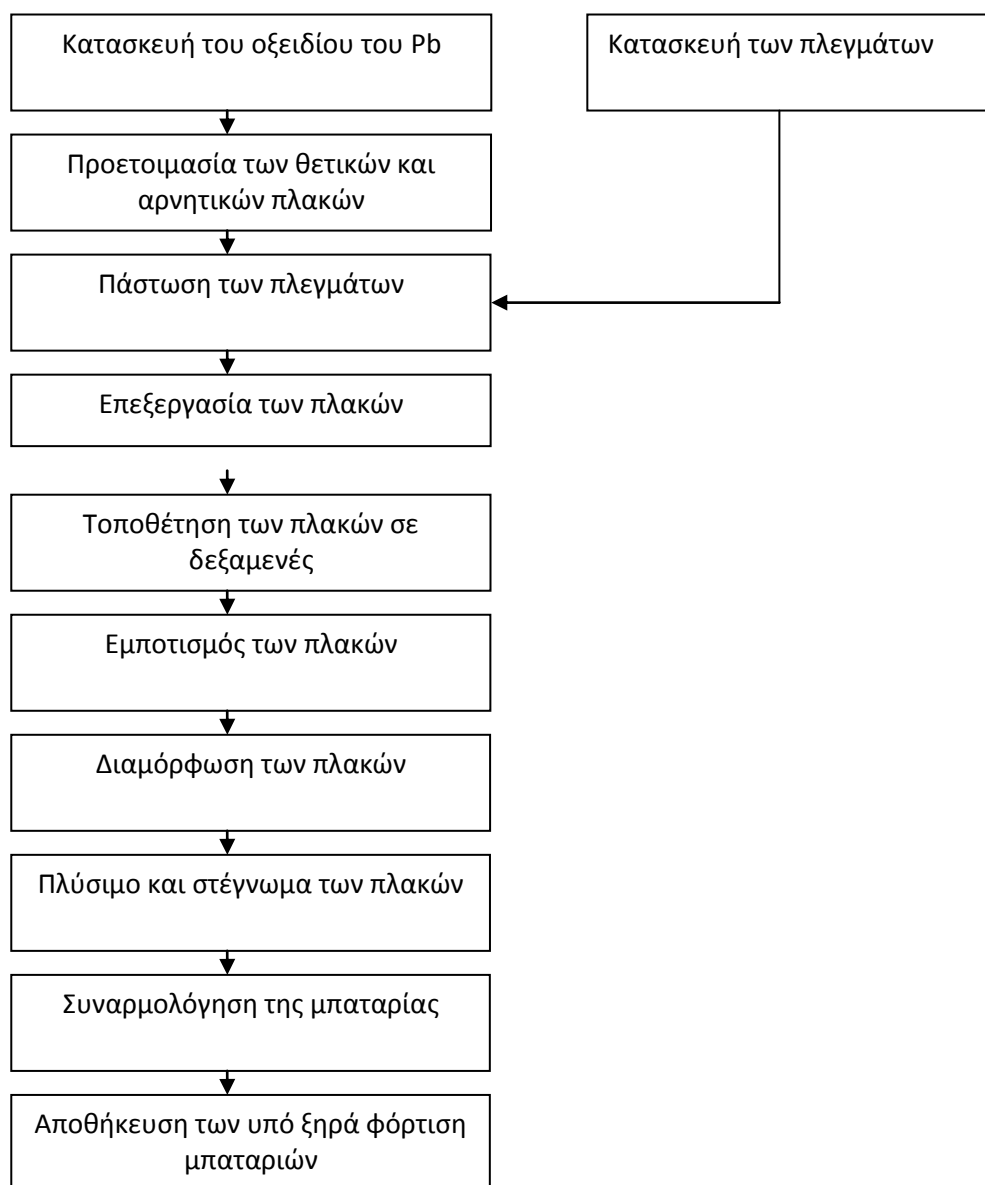
Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ειδικά κάτω από 0 ° C, υπάρχει μια σημαντική μείωση της ικανότητας της μπαταρίας. Αυτό σημαίνει ότι μια υπερβολικά χαμηλή θερμοκρασία πρέπει να αποφεύγεται αν η πλήρης απόδοση της μπαταρίας είναι απαραίτητη. Από την άλλη πλευρά, υπάρχει μια αύξηση της χωρητικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας της μπαταρίας, αλλά, αν και αυτό είναι ένα πλεονέκτημα σε σχέση με τη διαθέσιμη ενέργεια, υψηλότερες θερμοκρασίες πρέπει να αποφεύγονται, επειδή υπάρχει μια σημαντική μείωση της διάρκειας ζωής της μπαταρίας.

Εκτός από την υψηλή απόδοση ισχύος, οι μπαταρίες AGM έχουν καλή συμπεριφορά φόρτισης. Η θερμοκρασία μέσα σε μια μπαταρία αυξάνεται κατά τη διάρκεια φόρτισης. Δοκιμές έχουν δείξει ότι μπορεί να είναι εμφανή μια αύξηση της

εσωτερικής θερμοκρασίας των μπαταριών είναι όμως μέσα σε ανεκτά όρια. Έτσι, η γρήγορη φόρτιση είναι αποδεκτός τρόπος για την αποκατάσταση της μπαταρίας. Υπό ορισμένες συνθήκες, όμως, ο έλεγχος της θερμοκρασία της μπαταρίας είναι απαραίτητος.

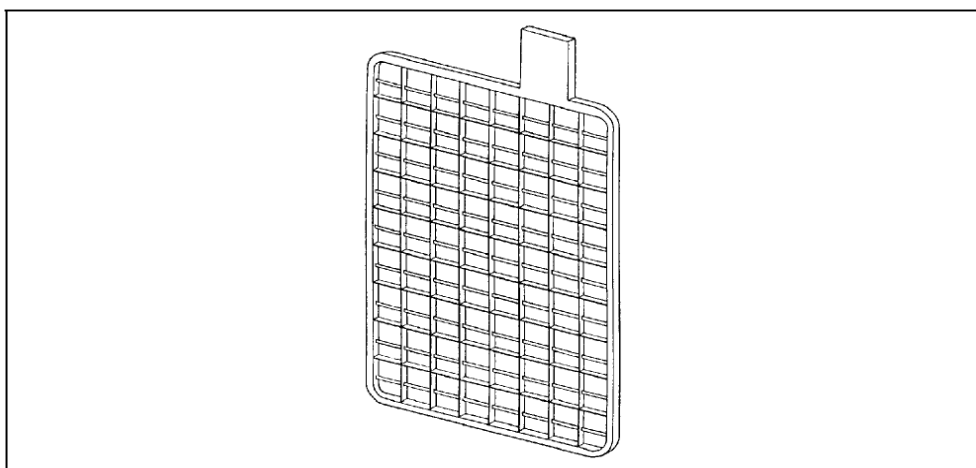
#### 4.2 Διάγραμμα Κατασκευής AGM Συσσωρευτών

Τα βασικά βήματα της διαδικασίας κατασκευής των συσσωρευτών είναι τα ακόλουθα:



### 4.3 Κατασκευή των πλεγμάτων - εσχάρων (Grids)

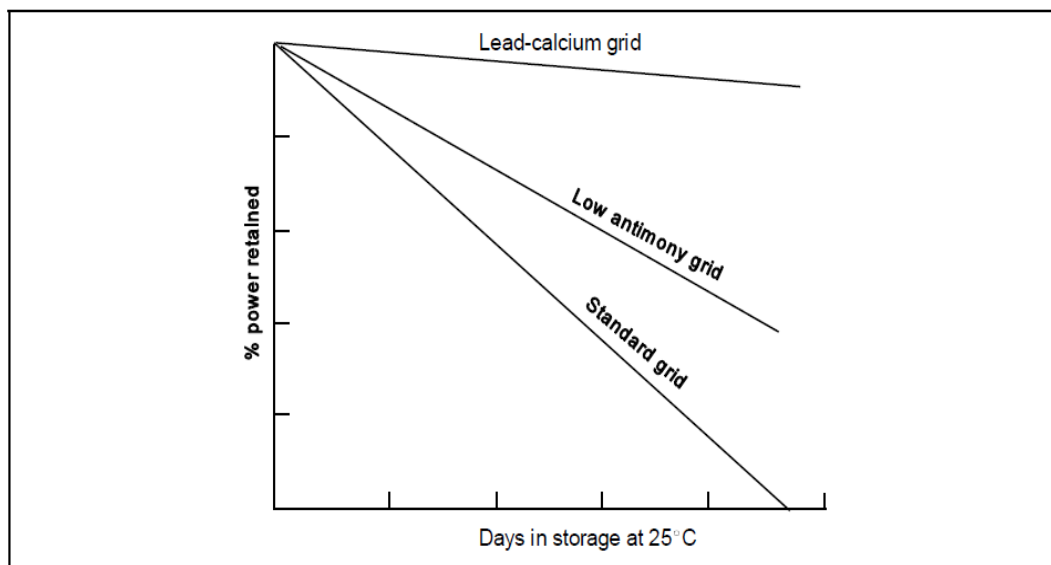
Η κατασκευή των εσχάρων (σχήμα 4.1) για τις θετικές ή για τις αρνητικές πλάκες γίνεται είτε με τεχνικές χύτευσης είτε με έλασης. Το κράμα που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των μπαταριών agm, είναι Pb-Ca-Sn (Μολύβδου – Ασβεστίου - Κασσίτερου). Η προσθήκη Sn στα κράματα Pb-Ca έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος, αυξάνει την ικανότητα επαναφόρτισης, μειώνει τη διάβρωση και αυξάνει την αγωγιμότητα μεταξύ του πλέγματος και του ενεργού υλικού. Μια μικρή προσθήκη κασσίτερου ίση με 0,3 -0,6% του βάρους αυξάνει υπερβολικά τη δυνατότητα φόρτισης του καθαρού μολύβδου. Η προσθήκη σε ποσοστό 1,5% εγγυάται την απόλυτη αγωγιμότητα και τη μειωμένη ταχύτητα διάβρωσης των πλακών. Προκειμένου να επιτευχθούν το δυνατό καλύτερες ιδιότητες είτε μηχανικές είτε ηλεκτρικές στο κράμα Pb-Ca-Sn διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη μικρού ποσοστού αργύρου αυξάνει την αντίσταση σε διάβρωση και μειώνει την κρυσταλλοποίηση του κράματος με αποτέλεσμα την αύξηση των μηχανικών του ιδιοτήτων.



**Σχήμα 4.1 Πλέγμα (σχάρα) Συσσωρευτή**

Οι περισσότερες βιομηχανίες κατασκευής συσσωρευτών agm χρησιμοποιούν κράματα Pb-Ca-Sn με περιεκτικότητες κατά βάρος 0,04-0,07% Ca, 1.2% ή μεγαλύτερη για τον Sn και ένα πολύ χαμηλό ποσοστό Ag από 0,01-0,04%. Αυτά τα κράματα επιδεικνύουν εξαιρετικές μηχανικές αντοχές και ανθεκτικότητα στη διάβρωση, παρέχουν εξαιρετική αγωγιμότητα, έχουν καλή δυνατότητα επαναφόρτισης ενώ διατηρούν μικρή ταχύτητα αποφόρτισης.

Το Sb (αντιμόνιο) ενισχύει το Pb (μόλυβδο) με τη διαμόρφωση, στα όρια των κόκκων, μια φάση της οποίας η δομή βασίζεται στα αιμοπετάλια και των δύο στοιχείων. Μεγαλύτερη ενίσχυση επιτυγχάνεται με τη συμμετοχή σωματιδίων του Sb και As όπου αναστέλλονται κινήσεις των ατελειών, στα κρύσταλλα και στα όρια των κόκκων, η οποία θα αποδυνάμωνε το κράμα. Αυτά τα μηχανικά χαρακτηριστικά επιτρέπουν στην πάστα να αντισταθεί στις παραμορφώσεις λόγω διάβρωσης. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.2 τα κράματα εσχάρων μολύβδου –ασβεστίου έχουν το μικρότερο ρυθμό αυτοεκφόρτισης από τα άλλα κράματα.



**Σχήμα 4.2 Ρυθμός αυτοεκφόρτισης ανάλογα με το κράμα των εσχαρών**

Ένα μειονέκτημα στη χρήση του Sb είναι η διάλυσή του από το θετικό πλέγμα κατά τη διάρκεια της φόρτισης και στη συνέχεια επιρροή της στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του επιπέδου του υδρογόνου και, κατά συνέπεια γίνεται εξαέρωση με απώλεια ύδατος και αυτοεκφόρτιση. Σήμερα, χαμηλού επιπέδου ποσοστά αντιμονίου στα κράματα (με ~ 2% Sb) χρησιμοποιείται μόνο σε μπαταρίες υγρού τύπου. Προβλήματα χύτευσης, όπως ρωγμές, έχουν ξεπεραστεί με προσθήκη As ή άλλα στοιχεία όπως π.χ. Cu, Se, S και Te, που ενισχύουν τη σκληρότητα και την αντοχή σε εφελκυσμού του κράματος.

Κράματα Pb / Ca ή Pb / Ca / Sn σήμερα χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο. Έχουν περιεκτικότητα υδρογόνου σε υψηλότερα επίπεδα από εκείνα των κραμάτων Sb που έχουν υψηλότερη αγωγιμότητα, και είναι αρκετά εύκολη η κατασκευή του πλέγματος. Το Ca που περιέχουν είναι σημαντικό για τον καθορισμό των ιδιοτήτων του κράματος. Η αντοχή σε εφελκυσμό έχει μέγιστη περιεκτικότητα στο 0,07% Ca, και το ποσοστό της διάβρωσης διαμορφώνεται πάνω από αυτό. Το Sn ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες, αυξάνει την αγωγιμότητα της πάστας, και την αντίσταση στη διάβρωση.

Για τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας έχει παρατηρηθεί ότι κράμα μολύβδου με 0,07 % ασβέστιο και 0.7 % κασσίτερο έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από κράμα μολύβδου με 0.09%ασβέστιο και 0.3 % κασσίτερο. Κράματα με 1-6 % σε αντιμόνιο χρησιμοποιούνται για τη μείωση της συντήρησης της μπαταρίας. Όταν κράματα μολύβδου ασβεστίου και κασσιτέρου χρησιμοποιούνται στη παραγωγή σωληνοειδών πλεγμάτων έχουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και απαιτούν λιγότερη συντήρηση από τα κράματα μολύβδου με υψηλό ποσοστό σε αντιμόνιο.

Τα σφυρήλατα κράματα έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής λόγω της αποφυγής των επιδράσεων των χυτών κραμάτων. Συγκεκριμένα το σφυρήλατο κράμα μολύβδου-ασβεστίου συμβάλλει στη μείωση της παραμόρφωσης του πλέγματος και στην αύξηση της αντίστασης διάβρωσης σε σχέση με τα χυτά σωληνοειδή κράματα μολύβδου –αντιμονίου ή μολύβδου- ασβεστίου.

Από πλευράς θερμοκρασίας τα κράματα με χαμηλό ποσοστό αντιμονίου ή ασβεστίου έχουν υψηλότερη θερμοκρασία κρυσταλλώματος και κατά συνέπεια απαιτείται διατήρηση της θερμοκρασίας των λιωμένων μετάλλων σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τα απλά κράματα. Η θερμοκρασία χύτευσης θα πρέπει να είναι μεταξύ 170 και 190°C (πάνω μέρος) και 210 °C κάτω μέρος. Το δοχείο και η κουτάλα για χειροκίνητη χύτευση θα πρέπει να είναι μεταξύ 510 και 525 °C. Στη περίπτωση

μηχανής χύτευσης η θερμοκρασία του δοχείου θα πρέπει να είναι 400 με 425 °C αλλά της κουτάλας περίπου στους 510 °C.

#### **4.4 Παραγωγή του Οξειδίου του Μολύβδου (Lead Oxide)**

Κατά τη διαδικασία αυτή κατασκευάζονται χελώνες καθαρού μολύβδου οι οποίες υποβάλλονται σε τριβή και οξειδωση της επιφάνειάς τους μέσα σε ένα σφαιρικό μύλο ή τήκονται εντός δοχείου και οξειδώνονται από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Από τη διαδικασία παράγεται ένα ποσοστό 70%-85% οξειδωμένης πούδρας μολύβδου. Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται στη παραγωγή των θετικών και των αρνητικών πλακών.

#### **4.5 Δημιουργία της πάστας**

##### **4.5.1 Προετοιμασία της Πάστας(Paste Preparation)**

Η πάστα είναι το βασικό συστατικό για την επιτυχία της κατασκευής των αghm μπαταριών. Για τη δημιουργία της πάστας το οξείδιο του μολύβδου τοποθετείται σε έναν αναδευτήρα μαζί με πολύ μικρές ίνες πολυμερούς υλικού. Προστίθενται στο μείγμα που ανακατεύεται συνεχώς, συγκεκριμένες ποσότητες θειικού οξέος ( $H_2SO_4$ ) και νερού. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται βασικό θειικό άλας μολύβδου. Μετά από ανάδευση περίπου 10 έως 20 λεπτών οι κρύσταλλοι του θειικού άλατος μολύβδου διογκώνονται και η πάστα είναι έτοιμη για την κατασκευή των θετικών πλακών.

Η πάστα των αρνητικών πλακών φτιάχνεται με αντίστοιχο τρόπο με την προσθήκη άλλων πρόσθετων υλικών όπως  $BaSO_4$  και άνθρακα. Η πάστα θα πρέπει να έχει συγκεκριμένη πυκνότητα και συνοχή. Ανάλογα με τη θερμοκρασία που δημιουργείται στην πάστα, μπορεί να εμφανιστούν δύο τύποι θειικού μολύβδου, ο 3BS( $3PbO.PbSO_4.H_2O$ ) και ο 4BS( $4PbO.PbSO_4$ ). Εάν η θερμοκρασία είναι έως 65°C τότε δημιουργείται ο πρώτος τύπος. Εάν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 75°C και δεν έχουν προστεθεί άλλα ενεργά υλικά τότε δημιουργείται ο δεύτερος τύπος. Η διαφορά των δύο αυτών τύπων έγκειται στο μέγεθος των δημιουργούμενων κρυστάλλων (οι 3BS είναι μικρότεροι των 4BS). Το μέγεθος των κρυστάλλων και το ποσό του υγρού στην πάστα καθορίζει την πορώδη υφή της η οποία με τη σειρά της είναι υπεύθυνη για την πορώδη υφή του υλικού.

##### **4.5.2 Πάστωση πλεγμάτων (Grid Pasting)**

Η πάστα που δημιουργήθηκε στο προηγούμενο βήμα απλώνεται στα πλέγματα με μια ειδική μηχανή. Οι παστωμένες πλάκες στεγνώνονται μερικώς σε φούρνο και μετά συγκεντρώνονται σε παλέτες.

#### **4.6 Επεξεργασία των Πλακών (Ηλεκτροδίων)**

Η προετοιμασία των ηλεκτροδίων, γίνεται από την ίδια πάστα τόσο για την αρνητική και όσο και για τη θετική πλάκα. Για την προετοιμασία του θετικού και αρνητικού ηλεκτροδίου, ένα μίγμα από Pb(~25%) και PbO (~75%) είναι το πρώτο που παράγεται σε ένα κυλινδρικό μύλο ή από την οξειδωση του λιωμένου μολύβδου στην λεγόμενη Barton διαδικασία. Αυτό το οξείδιο αναμειγνύεται στη συνέχεια και εμποτίζεται με  $H_2SO_4$  και  $H_2O$ . Πλαστικές ίνες προστίθενται συχνά, ειδικά στην

πάστα για το θετικό ηλεκτρόδιο , προκειμένου να ενισχυθεί η μηχανική της αντοχή. Οι πρόσθετες ουσίες όπως  $\text{BaSO}_4$ , αιθάλη και οργανικός λιγνίτης προστίθενται επίσης στην πάστα που χρησιμοποιείται για τα αρνητικά ηλεκτρόδια.  $\text{BaSO}_4$  με  $\text{PbSO}_4$ , αποτελεί τη βάση για το πυρήνα ώστε να γίνεται πρόληψη της συσσώρευσης μεγάλων κρυστάλλων που είναι δύσκολο να μειωθούν από το Pb με φορτίο. Τα ποσά του  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$  πρέπει να ελέγχονται προκειμένου να παρέχουν στην πάστα τις απαιτούμενες ιδιότητες. Ρυθμίζοντας σωστά τις τιμές υγρασίας, θερμοκρασίας και του χρόνου κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, είναι δυνατόν να έχουμε μια πάστα με ένα περιορισμένο ποσό από μονο-βασικό θείο , το οποίο είναι επιζήμιο για την απόδοση της μπαταρίας, και με ένα υψηλό ποσοστό τριβασικών θεικών οξέων.

Η πάστα εφαρμόζεται σε ένα πλέγμα και η προκύπτουσα πλάκα στη συνέχεια, περνάει μέσα από ένα φούρνο με υψηλή θερμοκρασία για να αφαιρεθεί από την επιφάνεια η υγρασία. Στη συνέχεια, η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται για να εξασφαλίσει στο υλικό την απαραίτητη συνοχή και χαρακτηριστικά πρόσφυσης. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, οι βασικές αλλαγές που συμβαίνουν στο ενεργό υλικό είναι:

- 1) αύξηση των κρυστάλλων θειικού μολύβδου
- 2) ανάπτυξη των αλάτων ανθρακικού μολύβδου
- 3) μετατροπή του μολύβδου σε σωματίδια  $\text{PbO}$
- 4) διαβρωτική επίθεση στο κράμα του μετάλλου, για να δημιουργήσει μια καλή επαφή μεταξύ του πλέγματος και των οξειδίων του μολύβδου ή με θειικά άλατα.

Στο τελικό στάδιο της ωρίμανσης, το ηλεκτρόδιο πρέπει να στεγνώσει καλά για να αφαιρεθεί το προσροφημένο και ενδιάμεσο  $\text{H}_2\text{O}$ .

Η πάστα που προκύπτει είναι έτοιμη για τη διαδικασία σχηματισμού, π.χ. η ηλεκτροχημική μετατροπή, σε  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ή σε σπογγώδη Pb (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και  $\text{PbO}_2$  (θετικό ηλεκτρόδιο). Για το τελευταίο, μπορεί να σημειωθεί ότι οι κρύσταλλοι τετραβασικού θειικού βαρίου (4BS) είναι πολύ πιο χονδροειδείς από τους ομοίους τους τριβασικούς (3 BS) και, έτσι, είναι πιο δύσκολο να οξειδωθούν σε  $\text{PbO}_2$ . Αυτό σημαίνει ότι θα χρειαστούν αρκετούς κύκλους διαμόρφωσης για τον 4BS μέχρι μια τεχνική ωρίμανσης μπορέσει να μειώσει το μέγεθος του κρυστάλλου που εφαρμόζεται. Οι πάστες μπορούν να είναι τριών ειδών A, B και Q ανάλογα με την επιρροή και τις αναλογίες του  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{PbO}$ . Η πάστα A παράγεται με μεγαλύτερη ποσότητα νερού , έχει μεγαλύτερη επιφάνεια , είναι πιο πορώδης, έχει υψηλότερο ενεργό υλικό, περισσότερη αρχική χωρητικότητα αλλά μικρότερη μηχανική αντοχή που συνεπάγεται με μεγαλύτερη απώλεια χωρητικότητας σε κάθε κύκλο εκφόρτισης. Μελέτες της κρυσταλλικής δομής του  $\text{PbO}_2$  που προκύπτουν από τη διαδικασία σχηματισμού έχουν αποκαλύψει ότι η B μορφή κυριαρχεί στα εξωτερικά στρώματα, ενώ η μορφή A κυριαρχεί στο εσωτερικό. Μερικά από τα χαρακτηριστικά του τελευταίου εναντίον της πιο συμπαγής μορφολογίας είναι η μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, η υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και οι αντισταθμιστικοί παράγοντες από μια μικρότερη δυναμικότητα εκκένωσης.

Στο τέλος της διαδικασίας σχηματισμού, το αρνητικό ηλεκτρόδιο έχει περιοχική επιφάνεια  $\sim 0,5 \text{ m}^2 / \text{g}$  και ένα πορώδες ικανότητα της τάξεως του 60%, το θετικό ηλεκτρόδιο έχει την ίδια πορώδη ικανότητα και μια μεγάλη επιφάνεια της τάξεως των  $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ .

Τρία σχέδια είναι δυνατόν για τη θετική πλάκα: επίπεδη πάστα (Faure), Plante και σωληνοειδή ( tubular) Η αρνητική πλάκα είναι δυνατόν να κατασκευαστεί μόνο με την τεχνική επίπεδης πάστας. Τα πλέγματα που υποστηρίζουν την τεχνική επίπεδης πάστας τα ηλεκτρόδια μπορούν να έχουν διαφορετικά σχήματα. Η τεχνική Plante, επιτυγχάνεται με χύτευση καθαρού Pb με πολλές κάθετες αυλακώσεις, πάνω στην επιφάνεια του. Το ενεργό υλικό,  $\text{PbO}_2$ , διαμορφώνεται μέσα από μια σειρά κύκλων φορτίσεων / εκφορτίσεων σε ένα μείγμα  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ .

Η σωληνωτή πλάκα αποτελείται από μια σειρά από σωλήνες που περιέχουν ομοαξονικά κράμα από ράβδους Pb που περιβάλλονται από ενεργό υλικό. Δύο είναι οι τύποι σωληνοειδών που χρησιμοποιούνται: με πλεγμένες ίνες γυαλιού ή υφασμάτινες ίνες από πολυεστέρα. Η σωληνωτή πλάκα γίνεται μετατρέποντας ένα τμήμα σωλήνα σε ίνες. Μετά την πλήρωση με ένα μείγμα από οξείδιο και κόκκινο Pb, το σωληνοειδές εμποτίζεται σε  $H_2SO_4$  για να λάβει  $PbSO_4$ , και να μετατραπεί στην ενεργό υλικό κατά τη διάρκεια του σχηματισμού.

#### 4.6.1 Ωρίμανση των Πλακών (Plate Curing)

Σκοπός της διαδικασίας είναι η διασύνδεση των οξειδίων του μολύβδου και του θειικού άλατος του μολύβδου, με το πλέγμα. Αυτό επιτυγχάνεται με την οξείδωση του  $PbO$ , τη μερική διάβρωση του πλέγματος και την κρυσταλλοποίηση του θειικού μολύβδου. Η πάστα μετά από τη διαδικασία αυτή στεγνώνει. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ειδικούς θαλάμους ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Και για τους δύο τύπους παστών (3BS και 4BS), η υψηλή θερμοκρασία ( $60^\circ C$  για το 3BS και  $>80^\circ C$  για το 4BS), δημιουργεί ένα στρώμα διάβρωσης κατάλληλου πάχους ώστε να υπάρχουν οι απαραίτητες μηχανικές αντοχές. Η υπέρβαση του χρόνου για την ολοκλήρωση της διαδικασίας μπορεί να οδηγήσει στη σχηματοποίηση μεγαλύτερων κρυστάλλων του υλικού το οποίο θα είναι δύσκολο στη συνέχεια να μετατραπεί σε ενεργό.

Υπάρχουν δύο διαδικασίες στεγνώματος των παστωμένων πλακών στη βιομηχανία:

-με χαμηλή θερμοκρασία

-με υψηλή θερμοκρασία

Και οι δύο διαδικασίες πραγματοποιούνται σε υψηλά ποσοστά υγρασίας. Οι πλάκες που στεγνώνουν με συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας έχουν μη αντιδρών  $\alpha$ -  $PbO$  και  $\beta$ -  $PbO$  τριβασικό θειικό μόλυβδο και ένα μικρό ποσοστό από μη αντιδρών μόλυβδο. Οι πλάκες που στεγνώνουν με συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας έχουν μη αντιδρών  $\alpha$ -  $PbO$  και  $\beta$ -  $PbO$  τετραβασικό θειικό μόλυβδο και ένα μικρό ποσοστό από μη αντιδρών μόλυβδο.

#### 4.7 Διαμόρφωση των Πλακών (Formation of the Plates)

Η επεξεργασμένη πάστα των θετικών και αρνητικών πλακών, περιλαμβάνει πανομοιότυπα μείγματα δισθενών ενώσεων μολύβδου, τα οποία όμως δε μπορούν να δημιουργήσουν ηλεκτρεγερτικές δυνάμεις απλά με τη συναρμολόγησή τους σε κελύφη. Ο σκοπός της διαμόρφωσης είναι η μετατροπή της επεξεργασμένης πλάκας σε ηλεκτροχημικό πορώδες ενεργό υλικό. Ένα πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί κατά τη φάση της διαμόρφωσης των πλακών είναι η αύξηση της θερμοκρασίας από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με την προσθήκη του ηλεκτρολύτη αλλά κι από το ρεύμα που χρησιμοποιείται για το formation. Έχει διαπιστωθεί ότι η βέλτιστη θερμοκρασία για την διαμόρφωση των πλακών είναι από  $25^\circ C$  -  $40^\circ C$ . Για τις VLRA μπαταρίες χρησιμοποιούνται δύο διαδικασίες διαμόρφωσης:

(α) Η διαδικασία διαμόρφωσης **Container Formation** όπου πριν από αυτή εκτελούνται οι εργασίες συναρμολόγησης της μπαταρίας και

(β) Η διαδικασία διαμόρφωσης **Tank Formation**.

#### 4.7.1 Container Formation

Η διαδικασία **Container Formation** πραγματοποιείται όταν απαιτούνται λεπτές πλάκες, πρισματικός σχεδιασμός της μπαταρίας, μικρός λόγος ύψους της πλάκας και απόστασης μεταξύ των πλακών, μικρή σχετικά χωρητικότητα (έως 100 Ah), μεγάλο βάρος του διαχωριστή και εκτελείται ως εξής:

(α) Οι επεξεργασμένες θετικές και αρνητικές πλάκες μαζί με τους διαχωριστές (separators), συναρμολογούνται σε ομάδες πλακών και τοποθετούνται στο κουτί της μπαταρίας. Ειδικά για τις AGM μπαταρίες η ομάδα των πλακών θα πρέπει να συμπιέζεται με μια συγκεκριμένη πίεση και μετά να σταθεροποιείται με ταινία πολυμερούς υλικού πριν τοποθετηθεί στο κουτί της μπαταρίας. Εάν τα κελύφη που σχηματίζονται από τις πλάκες είναι μικρά και η κατασκευή του κουτιού είναι τέτοια ώστε να συμπιέζει το κέλυφος τότε δεν είναι απαραίτητη η σταθεροποίηση.

(β) Προστίθεται ηλεκτρολύτης στο κουτί, μια λεπτεπίλεπτη διαδικασία όσον αφορά τις AGM μπαταρίες. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας πλήρωσης με ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

1/ Από την πορώδη δομή και την υδροφιλία των πλακών αλλά και του διαχωριστή AGM.

2/ Από το σχεδιασμό που θα έχουν τα κελύφη (ομάδες πλακών) και από τις διαστάσεις τους. Ένας σπουδαίος σχεδιαστικός παράγοντας είναι ο λόγος του ύψους της πλάκας ( $h_p$ ) και του πάχους του AGM διαχωριστή ( $d_{AGM}$ ). Για  $h_p: d_{AGM} < 50$ , η πλήρωση του κελύφους με ηλεκτρολύτη είναι εύκολη. Εάν η αναλογία είναι 50-100, η πλήρωση είναι πιο δύσκολη. Για λόγους μεγαλύτερους του 200 η πρόσβαση του διαλύματος του  $H_2SO_4$  σε ορισμένα σημεία της κυψέλης δεν θα είναι δυνατή με αποτέλεσμα τη δημιουργία στεγνών ζωνών στην ομάδα των πλακών.

3/ Από τη σταδιακή διαμόρφωση των επεξεργασμένων πλακών. Η αντίδραση της θείκωσης του Pb είναι εξωθερμική. Η απελευθέρωση της θερμοκρασίας εξαιτίας των χημικών αντιδράσεων αυξάνει τη θερμοκρασία των πλακών. Επειδή η συγκέντρωση του οξέος δεν είναι ομοιόμορφη σε όλα τα σημεία των ομάδων πλακών η θερμοκρασία σε διαφορετικές ζώνες της κυψέλης θα είναι επίσης διαφορετική. Σε μερικά σημεία μπορεί να αυξηθεί τόσο πολύ που πιθανώς να σχηματιστούν υδρατμοί. Σε αυτήν την περίπτωση τα οξείδια της πλάκας επικάθονται στο διαχωριστή. Συνεπώς λόγω της ανταλλαγής υψηλών θερμοκρασιών μεταξύ των ζωνών μιας ομάδας πλακών αλλά και μεταξύ των γειτονικών κυψελών απαιτείται η εξισορρόπηση της θερμοκρασίας μετά από κάθε διάστημα μισής με μιας ώρας.

Οι τρόποι πλήρωσης της μπαταρίας με ηλεκτρολύτη είναι οι παρακάτω:

α/ Πλήρωση δια βαρύτητας. Είναι η πιο απλή μέθοδος και χρησιμοποιείται σε μπαταρίες με λόγο  $h_p: d_{AGM} < 50$ . Επιπλέον είναι η πιο αργή, δημιουργεί τη μεγαλύτερη ανισοκατανομή του ηλεκτρολύτη εντός της μπαταρίας και η θερμότητα που παράγεται από την ηλεκτροχημική αντίδραση αναπτύσσεται αργά και η πιθανότητα καταστροφής του AGM διαχωριστή είναι σχεδόν ανύπαρκτη. Στην περίπτωση παραγωγής μπαταριών χωρητικότητας μεγαλύτερης των 50Ah θεωρείται απαραίτητη η ψύξη του ηλεκτρολύτη και η βύθιση της μπαταρίας σε νερό. Η διαδικασία πλήρωσης διαρκεί από 10 έως 40 λεπτά.



β/ Πλήρωση σε χαμηλό κενό (πίεση ελαφρά μικρότερη από την ατμοσφαιρική). Δημιουργείται ένα κενό στην μπαταρία (υπο πίεση) και ο εισερχόμενος ηλεκτρολύτης απορροφάται από το υλικό. Προκειμένου να επιτευχθεί καλή διάχυση του ηλεκτρολύτη, κατά το πέρας της διαδικασίας εφαρμόζεται μια διαδικασία πίεσης – κενού, ώστε να υπάρξει κίνηση και ομοιόμορφη κατανομή του ηλεκτρολύτη εντός της μπαταρίας. Ο ρυθμός πλήρωσης είναι συγκρατημένος (30-60 δευτερόλεπτα) και για το λόγο αυτό η διαχείριση των υψηλών θερμοκρασιών που δημιουργούνται είναι σημαντική για τη μπαταρία.

γ/ Πλήρωση σε υψηλό κενό (πίεση μικρότερη των 15mm Hg). Η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλης χωρητικότητας μπαταρίες λόγω της δυσκολίας διαχείρισης της θερμότητας που αναπτύσσεται ραγδαία με αυτήν τη μέθοδο. Η μη σωστή διαχείριση της αναπτυσσόμενης θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε κηλίδωση του διαχωριστή από την πάστα των πλακών, σε παραμόρφωση των πλακών (στρέβλωση), ή ακόμη και σε παραμόρφωση του κουτιού της μπαταρίας.

Οι VRLA μπαταρίες πληρώνονται με  $H_2SO_4$  μέχρι να σχηματιστεί ένα στρώμα ηλεκτρολύτη που καλύπτει τις πλάκες. Η πυκνότητα του ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι περίπου 1,23-1,25 ώστε μετά τη διαδικασία διαμόρφωσης (που περιγράφεται παρακάτω) να υπάρχει μια σχετική πυκνότητα 1,28-1,30. Κατά την ολοκλήρωση της διαδικασίας διαμόρφωσης ο πλεονάζων ηλεκτρολύτης απομακρύνεται από τις κυψέλες. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται μια επιφάνεια ηλεκτρολύτη σαν καθρέφτης, που διακόπτεται μόνο από το πάνω μέρος των διαχωριστών. Στο τελικό προϊόν ο διαχωριστής AGM είναι διαποτισμένος περίπου κατά 95% με τον ηλεκτρολύτη προκειμένου να διευκολύνεται η ανασύσταση των αερίων εντός της μπαταρίας. Για το λόγο αυτό η εν λόγω κατηγορία μπαταριών ονομάζεται και «πεινασμένες από ηλεκτρολύτη» (starved electrolyte).

(γ). Μετά από μια συγκεκριμένη περίοδο διαποτισμού των πλακών η μπαταρία συνδέεται σε ηλεκτρικό ρεύμα και αρχίζει η διαδικασία της διαμόρφωσης. Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ της πλήρωσης με ηλεκτρολύτη και της διαμόρφωσης των κυψελών είναι πολύ σημαντικό. Εάν η μπαταρία προωθηθεί για διαμόρφωση πριν ολοκληρωθεί η διαδικασία εμποτισμού, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα υπερθέρμανσης καθώς θα υπάρχουν δύο πηγές θερμότητας, το ηλεκτρικό ρεύμα διαμόρφωσης και οι εξώθερμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ των πλακών και του ηλεκτρολύτη. Εάν η μπαταρία προωθηθεί για διαμόρφωση με καθυστέρηση τότε δημιουργείται περισσότερος θειικός μολύβδος που αυξάνει την εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας και μπορεί να μολύνει το διαχωριστή. Συνήθως μια χρονική διάρκεια 2-4 ωρών μεταξύ της πλήρωσης και της διαμόρφωσης της μπαταρίας θεωρείται αρκετή. Επίσης υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της διαμόρφωσης της μπαταρίας οι οποίοι είναι:

- 1/ Το σφράγισμα ή μη της μπαταρίας
- 2/ Ο έλεγχος της θερμοκρασίας με τη χρήση αέρα ή νερού.
- 3/ Ο χρόνος διαμόρφωσης.
- 4/ Τα επιθυμητά επίπεδα του διοξειδίου του μολύβδου.
- 5/ Ο αλγόριθμος διαμόρφωσης (σταθερής τάσης, σταθερού ρεύματος κλπ).
- 6/ Η σύνδεση των μπαταριών μεταξύ τους.

7/ Διάφορες παράμετροι κατά τη διάρκεια της διαμόρφωσης όπως η καθαρότητα των συνδέσμων, η ωμική αντίσταση των ακροδεκτών και των επαφών , η διακρίβωση των φορτιστών και ανορθωτών.

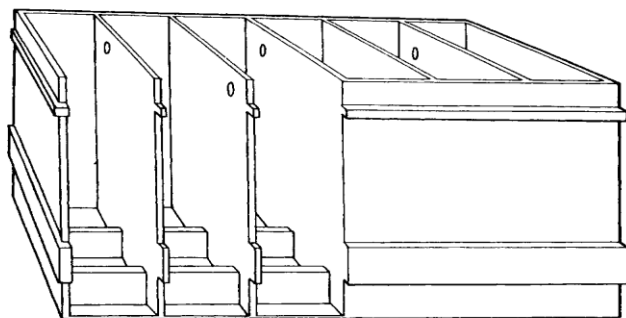
Η διαδικασία της διαμόρφωσης ολοκληρώνεται θεωρητικά όταν σχηματιστεί 100% μόλυβδος στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και 100% διοξείδιο του μολύβδου στο θετικό. Αυτό στην πραγματικότητα δεν μπορεί να γίνει, ειδικά στο θετικό ηλεκτρόδιο, και επομένως ποσοστά της τάξης 90-95% είναι αποδεκτά (ειδικά στις μπαταρίες που προορίζονται για SLI εφαρμογές μπορεί να είναι ακόμη χαμηλότερα).

(δ). Μετά την εκτέλεση ορισμένων τελικών εργασιών (καθαρισμός, έλεγχος, τοποθέτηση ετικετών) η μπαταρία είναι έτοιμη προς χρήση.

#### 4.7.2 Tank Formation

Η διαδικασία Tank Formation (Plate Formation), μοιάζει με τη διαδικασία κατασκευής των μπαταριών υγρού τύπου. Η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει μεγάλης χωρητικότητας μπαταρίες και παρ' όλο που κοστίζει περισσότερο λόγω των επιπλέον εργασιών που απαιτούνται, προτιμάται από μικρούς κατασκευαστές λόγω της απλής εφαρμογής της.

Οι πλάκες από tank formation διαχωρίζονται και κόβονται κατά μέγεθος. Οι πλάκες συναρμολογούνται σε παράλληλες ομάδες ή στοίβες (συνήθως με μία επιπλέον αρνητική πλάκα). Σε μια μπαταρία που περιέχει περισσότερα από ένα κύτταρα οι συνδέσεις θα πρέπει επίσης να γίνουν. Για μεγάλες σταθερές μπαταρίες και τα μεγαλύτερα μοντέλα των SLI, γίνονται με τη χρήση των εξωτερικών συνδετήρων. Πλέον σχεδόν αποκλειστικά κατασκευάζονται από έγχυση χρησιμοποιώντας συνθετικά πολυμερή που έχουν αντικαταστήσει την άσφαλτο και σκληρά ελαστικά που χρησιμοποιούνταν ευρέως στο παρελθόν. Το πολυπροπυλένιο έχει εξαιρετικές μηχανικές και χημικές ιδιότητες και είναι ανθεκτικό και στο φως, και χρειάζονται λεπτά τοιχώματα από μονομπλόκ για να κατασκευαστεί. Τα γυάλινα δοχεία ακόμα μερικές φορές χρησιμοποιούνται για συγκεκριμένες μπαταρίες ασφαλείας, διότι επιτρέπουν το γρήγορο έλεγχο της κατάστασης τους, αλλά τείνουν να αντικατασταθούν με υλικά από πολυεστέρα και εσωτερική επικάλυψη ή διαφανές πολυβινυλοχλωρίδιο.



Σχήμα 4.3 Πλαστικό περίβλημα VRLA μπαταρίας

Σχεδόν όλες οι μολύβδου-οξέος μπαταρίες είναι ορθογώνιες. Σε άλλες μπαταρίες το καπάκι είναι συγκολλημένο ή σφραγίζεται κατά περίπτωση και είναι εφοδιασμένο με ανοίγματα για τους τερματικούς πυλώνες, τις βαλβίδες εξαερισμού, τα βιδωτά καπάκια, την σύνθετη αυτόματη τροφοδοσία.

Στη συγκεκριμένη μέθοδο οι πλάκες τοποθετούνται σε δεξαμενές σε σχετική απόσταση μεταξύ τους έτσι ώστε να μην απαιτείται ο διαχωριστής. Οι πλάκες διαποτίζονται με τον ηλεκτρολύτη και μετά διαμορφώνονται. Επειδή στην παρούσα διαδικασία υπάρχει πλεόνασμα ηλεκτρολύτη δεν τίθεται θέμα υπερθέρμανσης των πλακών. Μετά το πέρας της διαδικασίας οι πλάκες πλένονται με νερό και στεγνώνονται. Ακολουθεί η συναρμολόγηση και η συσκευασία της μπαταρίας. Στη συγκεκριμένη τεχνική θα πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή ώστε να μη στρεβλώσουν οι πλάκες κατά τη διαμόρφωση. Αυτό είναι βασικό κατά κύριο λόγο για τις θετικές πλάκες, ειδικά εάν έχουν παστωθεί υπερβολικά από τη μια πλευρά. Εάν οι πλάκες είναι στρεβλωμένες, οι πιέσεις που ασκούνται στην κυψέλη κατά τη συναρμολόγησή της θα είναι ανομοιόμορφες, έχοντας ως αποτέλεσμα την πιθανή καταστροφή του διαχωριστή και τη μείωση του χρόνου ζωής της μπαταρίας.

Επειδή οι VRLA μπαταρίες πρέπει να συναρμολογούνται με ελεγχόμενη πίεση των κυψελών, οι κυρτωμένες πλάκες αποτελούν πολύ σοβαρό πρόβλημα για αυτού του τύπου τις μπαταρίες έναντι των μπαταριών υγρού τύπου. Κατόπιν των προαναφερθέντων και παρά το γεγονός ότι η ανάπτυξη θερμοκρασίας δεν αποτελεί πρόβλημα στη διαμόρφωση των πλακών λόγω ύπαρξης υπερβολικού ηλεκτρολύτη στις δεξαμενές, παρά ταύτα δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 40° C για αποφυγή στρέβλωσης των πλακών.

Επιπρόσθετα αναφέρεται ότι το κόστος της διαδικασίας αυτής είναι μεγαλύτερο εάν ληφθούν υπόψη:

- Το κόστος καθαρισμού και διαχείρισης του νερού που χρησιμοποιείται για το καθαρισμό των διαμορφωμένων πλέον πλακών. Το νερό πρέπει να αδρανοποιείται και να καθαρίζεται από τα βαρέα μέταλλα πριν ελευθερωθεί σε ένα δημόσιο δίκτυο αποχέτευσης.
- Το κύριο και λειτουργικό κόστος της επιπλέον εργασίας που απαιτείται για το στέγνωμα των πλακών.
- Τη διαδικασία ηλεκτρικής επαναφοράς της μπαταρίας μετά την απώλεια που έχει υποστεί εξαιτίας του στεγνώματος των πλακών.
- Τον καθαρισμό των ακροδεκτών των πλακών πριν την τελική συναρμολόγηση της μπαταρίας.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΕΣ – ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ-ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ-ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ- ΕΠΙΔΟΣΕΙΣ

#### 5.1 Γενικά

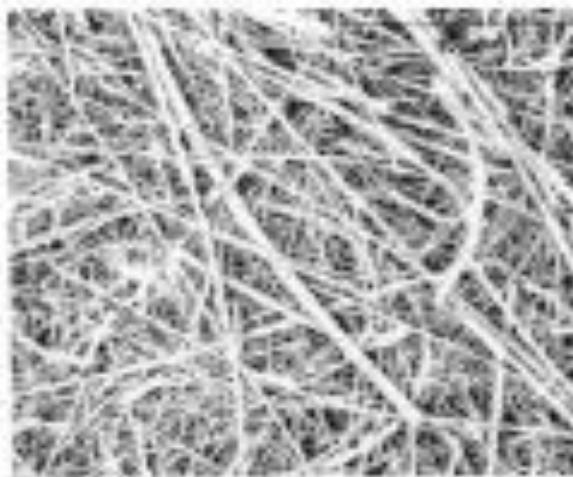
Στις περισσότερες βιομηχανικές μπαταρίες, η συστοιχία κυψελών είναι γεμάτη με υψηλής καθαρότητας, υδατικό  $H_2SO_4$  με 30-40% συγκέντρωση (πυκνότητα: 1.27 - 1.30 g/cm<sup>3</sup>). Η αντίσταση είναι ελάχιστη σε αυτό το φάσμα συγκέντρωσης: 1,5 Ohm cm στους 25 ° C. Τα διαχωριστικά είναι μη αγώγιμα, με μικροπορώδες δομές με καλή αδιαβροχοποίηση, μικρό και ομοιόμορφο μέγεθος πόρων, καλή δύναμη, ευελιξία και χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση. Μπορούν να γίνουν από:

λάστιχο, κυτταρίνη, PVC, PE, ίνες γυαλιού.

Το πορώδες κυμαίνεται από 40% για PVC σε 90% για ίνες γυαλιού, ενώ το μέσο εύρος του μεγέθους των πόρων είναι από <0,1 μm για PE έως 80μm για ίνες γυαλιού. Τα τελευταία χρόνια, τα παραδοσιακά διαχωριστικά φύλλα συχνά έχουν αντικατασταθεί από διαχωριστές φακέλους, που μπορούν να αποτρέψουν την ανάπτυξη δένδριτη και τη βελτίωση της κατακράτησης του ενεργού υλικού.

#### 5.2 Διαχωριστές (separators)

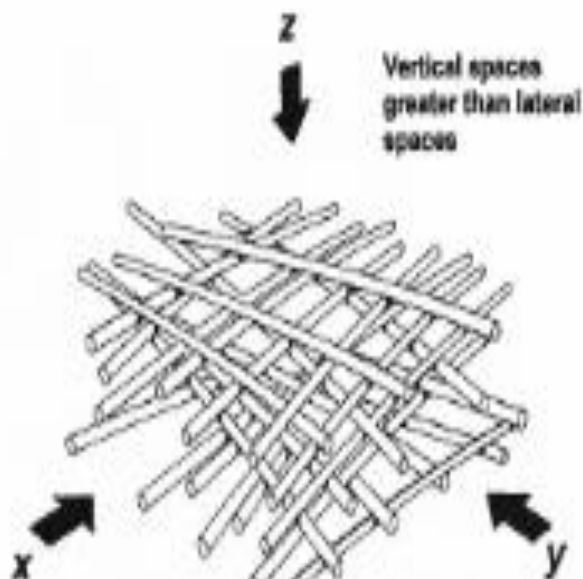
Το υλικό του διαχωριστή στην πλειονότητα των agm μπαταριών αποτελείται από τριχοειδείς μικροίνες γυαλιού (βοριοπυριτικό γυαλί) χωρίς οργανικά συστατικά όπως συνδετικά και πολυμερείς ίνες με διάμετρο 0.1- 10 μm και με ένα τυπικό μήκος περίπου στο 1mm (όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα).



Σχήμα 5.1 Ίνες διαχωριστή agm μπαταρίας

Όπως και είναι επιθυμητό, το υλικό του διαχωριστή έχει μάλλινη και βαμβακερή υφή και επεξεργάζεται σε μορφή φύλλου με διαδικασίες που βρέχεται το υλικό μέσα από μηχανές που μπορούν να προσεγγιστούν με αυτές που φτιάχνουν χαρτί. Αυτό δίνει στα φύλλα μια τριπλή ανισοτροπική διάσταση και τα περισσότερα στρώματα ινών σε μορφή φύλλων, με μια μικρή τάση προς τη κατεύθυνση της μηχανής επεξεργασίας.

Σχηματικά η ανισοτροπική κατασκευή πραγματοποιείται όπως στο σχήμα 5.3 όπου φαίνεται η ορθογωνικές συντεταγμένες να είναι η x - y κατεύθυνση στο επίπεδο και η z κατεύθυνση κάθετη σε αυτή του επιπέδου.



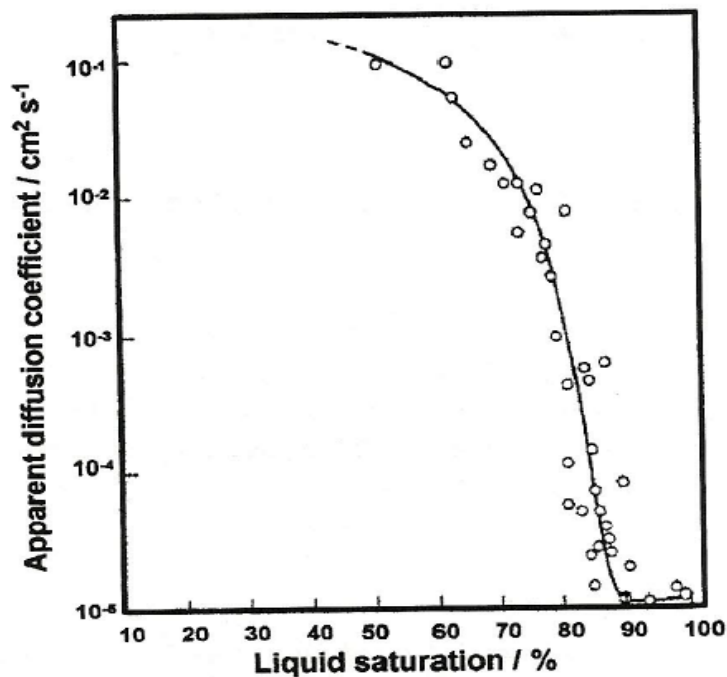
**Σχήμα 5.2 κατεύθυνση των ινών εσωτερικά του διαχωριστή**

Οι πόροι του διαχωριστή στην z κατεύθυνση είναι πολύ μεγαλύτεροι (10-30 $\mu\text{m}$ ) απ' ότι στο επίπεδο x- y(2-4 $\mu\text{m}$ ). Αυτή η δομή έχει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στο τρόπο που συμπεριφέρεται το υλικό ως διαχωριστής.

Τα χαρακτηριστικά ύγρανσης μπορούν να βελτιωθούν μεγιστοποιώντας την περιοχή της επιφάνειας με τη χρήση πιο πυκνών ινών, με μικρότερη διάμετρο (που έχουν βέβαια μεγαλύτερο κόστος). Το μίγμα των ινών και συνεπακόλουθα η επιρροή της κατεργασίας στο μέγεθος των πόρων έχουν άμεση εξάρτηση με ιδιότητες όπως αντοχή στον εφελκυσμό και τη θλίψη του διαχωριστή. Επιπλέον πολύ κατασκευαστές τεμαχίζουν τις ίνες για να παρέχουν στο διαχωριστή ακόμη πιο ομοιόμορφα χαρακτηριστικά συμπίεσης. Διαχωριστές που περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό από πολύ λεπτές ίνες είναι πιο ακριβή αλλά πολύ κατασκευαστές τους προτιμούν για την καλύτερη ποιότητα της μπαταρίας και την βελτίωση κύριων λειτουργικών χαρακτηριστικών όπως μεγαλύτερη αντοχή στον εφελκυσμό και καλύτερη συμπεριφορά του διαχωριστή υπό πίεση. Το υλικό κατασκευής του διαχωριστή αγοράζεται από την άποψη του βάρους σε κομμάτια με μέσο όρο από 100 έως 300 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  και σε μορφή κομμένη ή σε ρολάκια, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε σε μονά είτε σε πολλαπλά στρώματα. Επειδή είναι μεγάλη η ποικιλία των κατασκευαστών σε αυτήν την διαδικασία με αποτέλεσμα το ακριβές πάχος να μην καθορίζεται, αυτή η παράμετρος έχει εισηγηθεί να γίνεται στη συγκεκριμένη πίεση των 10 kPa.

Προκειμένου να μειωθεί η επιφάνεια επαφής με την επιφάνεια του αερίου, το υγρό τείνει να γεφυρωθεί αρχικά σε μικρούς πόρους δεδομένου ότι για να γεφυρωθεί σε μεγάλους πόρους θα εκθέσει μια μεγάλη περιοχή επιφάνειας στη φάση του αερίου. Έτσι, όπως ο κορεσμός της ίνας ματ από την υγρή φάση αυξάνει, το υγρό θα γεμίσει πρώτα τους μικρούς πόρους που είναι προσανατολισμένοι στο επίπεδο x- y του διαχωριστή, Σε αυτό το στάδιο οι μεγαλύτεροι πόροι που είναι προσανατολισμένοι

στο z επίπεδο είναι ουσιαστικά ανοιχτοί και επιτρέπουν τη διέλευση του αερίου. Γι' αυτό πάνω από ένα συγκεκριμένο επίπεδο κορεσμού ο όγκος του υγρού στο διαχωριστή δεν δημιουργεί κανένα εμπόδιο στο οξυγόνο στην αέρια φάση της διάχυσης. Όσο το επίπεδο διάβρεξης αυξάνεται το μέγεθος των πόρων που είναι γεμάτες με λεπτές υγρές μεμβράνες αυξάνονται σταδιακά, επίπεδο κορεσμού 90%, μέχρι οι μεγαλύτεροι πόροι καλύπτονται και το υπόλοιπο 10% του πορώδους που αντιπροσωπεύει απομονωμένους θύλακες αερίου που δεν παίζουν πια κανένα αποτελεσματικό ρόλο στην μεταφορά οξυγόνου. Ο φαινομενικός συντελεστής διάχυσης για τη μεταφορά οξυγόνου διαμέσου των γυάλινων μικροϊνών του διαχωριστή σταματάει όταν φτάσει στο 90% του επιπέδου κορεσμού του όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.3

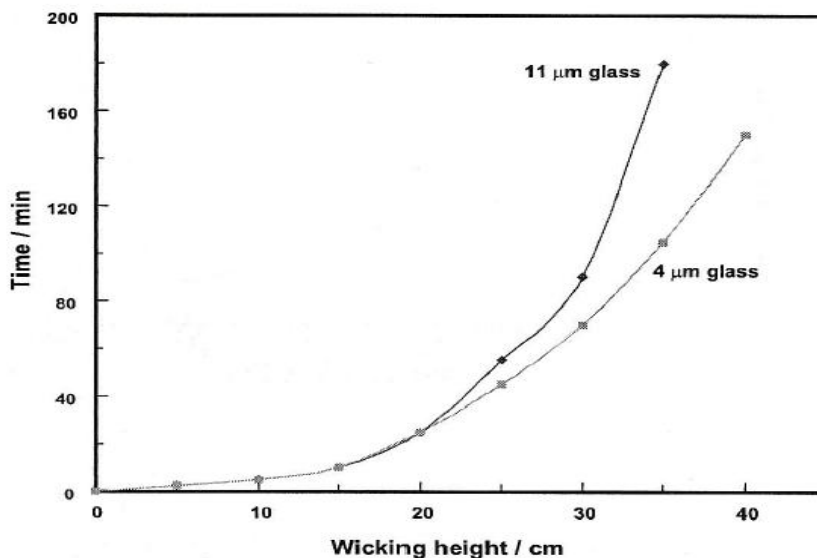


**Σχήμα 5.3** Διάγραμμα συντελεστή διάχυσης του οξυγόνου σαν συντελεστής κορεσμού του διαχωριστή

Το σταδιακό γέμισμα των πόρων όσο μεγαλώνουν κατά το στάδιο του κορεσμού του διαχωριστή είναι το αποτέλεσμα της διαδικασίας της τριχοειδής ύγρανσης. Ο ρυθμός ύγρανσης ενός πορώδους υλικού δίνεται από την εξίσωση του Washburn όπου συγκρίνονται δύο παράγοντες: ο πρώτος καθορίζει την επίδραση του επιφανειακού tenτώματος ενώ ο δεύτερος την επίδραση της βαρύτητας σύμφωνα με τη σχέση:

$$dh/dt = 2r\gamma\cos\theta/8\eta h - r^2\rho g/8\eta$$

Αποτελέσματα για το ρυθμό ύγρανσης ενός πορώδους υλικού για διαχωριστή agm φαίνεται στο σχήμα 5.2 για μεγάλη (11μm) και μικρή (4μm) διάσταση πόρων.



Σχήμα 5.4 Διάγραμμα για το ρυθμό ύγρανσης ενός πορώδους υλικού για μεγάλη (11μm) και μικρή (4μm) διάσταση πόρων

### 5.3 Παράμετροι που συντελούν στις ιδιότητες των διαχωριστήρων AGM

Οι ιδιότητες των διαχωριστών (separators) επιδρούν στην πλήρωση με ηλεκτρολύτη και στη διαμόρφωση της μπαταρίας. Οποιαδήποτε διαφοροποίηση στις ιδιότητες του υλικού μπορεί να αλλάξει δραστικά την ποιότητα πλήρωσης και διαμόρφωσης μιας κυψέλης ή ολόκληρης της μπαταρίας. Η πλήρωση επηρεάζεται από την πυκνότητα του διαχωριστή αλλά και από τη συμπίεση που επιδέχεται κατά τη δημιουργία μιας ομάδας πλακών (κυψέλης). Κατά τη διαμόρφωση ο διαχωριστής μπορεί να επηρεάσει τη διαδικασία διαχείρισης αερίων και την κατανομή του ηλεκτρολύτη στη μπαταρία. Ο τύπος του διαχωριστή που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τη χρήση της μπαταρίας. Παρακάτω στον πίνακα 5.1 δίνονται ενδεικτικές τιμές των παραμέτρων ενός διαχωριστή και πως αυτές τον επηρεάζουν:

<b>Volume Porosity (α):</b>	92%
<b>Saturation (β):</b>	95%
<b>Compression (δ):</b>	30%
<b>Acid Utilization :</b>	8.8-9.5 ml/Ah
<b>Separator Caliper (γ):</b>	Εξαρτάται από την απόσταση των πλακών και τον απαιτούμενο βαθμό συμπίεσης. Συνήθως 1,3mm στα 10 kPa και 1 mm στα 35 kPa (με ηλεκτρολύτη)
<b>Separator grammage (ε):</b>	>2g/Ah (προτιμώμενο) ή 200g m <sup>-2</sup>



<b>Separator surface area (στ):</b>	>2m <sup>2</sup> /Ah (προτιμώμενο)
<b>Container formation Ah input:</b>	4+ φορές της μετρημένης χωρητικότητας. Πρέπει να προσεχθεί η υπερφόρτιση, καθώς μπορεί να καταστρέψει τις θετικές πλάκες και να αυξήσει την πυκνότητα του οξέος.

### Πίνακας 5.1 Ενδεικτικές τιμές των παραμέτρων ενός διαχωριστή και πως επηρεάζονται

(α) Volume Porosity: Είναι σημαντικό χαρακτηριστικό που καθορίζει την ποσότητα του ηλεκτρολύτη που μπορεί να κρατήσει ο διαχωριστής και για το λόγο αυτό είναι μια ουσιώδης παράμετρος για το σχεδιασμό της μπαταρίας και τη χωρητικότητά της.

(β) Saturation Level: Καθορίζει το διαποτισμό του διαχωριστή με τον ηλεκτρολύτη. Εάν ο διαχωριστής είναι λιγότερο διαποτισμένος (<90%) τότε αυτό έχει αντίκτυπο στη χωρητικότητα της μπαταρίας. Εάν έχει διαποτιστεί περισσότερο (>95%) και η μπαταρία σφραγιστεί, τότε η διαδικασία ανασύστασης δε θα λειτουργήσει σωστά, θα χαθούν αέρια (O<sub>2</sub>, H) και συνεπώς νερό από το εσωτερικό της μπαταρίας. Η κατάσταση αυτή βεβαίως είναι προτιμότερη από τον ελλιπή διαποτισμό διότι με την απώλεια των αερίων η λειτουργία ανασύστασης θα αρχίσει να εκτελείται σωστά και συνεπώς δε θα υπάρχει άλλη απώλεια νερού.

(γ) Separator Caliper: Αφορά το πάχος του διαχωριστή. Το πάχος του προσμετράτε συνήθως κάτω από πίεση 10 KPa. Όμως η διάσταση αυτή μπορεί να αναφέρεται ως μη συμπιεσμένη. Το πάχος θα πρέπει να υπολογίζεται σε σχέση με την απόσταση των πλακών και τη συμπίεση που θα υποστεί η ομάδα πλακών.

(δ) Separator compression: Η υψηλή συμπίεση μεταξύ των πλακών και των διαχωριστών αυξάνει το χρόνο ζωής μιας μπαταρίας και μειώνει την πρώιμη απώλεια χωρητικότητας. Αυτό βέβαια έχει αντίστοιχες επιπτώσεις στην πλήρωση της μπαταρίας με ηλεκτρολύτη καθώς οι πόροι του διαχωριστή μικραίνουν όπως αντίστοιχα μειώνεται και ο διαθέσιμος χώρος μεταξύ των πλακών.

(ε) Separator grammage: Αφορά το βάρος του διαχωριστή ανά μονάδα επιφάνειας.

(στ) Separator surface area: Η επιφάνεια του διαχωριστή αποτελεί σημαντικό παράγοντα καθώς έχει να κάνει με τη ροή του ηλεκτρολύτη μέσα στην μπαταρία. Υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων η οποία εξαρτάται από το είδος των ινών που χρησιμοποιούνται. Μεγαλύτερη αναλογία σε παχύτερες ίνες μας δίνει μια επιφάνεια που μπορεί να διαποτιστεί πιο εύκολα αλλά είναι ακατάλληλη για μπαταρίες που προορίζονται για βαθιές αποφορτίσεις (το αντίθετο συμβαίνει με τη χρήση λεπτότερων ινών).

## 5.4 Φυσικές ιδιότητες AGM υλικών

Επιπλέον ιδιότητες για όλους τους διαχωριστές AGM μπαταριών είναι και αυτοί που αναγράφονται στο πίνακα 5.2

Property	Sample			
	1	2	3	4
Specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	0.5	0.9	1.2	2.6
Maximum pore size ( $\mu\text{m}$ )	45	31	24	14
Thickness (mm)				
mm at 10 kPa				
dry	2.58	1.78	1.65	1.39
wet	2.51	1.71	1.60	1.35
mm at 20 kPa				
dry	2.03	1.49	1.47	1.27
wet	1.99	1.47	1.44	1.26
mm at 30 kPa				
dry	1.86	1.40	1.40	1.23
wet	1.87	1.39	1.41	1.21
Grammage ( $\text{g m}^{-2}$ )	280	240	240	180
Wicking height (mm)				
1.300 rel. dens. acid				
-1 min	42	39	37	33
-5 min	94	88	83	75
-1 h	195	205	210	220
-2 h	240	280	300	370
-10 h	360	410	455	550
Tensile strength after 25 min ( $\text{g}$ ) <sup>a</sup>	1900	1870	1950	1600

**Πίνακας 5.2 Ιδιότητες διαχωριστών AGM μπαταριών**

Τα υλικά των agm μπαταριών θα πρέπει να αντέχουν την επιθυμητή πίεση, να κρατάνε τον ηλεκτρολύτη και θα πρέπει να επιτρέπουν με επαρκή τρόπο και όχι υπερβολικό τη μεταφορά του οξυγόνου από τη θετική στην αρνητική πλάκα. Όπως φαίνεται και από το πίνακα 5.2 έχουμε τα εξής σημαντικά συμπεράσματα για τις ιδιότητες των διαχωριστήρων AGM:

- Το μέγιστο επίπεδο ύγρανσης μετά από παρατεταμένη έκθεση είναι αντιστρόφως ανάλογο με το μέγεθος των πόρων.
- Η συμπίεση του διαχωριστή και λεπτότητα του μειώνεται όσο αυξάνεται η πίεση. Επιπλέον η θλίψη μειώνει το μέγεθος του πόρου στο κάθετο επίπεδο του διαχωριστή.
- Ένας διαχωριστής με μεγάλη επιφάνεια παθαίνει μικρότερη παραμόρφωση στο πάχος απ' ότι ένας διαχωριστής με μικρή επιφάνεια, στην ίδια πίεση. Γι' αυτό χρειάζεται μια υψηλότερη πίεση για να επιτευχθεί το ίδιο ποσοστό συμπίεσης με το προηγούμενο τύπο διαχωριστή.

## 5.5 Φόρτιση / Εκφόρτιση – Αντιδράσεις

### Προϋποθέσεις Φόρτισης

• Η συνεχής φόρτιση με περιορισμένη ένταση ρεύματος είναι η πιο συμφέρουσα για να διατηρήσει μια πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής στις μπαταρίες.

Οι φορτίσεις που πραγματοποιούνται με τάσεις ανώτερες των 2,27 V / κύτταρο πρέπει να είναι περιορισμένες χρονικά.

Μια μπαταρία για να αποφορτιστεί κατά 75% σε λειτουργία κάτω από 2,27 V / κύτταρο στους 20 ° C, με ένα ανορθωτή που μπορεί να τροφοδοτεί ένα ρεύμα 0,2 C ανακτά το 90% της ικανότητας της σε περίπου 6 ώρες.

• Η διάρκεια ζωής της μπαταρίας μπορεί να επηρεάζεται από πολλές διαδοχικές βαθιές εκφορτίσεις. Για το λόγο αυτό, το όριο της τάσης εκφόρτισης ανάλογα με το ρυθμό εκφόρτισης.

Ελάχιστη τιμή όπου σταματάει η τάση ανά κύτταρο είναι 5 έως 60 λεπτά 1.60V

1 έως 3 ώρες 1.65V

3 έως 5 ώρες 1.70V

5 έως 10 ώρες 1.75V

Σημείωση: οι τιμές αναφέρονται σε ένα επίπεδο τάσης που μετράται σε όλη την μπαταρία.

• Για το σύστημα που μπορεί να πραγματοποιεί εκφορτίσεις με διαφορετικούς ρυθμούς όλα τα μέτρα πρέπει να ληφθούν ώστε να αποφευχθεί η βαθιά εκφόρτιση με αργό ρυθμό.

• Η εσωτερική αντίσταση είναι μια κρίσιμη παράμετρος κατά τον υπολογισμό του μεγέθους της μπαταρίας συνυπολογίζοντας τις κορυφές των καμπυλών των ρευμάτων κοντά στο τέλος της εκφόρτισης της μπαταρίας. Η εσωτερική αντίσταση ποικίλλει ανάλογα με την μπαταρία και την κατάσταση φόρτισης και της Μεθόδου Φόρτισης

Γενικοί κανόνες για τη σωστή φόρτιση, που ισχύουν για όλους τους τύπους των μπαταριών είναι:

1. Το αρχικά υψηλό ρεύμα φόρτισης πρέπει να περιορίζεται για να κρατήσει την τάση κυττάρων κάτω από 2,39 V (τάση αεριοποίησης).

2. Για να συντομεύσει το χρόνο επαναφόρτισης, πρέπει να ρυθμιστεί το ρεύμα σε τιμές που αντιστοιχούν σε τάση, ακριβώς στα 2,39 V.

3. Όταν η πλήρης φόρτιση έχει αποκατασταθεί, η διάσπαση του ρεύματος πρέπει να γίνει σε χαμηλή τιμή, C/20. Οποιαδήποτε άλλο ρεύμα εφαρμοστεί θα πρέπει να είναι χαμηλότερο απ' αυτό για να αντισταθμίσει την αυτοεκφόρτιση.

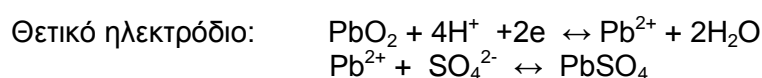
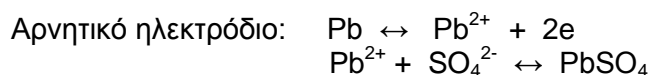
Οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι φόρτισης μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- α) σταθερού ρεύματος
- β) σταθερής τάσης
- γ) σταθερό ρεύμα-σταθερή τάση
- δ) κωνικό

- ε)παλμική
- στ) σταδιακή μείωση ρεύματος
- ζ) κλειστού τύπου
- η) ταχεία.

Ταχεία φόρτιση χρησιμοποιείται για απαιτητικές εφαρμογές επαναφόρτιση εντός μερικών ωρών. Στην περίπτωση αυτή, ένας ευφυής ημιαγωγός με βάση το φορτιστή ελέγχει όλες τις σχετικές παραμέτρους.

Ένα ασυνήθιστο χαρακτηριστικό αυτής της μπαταρίας είναι ότι οι κύριες αντιδράσεις και στα δύο ηλεκτρόδια αφορούν τα ίδια στοιχεία:



(Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οξέος υπάρχει και  $HSO_4$  )

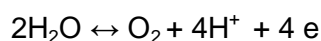


Η ονομαστική τάση ισορροπίας είναι 2,0 V.

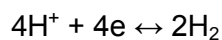
Όπως προκύπτει από τις παραπάνω αντιδράσεις, οι διεργασίες στα δύο ηλεκτρόδια προκύπτουν από ένα μηχανισμό διάλυσης / καθίζησης και όχι στερεάς κατάστασης ιόντων ή μεταφορά με μηχανισμό διαμόρφωσης . Ο  $PbSO_4$  είναι ελάχιστα διαλυτός στο όξινο διάλυμα, έτσι ώστε η μεταφορά κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης / φόρτισης δεν είναι σημαντική. Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρόδια συντηρούν τη δομή τους σε όλη την διάρκεια της ζωής της μπαταρίας.

Δευτεροβάθμιες αντιδράσεις γίνονται και στα δύο ηλεκτρόδια στο εσωτερικό της μπαταρίας όταν τροφοδοτείται με τάση λειτουργίας.

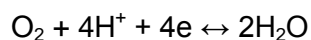
Στο θετικό ηλεκτρόδιο,  $O_2$  σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης:



Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο υπάρχει  $H_2$  εξέλιξη:



Η καθαρή αντίδραση είναι ακριβώς  $H_2O$  ηλεκτρόλυση στην τάση ισορροπίας των 1,23 V. Σε χαμηλότερες δυνατότητες, η αντιστροφή του σχηματισμού  $O_2$  είναι εφικτή:



Αυτό σημαίνει ότι μείωση του  $O_2$  μπορεί πάντα να αναμένεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Επιπλέον, το υψηλό δυναμικό του θετικού ηλεκτροδίου, μπορεί να οδηγήσει το Pb να οξειδώνεται σε  $PbO_2$ , η οποία αποτελεί ένα στρώμα προστασίας. Αυτό δεν είναι πολύ σταθερό και κάποια διάβρωση εξακολουθεί να εμφανίζεται.

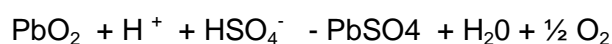
Το ποσοστό της μείωσης του  $O_2$  είναι το κύριο που καθορίζει τα χαρακτηριστικά των μεταφορών από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο και δεν εξαρτάται από τις δυνατότητες

του αρνητικού ηλεκτροδίου. Χαρακτηρίζεται από ένα περιορισμένο ρεύμα, το οποίο, σε κλειστού τύπου μπαταρίες, είναι πολύ μικρό, αφού η διάχυση του διαλυμένου  $O_2$  είναι πολύ αργή.

Αντίθετα, σε ένα κελί VRLA, το  $O_2$  μπορεί να διαχέεται στον αέρα με ταχύτητα που είναι πάνω από  $10^5$  φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο. Διάχυση εμφανίζεται στους πόρους της αγωγιμότητας που δεν είναι γεμάτη με ηλεκτρολύτη ή σε ρωγμές του gel ηλεκτρολύτη. Αυτό καθορίζει τα κύρια χαρακτηριστικά των μπαταριών VRLA, δηλαδή τον εσωτερικό κύκλο  $O_2$ . Η μείωση  $O_2$  στον αρνητικό πόλο είναι γρήγορη και επιτρέπει την ανάκτηση του  $O_2$  που παράγεται στο θετικό πόλο διατηρώντας έτσι πρακτικά αμετάβλητο το ποσό  $H_2O$  στον ηλεκτρολύτη. Στη μπαταρία VRLA, εκτός από την ανάκτηση  $O_2$ , υπάρχει μικρή αναγέννηση  $H_2$ , από κύτταρο μέσω της διαφυγής ή από το ίδιο το πλαστικό δοχείο. Ωστόσο, εάν το κελί είναι υπερφορτωμένο με υψηλά ποσοστά ( $> C/3$ ), η εσωτερική πίεση που προκαλείται από το υπερβολικό αέριο απελευθερώνεται μέσω της βαλβίδας και η διαδικασία του ανασυνδυασμού είναι μερική. Ως εκ τούτου, σε υπερφόρτιση τα ποσοστά αυτά πρέπει να αποφεύγονται.

## 5.6 Επιδόσεις

Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος σχεδιασμένες για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, η κάθε μια έχει τις δικές της απαιτήσεις και τυπικές αποκλίσεις. Για παράδειγμα, SLI μπαταρίες απαιτούν πολύ υψηλό ποσοστό εκφόρτισης (τουλάχιστον 5 C), αλλά σπάνια εκφορτίζονται σε οποιοδήποτε μεγάλο βάθος. Σε αντίθεση, οι μπαταρίες EV και μερικών άλλων βιομηχανικών εγκαταστάσεων πρέπει να είναι σε θέση να διατηρήσουν την αποτελεσματικότητά τους σε βαθιές εκφορτίσεις με συνεχές ρεύμα (π.χ. 0,1 - 0,2 C). Η πρακτική ικανότητα όλων αυτών των μπαταριών εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία λειτουργίας και βρίσκεται να πέφτει πολύ γρήγορα σε θερμοκρασίες κάτω από  $0^\circ C$ . Καθώς το σύστημα είναι θερμοδυναμικά ασταθές σε σχέση με το υδρογόνο και το οξυγόνο που συνυπάρχουν τα κύτταρα υπόκεινται σε αυτοεκφόρτιση μέσω της αντίδρασης:



Και



Τα ποσοστά αυτών των διεργασιών εξαρτώνται από την θερμοκρασία, τον όγκο και τη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, και το σημαντικότερο από την περιεκτικότητα σε προσμείξεις. Αν το αντιμόνιο έχει διυλιστεί από το θετικό πλέγμα που μπορεί να εμποτιστεί στην αρνητική πλάκα όπου καταλήγει η παραπάνω αντίδραση, λόγω της σχετικά χαμηλής του περιεκτικότητας σε υδρογόνου. Η χρήση των πλεγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε αντιμόνιο μειώνει το ποσοστό της αυτό - εκφόρτισης. Η αντίδραση του υλικού της θετικής πλάκας με άλλες ακαθαρσίες όπως  $Fe^{+2}$  και ιόντα αυτού οποία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ γρήγορη αυτο-εκφόρτιση. Για να αντισταθμιστεί η απώλεια της χωρητικότητας που οφείλεται στην αυτο-εκφόρτιση, οι μπαταρίες μπορούν να τοποθετηθούν σε φόρτιση συντήρησης, όταν δεν χρησιμοποιούνται.

Διάβρωση του θετικού πλέγματος μπορεί να συμβεί με την υπερφόρτιση, εάν το μέταλλο εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη. Αυτό οδηγεί σε προοδευτική αποδυνάμωση της δομής πλάκα και στην αύξηση της εσωτερικής της αντίστασης του κυττάρου.

Εάν οι μολύβδου-οξέος μπαταρίας που απομένει για μια παρατεταμένη περίοδο σε μια αφόρτιστη κατάσταση ή λειτουργεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ή με ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση οξέος, ο θειικός μολυβδος σταδιακά μεταμορφώνεται από ανακρυστάλλωση σε μία πυκνή μορφή και γίνεται, χονδρόκοκκος. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως θειίκωση και οδηγεί σε σοβαρή παθητικοποίηση, ιδιαίτερα των αρνητικών πλακών, και ως εκ τούτου αναστέλλει την καλή γόμωση. Μερικές φορές είναι δυνατό να αποκατασταθεί η θειίκωση από την αργή φόρτιση σε πολύ αραιό θειικό οξύ.

## 5.7 Πρώτες Ύλες Συσσωρευτών AGM

Ενδεικτικά τα συστατικά για τη θετική και την αρνητική πλάκα δίνονται στο πιο κάτω πίνακα:

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΘΕΤΙΚΗ ΠΛΑΚΑ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ ΠΛΑΚΑ
Οξειδίο του μολύβδου (κιλά)	3	3
Ίνες (γραμμάρια)	0.9	1.8
CMC Κυτταρίνη Καρβοξυλίου(γραμ.)	7.5	-
Στερεατικό Οξύ (γραμ.)	-	1.8
BaSO <sub>4</sub> (γραμ.)	-	11.1
Vanisperse	-	11.1
Μαύρος Ανθρακας (γραμ.)	-	6.3
1400sp.gr.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (cm <sup>-3</sup> )	200	200
Νερό (cm <sup>-3</sup> )	390	330
Πάστα πυκνότητας (g cm <sup>-3</sup> )	4.5-4.6	4.7-4.8

Το κράμα που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του πλέγματος είναι συνήθως μολύβδου (Pb), ασβεστίου (Ca) και κασσιτέρου (Sn) με την προσθήκη αν απαιτηθεί και αργύρου (Ag), ώστε να προσδοθούν κάποιες επιπλέον μηχανικές ιδιότητες. Η περιεκτικότητα του κράματος μολύβδου σε Ca, Sn και Ag είναι πολύ μικρή. Επομένως το κύριο υλικό όσον αφορά στα χρησιμοποιούμενα μέταλλα είναι ο μολυβδος.

Τα κουτιά που χρησιμοποιούνται στις AGM μπαταρίες δεν είναι απαραίτητο να έχουν χωρίσματα στον πυθμένα τους καθώς ο ηλεκτρολύτης υπάρχει σε μικρή ποσότητα και δεν δημιουργείται ίζημα από το ενεργό υλικό, που μπορεί να προκαλέσει βραχυκύκλωμα. Τα καπάκια των κουτιών μπορεί να αποτελούνται από ένα ή δύο καλύμματα. Όταν το κάλυμμα είναι μόνο ένα, τότε θα πρέπει να παρέχεται πρόβλεψη για την τοποθέτηση των βαλβίδων ανακούφισης. Στα καπάκια με δύο καλύμματα το πρώτο πρέπει πάλι να έχει τις υποδοχές για τις βαλβίδες ενώ το δεύτερο που τοποθετείται πάνω από το πρώτο απλά προσδίδει μια πιο ομαλή εξωτερική εμφάνιση στην μπαταρία και πρέπει να έχει τουλάχιστο δύο οπές για τη διαφυγή αερίων που μπορεί να απελευθερωθούν από τις βαλβίδες.

Τέλος ένα επιπλέον υλικό διαφορετικό από αυτό που χρησιμοποιείται στις κοινές μπαταρίες υγρού τύπου και στις gel VRLA είναι ο διαχωριστής AGM. Τα υλικά αυτά διαφέρουν πάρα πολύ από τα αντίστοιχα που χρησιμοποιούνται στις κοινές μπαταρίες υγρού τύπου καθώς κατασκευάζονται από υαλόνημα πολύ μικρής διαμέτρου (0,5-1μm), είναι εξαιρετικά πορώδη (95%) με πολύ καλή συμπεριφορά στη συμπίεση. Τα γενικά χαρακτηριστικά ενός AGM διαχωριστή θα πρέπει να αντέχουν συγκεκριμένη πίεση, να κρατούν τον ηλεκτρολύτη στη θέση του και να επιτρέπουν

επαρκή αλλά όχι υπερβολική μεταφορά του οξυγόνου από τη θετική στην αρνητική πλάκα.

## 5.8 Περιβαλλοντικοί Παράγοντες – Προστασία του Προσωπικού

Υπάρχουν δύο τρόποι απορρόφησης του μολύβδου από τον ανθρώπινο οργανισμό, η κατάποση και η αναπνοή. Ο μολύβδος συνήθως δεν απορροφάται από το δέρμα και το τριχωτό της κεφαλής.

Ο μολύβδος στο σώμα μετριέται με την αντίστοιχη ποσότητα που υπάρχει στο αίμα και μερικές φορές στα οστά. Το επίπεδο ανησυχίας θα πρέπει να επικεντρώνεται στα παιδιά των οποίων ο μολύβδος στο αίμα είναι 10 µg/l ανά δεκατόλιτρο. Το αντίστοιχο ανώτατο επίπεδο για τους εργαζόμενους σε βιομηχανίες μολύβδου είναι 50 µg/l ανά δεκατόλιτρο. Σε έναν εργαζόμενο που ανιχνεύεται η παραπάνω ποσότητα θα πρέπει να αλλάζει θέση εργασίας έως ότου τα επίπεδα μολύβδου στο αίμα να επανέλθουν σε φυσιολογικές τιμές.

Οι βιομηχανίες παραγωγής θα πρέπει να οργανώνουν επιμορφωτικά σεμινάρια για την προστασία της υγείας των εργαζομένων, τα οποία θα συμπληρώνονται επίσης και από συχνές εργαστηριακές εξετάσεις. Στο χώρο εργασίας η τεχνολογία και τα συστήματα εξαερισμού βοηθούν την προστασία των εργαζομένων. Επιπλέον η καλή υγιεινή προστατεύει εξίσου τον εργαζόμενο ο οποίος θα πρέπει να φορά προσωπίδα για να φιλτράρει τα σωματίδια μολύβδου, προστατευτική ποδιά για τα οξέα και μπότες. Πριν το φαγητό, το ποτό και το κάπνισμα θα πρέπει να πλένονται σχολαστικά τα εκτεθειμένα σημεία του σώματος. Τα ρούχα εργασίας και τα παπούτσια θα πρέπει να παραμένουν στο χώρο εργασίας και οι εργαζόμενοι να κάνουν ντους με το πέρας της εργασίας τους.

Για να περιοριστούν οι εκπομπές μικροσκοπικών αερομεταφερόμενων σωματιδίων μολύβδου στο ελάχιστο, οι βιομηχανίες κατασκευής πρέπει να χρησιμοποιούν φίλτρα υψηλής αποτελεσματικότητας και υγρές παγίδες για να φιλτράρεται ο αέρας του συνεργείου πριν απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Τα φίλτρα αυτά πρέπει να επιθεωρούνται, να αλλάζονται τακτικά, και να είναι εφοδιασμένα με συστήματα συναγερμού ώστε εάν ραγίσουν ή σπάσουν η διαδικασία να σταματήσει.

Το νερό που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία των μπαταριών θα πρέπει να καθαρίζεται πριν απελευθερωθεί στο αποχετευτικό σύστημα. Πριν απελευθερωθεί το νερό θα πρέπει να ελέγχεται ότι πληροί τις προϋποθέσεις ώστε να μην επιφέρει μόλυνση στον υδροφόρο ορίζοντα.

Στη περίμετρο των βιομηχανιών θα πρέπει να τοποθετούνται κατάλληλα μόνιτορ που να επιβεβαιώνουν ότι ο μολύβδος στην ατμόσφαιρα δεν ξεπερνά το επιτρεπτό όριο (1,5 µg/m<sup>3</sup>). Επίσης θα πρέπει να εφαρμόζεται τακτικό πρόγραμμα καθαρισμού των εξωτερικών χώρων και πλυσίματος των ασφαλτοστρωμένων περιοχών, καθώς και συλλογής και καθαρισμού της απορροής των όμβριων υδάτων. Τα οχήματα μεταφοράς μολύβδου θα πρέπει να πλένονται πριν την αναχώρηση από τη βιομηχανία ώστε να μη μεταφέρονται σωματίδια στους δημόσιους δρόμους.

## 5.9 Λαμβανόμενα Μέτρα για την Αποθήκευση – Μεταφορά

Η αποθήκευση και ο χρόνος ζωής μιας VRLA μπαταρίας είναι συνήθως 12-18 μήνες, στους 20° C σε κατάσταση φόρτισης. Οι μπαταρίες δεν πρέπει να αποθηκεύονται σε κατάσταση μερικής ή ολικής αποφόρτισης. Πρέπει να βρίσκονται σε ξηρό, καθαρό, καλά αεριζόμενο και δροσερό περιβάλλον, εγκιβωτισμένες. Εάν πρόκειται να παραμείνουν αποθηκευμένες πέραν των 12 μηνών απαιτείται ξανά επαναφόρτιση για να μην καταστραφούν. Οι AGM συσσωρευτές έχουν το χαμηλότερο ρυθμό αποφόρτισης

Στην περίπτωση που μια μπαταρία αποθηκευτεί με τάση χαμηλότερη της ονομαστικής τότε θα δημιουργηθεί θειίκωση στο εσωτερικό της (δημιουργία μεγάλων κρυστάλλων θειικού οξέος) που εμποδίζει τη φόρτιση και τη σωστή λειτουργία της μπαταρίας. Εάν η μπαταρία μπορεί να επανέλθει σε λειτουργική κατάσταση εξαρτάται από το βαθμό θειίκωσης.

Οι συσσωρευτές πρέπει να αποθηκεύονται μακριά από υλικά ή πηγές έναυσης. Για τη μεταφορά τους θα πρέπει να είναι κατάλληλα στοιβαγμένοι, και εντός συσκευασίας. Το όριο ύψους αποθήκευσης εξαρτάται από την αντοχή της συσκευασίας του συσσωρευτή. Πρέπει πάντως να ληφθεί υπόψη ότι το βάρος τους είναι μεγαλύτερο κατά 6- 8 lb από τις υγρού τύπου λόγω των ενισχυμένων κουτιών που χρησιμοποιούνται.

Στην περίπτωση που σπάσουν κατά τη μεταφορά δεν υπάρχει απελευθέρωση ηλεκτρολύτη και για το λόγο αυτό το κόστος μεταφοράς είναι μειωμένο.

Οι AGM μπαταρίες δε θα πρέπει να αναμειγνύονται με μπαταρίες άλλων τύπων. Πρέπει να λειτουργούν με ιδίου τύπου, ηλικίας και χαρακτηριστικών, συσσωρευτές.

### **Από την αποθήκευση μέχρι την ανακύκλωση, θα πρέπει να τηρούνται οι ακόλουθοι κανόνες ασφαλείας:**

- Απαγορεύεται το κάπνισμα σε όλους τους χώρους παρασκευής και φύλαξης των μπαταριών.
- Χρησιμοποιείτε εργαλεία με μονωμένες λαβές για να σφίξετε τις συνδέσεις.
- Βεβαιωθείτε ότι οι συνδέσεις μεταξύ των κυττάρων είναι σφιχτές.
- Ποτέ μην αφήνετε εργαλεία κοντά στις μπαταρίες (μεταλλικά εργαλεία είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα).
- Ποτέ μην αφήνετε τα κύτταρα με τα τερματικά.
- Ποτέ μη χρησιμοποιείτε ένα συνθετικό ύφασμα ή ένα σφουγγάρι για να καθαρίσετε το πλαστικό περίβλημα.
- Αποφεύγετε δονήσεις.
- Ακόμα και όταν αποσυνδεθεί η μπαταρία παραμένει φορτισμένη.
- Να φοράτε πάντα γάντια όταν έρχεστε σε επαφή με την μπαταρία.

Προς το συμφέρον των χρηστών η περίοδος αποθήκευσης θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν συντομότερη. Οι χώροι αποθήκευσης πρέπει να είναι σχεδιασμένοι έτσι ώστε να παρέχουν τις ακόλουθες λειτουργίες:



- Προστασία από την κακοκαιρία και τον κίνδυνο των πλημμύρων
- Προστατέψτε τις μπαταρίες από κάθε κίνδυνο υπερθέρμανσης που προκαλείται από άμεση έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία ή μέσω της ακτινοβολίας μέσω του γυαλιού
- Προστατέψτε τις μπαταρίες από κάθε κίνδυνο ηλεκτροπληξίας που προκύπτει από βραχυπρόθεσμα βραχυκύκλωμα από ένα αγώγιμο αντικείμενο
- Η θερμοκρασία έχει επιπτώσεις στην απόδοση και στην εκφόρτιση των μπαταριών, αλλά συνάμα ωφελεί. Είναι σημαντικό να αποθηκεύετε τις μπαταρίες σε μια πλήρως φορτισμένη κατάσταση σε δροσερό μέρος αλλά να μην σχηματίζεται παγετός.
- Αποθήκευση σε μια παλέτα τυλιγμένη με πλαστικό υλικό έχει εγκριθεί. Δεν συνιστάται στους χώρους όπου η θερμοκρασία αλλάζει σημαντικά, ή όταν η σχετική υγρασία είναι τέτοια ώστε σταγονίδια εμφανίζονται κάτω από το πλαστικό κάλυμμα. Με τον καιρό, αυτό μπορεί να προκαλέσει υδροξείδιο με ένα υπόλευκο χρώμα ενυδάτωση στους πόλους. Αυτό το υδροξείδιο δεν έχει καμία επίδραση στη λειτουργία της μπαταρίας ή τη διάρκεια ζωής της.
- Απαγορεύεται η μετακίνησή των παλετών μετά από την αρχική τους τακτοποίηση.
- Αποφύγετε την αποθήκευση με αιχμηρά αντικείμενα
- Όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο χαμηλότερη είναι η αυτο-εκφόρτιση. Αυτό σημαίνει ότι η μπαταρία μπορεί να αποθηκευτεί για περισσότερο χρόνο.
- Οι εγκαταστάσεις στις οποίες οι μπαταρίες που αποθηκεύονται πρέπει να είναι καθαρές και να διατηρούνται σε καλή κατάσταση.
- Κατάλληλη ρύθμιση των αποθεμάτων, που βασίζεται σε μια μέθοδο FIFO (first in first out) , θα οδηγήσει σε μια υψηλότερης ποιότητας λειτουργίας των προϊόντων.
- Στην περίπτωση που τα περιβλήματα των μπαταριών πρέπει να καθαριστούν, πριν από την Εγκατάσταση τους , μην χρησιμοποιείτε ποτέ διαλύτες ή λιπαντικά. Ένα διάλυμα απορρυπαντικού (αραιωμένο με νερό) μπορεί να χρησιμοποιηθεί.
- Για μεγάλα χρονικά διαστήματα αποθήκευσης, συνιστάται να ελέγχεται η τάση κατά τα ακόλουθα διαστήματα:  
 αποθήκευση στους 20 ° C: μετά από μια περίοδο αποθήκευσης των 6 μηνών, τότε κάθε 3 μήνες  
 αποθήκευση στους 30 ° C: μετά από μια περίοδο αποθήκευσης των 4 μηνών, τότε κάθε 2 μήνες
- Μια φόρτιση, θα πρέπει να θεωρηθεί αναγκαία όταν η τάση που μετρηθεί είναι κάτω από 2,06V .
- Φόρτιση, σημαίνει συνεχές φορτίο σε χαμηλό ποσοστό, περίπου ισοδύναμο με τις εσωτερικές απώλειες της μπαταρίας και είναι κατάλληλο να διατηρήσει την μπαταρία σε μια πλήρως φορτισμένη κατάσταση.
- Ανάλογα με τον φορτιστή, ο χρόνος φόρτισης θα πρέπει να παραταθεί κατά 24 ώρες για κάθε 0,04 βολτ κάτω από τη μέγιστη τάση, η "ελάχιστη τάση" είναι το κατώτατο όριο.

Για θερμοκρασίες κάτω από 15 ° C, συνιστάται να φορτίσετε την μπαταρία για 20 ώρες.

- Όταν οι μπαταρίες έχουν τοποθετηθεί σε μεταλλικά ράφια θα πρέπει να λαμβάνονται προφυλάξεις για να αποφεύγεται η άμεση επαφή των τερματικών με μεταλλικά μέρη και συνδέσεις (απόσταση ασφαλείας: 10 mm).

- Τα ράφια ή ντουλάπια πρέπει να παρέχουν επαρκή εξαερισμό, τόσο πάνω όσο και χαμηλότερα για να επιτρέπουν τη θερμότητα που παράγεται από τις μπαταρίες και τους φορτιστές να απελευθερώνεται. Συνιστάται να αφήνετε τουλάχιστον 5 mm μεταξύ παρακείμενων σειρών μπαταριών.

- Η χρήση των σφιγκτήρων δεν συνιστάται.

Ένα σύστημα από μονωτικό υλικό πρέπει να χρησιμοποιείται.

- Η γείωση στα ράφια ή τα ντουλάπια πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τους νόμους που σχετίζονται με τη χώρα εγκατάστασης.

- Τα πρότυπα για την συντήρηση της μπαταρίας έχουν ως εξής: IEC 364-4, EN 50 091-I, IEC 896-2.

## 5.10 Συρναμολόγηση

- Για τις εργασίες συναρμολόγησης: χρησιμοποιείτε μονωμένα εργαλεία. Συνιστάται να προστατεύσετε τον εαυτό σας φορώντας μονωτικά γάντια, και να αφαιρέσει οποιοδήποτε μέταλλο από πάνω σας ή αντικείμενα, όπως ρολόγια ή οποιαδήποτε άλλα είδη κοσμημάτων.

- Λίπανση των συνδέσεων με γράσο σιλικόνης. Η χρήση του πετρελαίου ως βάση του λιπαντικού δεν συνιστάται

- Οι συνδέσεις θα πρέπει να ενισχυθούν με ένα κλειδί ροπής, για κάθε μπαταρία ξεχωριστά

- Ελέγξτε τη συνολική τάση της μπαταρίας: θα πρέπει να είναι σύμφωνη με τον αριθμό των κυττάρων που συνδέονται σε σειρά.

- Συνδέετε πάντα μεμονωμένες τις πρώτες σειρές και βεβαιωθείτε ότι οι διαφορετικές σειρές βρίσκονται στο ίδιο δυναμικό πριν από τη σύνδεση τους.

- Για εφαρμογές όπου έχει πραγματοποιηθεί κάποια διακύμανση από την αρχική κατάσταση της φόρτισης της μπαταρίας μετά από μια περίοδο αποθήκευσης ή απλώς από τη σύνδεση της μπαταρίας στο σύστημα τροφοδοσίας της. Τα συστήματα ασφαλείας: οι ασφάλειες, διακόπτες και το ρελέ τάσης για απομόνωσης της μπαταρίας, απαιτούν όλα ανεξάρτητο έλεγχο καλής λειτουργίας.

- Αν ένα συμβατικό τεστ αντοχής απαιτείται, συνιστάται αρχικά να διατηρήσετε τις μπαταρίες κάτω από μεταβλητή τάση για 4 έως 5 ημέρες. Αυτό θα δώσει στοιχεία για τις απώλειες που προκαλούνται από την αποθήκευση και την απαιτούμενη βελτίωση της εξίσωση των κυττάρων (για 3 μήνη αποθήκευση στους 20 ° C).

### **Λειτουργία με σταθερή ή μεταβλητή παροχή ρεύματος**

- Αυτός ο τρόπος λειτουργίας χαρακτηρίζεται από μια μόνιμη παροχή ρεύματος με την μπαταρία. Ως εκ τούτου, ένα χαμηλό ρεύμα τροφοδοτείται στο συσσωρευτή, διατηρώντας το σε μια πλήρως φορτισμένη κατάσταση έτοιμη να ανταπεξέλθει σε κάθε απαίτηση.
- Η τιμή RMS της μεταβλητής συνιστώσα του ρεύματος πρέπει να είναι εναλλασσόμενο ρεύμα χαμηλότερο από 5A (RMS) / 100Ah ονομαστική χωρητικότητα. Πέρα από αυτή την τιμή, τα αποτελέσματα που προκαλούνται από την παρούσα εναλλασσόμενη συνιστώσα αυξάνουν τη θερμοκρασία της μπαταρίας και, επομένως, μειώνουν τη διάρκεια ζωής τους.
- Η βέλτιστη προσαρμογή της μεταβλητής τάσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στους 20 ° C, είναι ίση με 2,27 V / κύτταρο, στους 25 ° C θα είναι ίση στα 2,25 V / κύτταρο. Για εφαρμογές όπου η θερμοκρασία κυμαίνεται σημαντικά, συνιστάται να εφαρμόζεται τάση φόρτισης στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

### **Επίδραση της θερμοκρασίας**

- Οι μπαταρίες AGM έχουν σχεδιαστεί για να λειτουργούν εντός των θερμοκρασιών που κυμαίνονται μεταξύ -15 ° C και +50 ° C. Κάτω από -15 ° C, υπάρχει ο κίνδυνος παγώματος. Ωστόσο, είναι δυνατόν να χρησιμοποιούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Η χρήση των μπαταριών VRLA σε υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζει τη ζωή των υπηρεσιών τους. Για την αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 ° C η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας είναι στους 20 ° C. Πάνω από 40 ° C, υπάρχει ο κίνδυνος της θερμικής διαφυγής
- Η θερμοκρασία της μπαταρίας επηρεάζει τη διαθέσιμη χωρητικότητα. Πάνω από 35 ° C, η αύξηση της παραγωγικής ικανότητας της μπαταρίας δεν είναι εφικτή.

### **Περιοδικές Επιθεωρήσεις**

- Οι περιοδικές επιθεωρήσεις αποσκοπούν να διασφαλίσουν ότι η τάση φόρτισης και τα επίπεδα ρεύματος, ο βαθμός εκφόρτισης, τα επίπεδα θερμοκρασίας, οι συνθήκες αποθήκευσης και άλλες συνθήκες να είναι σύμφωνες με όσα ορίζονται. Επιπλέον, περιοδικές εκφορτίσεις μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμηθεί η διαθέσιμη κατάσταση λειτουργίας της μπαταρίας, για την ανίχνευση ελαττωματικών κυττάρων και τα συμπτώματα γήρανσης της μπαταρίας, ώστε να εξεταστεί αντικατάσταση του εξοπλισμού σε κατάλληλο χρόνο.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

### ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ- ΣΤΡΑΤΙΩΤΙΚΗ ΧΡΗΣΗ

#### 6.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Συσσωρευτών AGM

Οι συσσωρευτές AGM ανήκοντας στην κατηγορία VRLA έχουν όλα τα πλεονεκτήματα της, έναντι των κοινών συσσωρευτών υγρού τύπου, ήτοι:

- Δεν απαιτείται συμπλήρωση με νερό καθ' όλη τη διάρκεια ζωής τους. Δεν υπάρχει φόβος διαρροής ηλεκτρολύτη.
- Θεωρούνται φιλικές στο χρήστη καθώς σε κανονική λειτουργία δεν υπάρχει απελευθέρωση αερίων ούτε οξέος. Ως εκ τούτου η διάβρωση της επιφάνειας που επικάθεται ο συσσωρευτής είναι αμελητέα.
- Επειδή ο ηλεκτρολύτης έχει απορροφηθεί από τον διαχωριστή μπορούν να μεταφερθούν με απλό τρόπο είτε από θάλασσα είτε από αέρα καθώς δε θεωρούνται επικίνδυνο φορτίο.
- Η στρωματοποίηση του οξέος στο εσωτερικό της μπαταρίας δεν είναι τόσο μεγάλη όσο στις κοινές μπαταρίες. Εξαιτίας της συμπίεσης του διαχωριστή με τις πλάκες, ο χρόνος ζωής τους είναι πολύ μεγάλος.
- Λόγω των υλικών που χρησιμοποιούνται στις AGM μπαταρίες ο χρόνος αυτοεκφόρτισης είναι πολύ μικρός, περίπου 0,1% ημερησίως.
- Ο χρόνος υπερφόρτισης για την επαναφορά μιας μπαταρίας VRLA είναι πολύ μικρότερος από αυτόν του υγρού τύπου.
- Δεν απαιτούν συντήρηση και για το λόγο αυτό το κόστος χρήσης σε σχέση με το χρόνο ζωής τους είναι πολύ χαμηλό.
- Μπορούν να τοποθετηθούν οπουδήποτε ακόμα και σε κλίση χάνοντας ελάχιστη από τη χωρητικότητά τους.
- Η πιθανότητα έκρηξης είναι πολύ μικρή καθώς υπάρχει πολύ περιορισμένη απελευθέρωση αερίων.
- Είναι πολύ εύκολες στην εγκατάστασή τους αφού φορτίζονται από το εργοστάσιο κατασκευής. Συνεπώς δεν απαιτείται πλήρωση με ηλεκτρολύτη και φόρτιση.
- Έχουν μεγάλη αντοχή στις δονήσεις-χτυπήματα.
- Σε μερικές εφαρμογές μια AGM μικρότερης χωρητικότητας μπορεί να διαρκέσει όσο μια μεγαλύτερη κοινή μπαταρία.

Επιπλέον οι AGM σε σχέση με τις GEL έχουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- Χαμηλότερο αρχικό κόστος
- Ίδανικές για εφαρμογές έναυσης
- Εξαιρετική απόδοση για μικρής διάρκειας/υψηλού ρεύματος αποφορτίσεις.
- Καλύτερη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- 

Τα μειονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες μπαταρίες είναι τα εξής:

- Το κόστος κατασκευής είναι περίπου 50-150% μεγαλύτερο από τις κοινές μπαταρίες υγρού τύπου.

- Είναι βαρύτερες λόγω του κουτιού που πρέπει να αντέχει σε μεγαλύτερες πιέσεις.
- Αν και μπορούν να φορτιστούν σε τάσεις μεγαλύτερες από τις GEL είναι ευαίσθητες στην υπερφόρτιση καθώς αυτή μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια του ηλεκτρολύτη ο οποίος δεν μπορεί να αναπληρωθεί.
- Δεν συμπεριφέρονται σωστά σε υψηλές θερμοκρασίες (>50° C)
- Οι φορτιστές για τη φόρτιση των AGM είναι πιο ακριβοί και το κόστος τους είναι υπολογίσιμο εάν απαιτηθεί μεγάλος αριθμός. Επίσης είναι απαραίτητη η εκπαίδευση του προσωπικού και μεγαλύτερη η επιτήρηση κατά τη φόρτιση, παράγοντες που αυξάνουν επιπλέον το κόστος.
- Η τάση φόρτισης πρέπει να είναι καθορισμένη σε αντίστοιχες θερμοκρασίες. Παρακάτω δίνεται ένας συγκριτικός πίνακας τάσεων φόρτισης VRLA συσσωρευτών σε διάφορες θερμοκρασίες:

Θερμοκρασία °C	Συσσωρευτές AGM		Συσσωρευτές GEL	
	Βέλτιστη τάση	Μέγιστη τάση	Βέλτιστη τάση	Μέγιστη τάση
≥49	13,6	13,9	13,00	13,3
43-49	13,8	14,1	13,2	13,5
38-43	13,9	14,2	13,3	13,6
32-37	14,00	14,3	13,4	13,7
27-31	14,1	14,4	13,5	13,8
21-26	14,3	14,6	13,7	14,00
16-20	14,45	14,75	13,85	14,15
10-15	14,6	14,9	14,00	14,30
5-9	14,8	15,1	14,2	14,5
≤4	15,1	15,4	14,5	14,8

**Πίνακας 6.1 Τάσεις φόρτισης VRLA συσσωρευτών σε διάφορες θερμοκρασίες**

## 6.2 Μελλοντικές Τάσεις

Ο χρόνος που απαιτείται για την εκφόρτιση είναι συχνά μεταξύ 5 και 15 λεπτών, και μια υψηλή παροχή ρεύματος κατά τη διάρκεια αυτής της ενδιάμεσης κατάστασης είναι η μόνη απόδοση εκφόρτισης που ο πελάτης αναμένει από την μπαταρία. Η διαθέσιμη τεχνολογία μπαταριών μολύβδου-οξέος παρέχει 200 WL<sup>-1</sup> σε ποσοστό 15 λεπτών. Ωστόσο, 220 WL<sup>-1</sup> είναι ένας ρεαλιστικός στόχος, και μπαταρίες για την επίτευξή του έχουν ήδη παραχθεί. Λεπτότερες θετικές και αρνητικές πλάκες πρέπει να χρησιμοποιούνται προκειμένου να περιλαμβάνονται περισσότερα ζευγάρια σε ένα δεδομένο όγκο κυττάρων. Αυτό συνεπάγεται τη χρήση λεπτότερων πλεγμάτων. Προκειμένου να διατηρηθεί η διάρκεια ζωής της μπαταρίας σε καλό επίπεδο, η διάβρωση, πρέπει να είναι αρκετά χαμηλή.

Για εφαρμογές τηλεπικοινωνιών, υπάρχει επίσης μια τάση για υψηλότερη ενέργεια και ισχύς πυκνότητας. Σε αυτή την εφαρμογή, όμως, το πιο σημαντικό είναι ο χρόνος αποφόρτισης είναι περίπου σε λίγες ώρες. Στο μέλλον, η εφαρμογή αυτή θα απαιτήσει

υψηλή αξιοπιστία και μεγάλη διάρκεια ζωής, πολλές φορές κάτω από ακραίες συνθήκες.

Αυτό πρέπει να επιτευχθεί με μειωμένο πάχος πλέγματος, ενώ υψηλότερες τιμές της ενέργειας και της πυκνότητας ρεύματος είναι επίσης αναγκαίες. Στην περίπτωση των τηλεπικοινωνιών εφαρμογών, υπάρχει επίσης μια αυξανόμενη ζήτηση για τις μπαταρίες με front-terminal σχεδιασμό.

Έτσι, η γενική τάση προς υψηλότερη ογκομετρική δύναμη και ενέργεια πυκνότητας, σε συνδυασμό με μεγάλη διάρκεια ζωής, απαιτεί λεπτότερα πλέγματα με χαμηλά ποσοστά διάβρωσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τις συμβατικές μπαταρίες με βελτίωση των θετικών κραμάτων των πλεγμάτων και άλλες παραμέτρους που επηρεάζουν τη διάβρωση.

Ο μόλυβδος έχει εμποτιστεί ηλεκτροχημικά σε μια κάθοδο, που είναι προσχεδιασμένη με συνεχές γραμμές, σύμφωνα με μια επιθυμητή μορφή πλέγματος, και ο μόλυβδος εμποτίζεται αφού έχει εξασφαλιστεί η λεπτότητα των πλεγμάτων. Μια τέτοια διαδικασία

καθιστά δυνατή την παραγωγή των μεγάλων δικτύων που είναι λεπτότερα και ελαφρύτερα από τα κλασικά πλέγματα. Η δύναμη, που απαιτείται για τη διαδικασία παραγωγής μπαταριών, μπορεί να παρασχεθεί με την προσθήκη ηλεκτρολυτών αδιάλυτων στο μόλυβδο, όπως ο χαλκός ή σωματίδια  $TiO_2$  με πολύ μικρό μέγεθος που έχουν προ εμποτιστεί από κοινού με το μόλυβδο και οδηγούν σε ενίσχυση της διασποράς. Η διαδικασία για να εμποτιστούν ηλεκτροχημικά ο μόλυβδος στα πλέγματα χρησιμοποιείται ένας ηλεκτρολύτης που περιέχει φωσφορικά και καταπραυντικά πρόσθετα και λειτουργεί σε περίπου  $40^\circ C$ . Η κάθοδος πάνω στην οποία βρίσκονται τα πλέγματα που εμποτίζονται είναι ένα τυπωμένο κύκλωμα με ένα μοτίβο χαλκού που είναι ο προ σχεδιασμός του δικτύου. Τυπική διάμετρος (μέσος όρος) των σωματιδίων είναι 10 έως 100 nm. Μία ποσότητα της τάξεως μόλις λίγα δέκατα του όγκου αρκεί να

επιτύχει μια σημαντική αύξηση στη σκληρότητα.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι ένα σύνθετο πλέγμα είναι εφικτό, η οποία αποτελείται από ένα πυρήνα Pb και κράμα Pb-Sn ως επίστρωση.

Το τυπικό πάχος του πλέγματος είναι περίπου 0,5 mm. Αυτό είναι σημαντικά λεπτότερο από το κανονικό πλέγμα. Οι ιδιότητες του πλέγματος έχει διερευνηθεί σε βάθος. Η σκληρότητα μπορεί να προσαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα από την επιλογή του μεγέθους των σωματιδίων και του κλάσματος όγκου του κάθε ατόμου. Η αντίσταση παραμόρφωσης είναι εξαιρετική.

Δοκιμές στη διάβρωση έδειξαν ότι διαβρωμένα πλέγματα είναι παρόμοια ή καλύτερα από, τα πλέγματα των χυτών Pb-Ca-Sn. Τέτοια πλέγματα χρησιμοποιήθηκαν για να φτιαχτούν μερικά εκατομμύρια από πλάκες μπαταριών (θετικές και αρνητικές), προκειμένου να τους δοκιμαστούν ηλεκτρικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν υπάρχει σχεδόν καμία διαφορά μεταξύ πλεγμάτων Pb-Ca-Sn και ηλεκτροχημικά εμποτισμένων πλεγμάτων. Αυτό είναι ένα πολύ καλό αποτέλεσμα, επειδή η ποσότητα του υλικού του πλέγματος ήταν σημαντικά υψηλότερη για τη βασική έκδοση (55 g) σε σχέση με το ηλεκτροχημικά εμποτισμένο πλέγμα (33 g). Επιπλέον, φαίνεται να υπάρχει περιθώριο για βελτιστοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας πλεγμάτων όσον αφορά την περαιτέρω βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση.

Υπάρχει μια καλή πιθανότητα ότι, στο τέλος, η σταθερότητα στη διάβρωση μπορεί να είναι ανώτερη από αυτή των τυποποιημένων πλεγμάτων ακόμη και αν χρησιμοποιηθούν λεπτότερα και ελαφρύτερα πλέγματα.

Σε υψηλά ποσοστά απόρριψης υπήρχαν καλύτερα αποτελέσματα με τα ηλεκτροχημικά εμποτισμένα πλέγματα σε σύγκριση με τις μπαταρίες με το πρότυπο

πλέγμα, χρησιμοποιώντας το ίδιο ποσό ενεργού υλικού των θετικών και αρνητικών πλάκων.

Αυτά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι ο νέος τύπος του πλέγματος είναι ενδιαφέρον για μπαταρίες υψηλής ισχύος. Η διαδικασία είναι επίσης κατάλληλη για

η παραγωγή μολύβδου κράματος αλουμινίου για εναλλακτικά σχέδια της μπαταρίας. Η νέα παραγωγική διαδικασία μπορεί να συνδυαστεί με μια διαδικασία για υδρομεταλλουργικές διεργασίες, την ανακύκλωση των μπαταριών, έτσι ώστε να είναι δυνατόν να έχουμε μια πλήρως ολοκληρωμένη διαδικασία για την παραγωγή νέων δικτύων μπαταρίας.

Η παραγωγή των μπαταριών εκκίνησης, ωστόσο, έχει ήδη μετακινηθεί σε πιο προηγμένη τεχνική της παραγωγής του δικτύου, όπως επεκτάθηκε με μέταλλο ή συνεχούς χύτευσης. Οι τεχνικές αυτές έχουν καταστήσει δυνατή την κατασκευή πλάκων με μια αυτοματοποιημένη γραμμή παραγωγής. Λόγω της θετικής εμπειρίας που αποκτήθηκε από αυτή τη τεχνολογία, μπορεί να αναμένεται ότι θα αντικαταστήσει σταδιακά την παραδοσιακή διαδικασία με πλέγμα χύτευση σε εργοστάσια μπαταριών εκκίνησης.

Κατά την έναρξη της ανάπτυξης της διευρυμένων μετάλλων τεχνολογίας, υπήρξαν σοβαρά προβλήματα με την ταχύτητα διάβρωσης των θετικών πλεγμάτων. Χρησιμοποιώντας βελτιωμένα κράματα και μια ειδική κυλιόμενη διαδικασία το πρόβλημα έχει ουσιαστικά εξαλειφθεί. Τα κράματα κασσίτερου δεν υποφέρουν από τα προβλήματα διάβρωσης που στο παρελθόν μείωναν την αναμενόμενη διάρκεια ζωής των μπαταριών κάτω από τις τυπικές εφαρμογές της βιομηχανίας.

Μια άλλη εναλλακτική διαδρομή προς τη συνεχή επεξεργασία της πλάκας είναι συνεχής χύτευση του πλέγματος όπου ο λιωμένος μολύβδος ή κράμα μολύβδου τροφοδοτείται σε ένα καλούπι με ένα περιστρεφόμενο τύμπανο. Η μέθοδος αυτή περιορίζεται σε λεπτά πλέγματα, επειδή, διαφορετικά, το ποσό του μολύβδου στις κοιλότητες του τυμπάνου εκ περιτροπής δεν μπορεί να ψυχθεί αρκετά γρήγορα. Εάν η διαδικασία της λεγόμενης «Concast» χρησιμοποιείται με μολύβδο-ασβέστη-κασσίτερο για την αρνητική πλάκα, σε γενικές γραμμές δεν θα προκύψουν προβλήματα. Οι θετικές πλάκες ωστόσο, υποφέρουν σημαντικά από διάβρωση.

Ένας τρόπος για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα είναι να χρησιμοποιηθεί μια ειδική διαδικασία κύλισης μόνο μετά τη συνεχή χύτευση. Με τη χρήση ενός τέτοιου «Conroll», το πρόβλημα της διάβρωσης φαίνεται να εξαφανίζεται εντελώς. Μαζική πρόσφυση είναι ένα άλλο θέμα, και αυτό είναι πολύ επηρεασμένο από την ειδική, δισδιάστατη δομή

των πλεγμάτων, η οποία διαφέρει σημαντικά από τη τρισδιάστατη δομή διόγκωσης μετάλλων. Υπήρξε κάποια έρευνα για το πώς να ξεπεράσουν τα μαζικά πρόβλημα πρόσφυσης από ειδική επεξεργασία της πλάκα, αλλά μέχρι τώρα δεν είναι σαφές αν μολύβδου-ασβεστίου-κασσίτερο «Conroll» δίκτυα μπορεί να είναι μια πρακτική εναλλακτική λύση για τις τυποποιημένες τεχνολογίες πλέγματος.

Ένας δεύτερος τρόπος για να ξεπεραστούν τα προβλήματα διάβρωσης των «Concast»

Πλεγμάτων είναι η χρήση κράματος καθαρού μολύβδου ή μολύβδου-κασσιτέρου. Το μειονέκτημα είναι το γνωστό γεγονός ότι τα εν λόγω πλέγματα, χωρίς ασβέστιο, είναι πολύ μαλακά. Ως εκ τούτου, σημαντικά προβλήματα μπορούν να εμφανιστούν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λαμαρινών καθώς και κατά τη συναρμολόγηση της μπαταρίας. Η ταχύτητα διάβρωσης των θετικών πλάκων μπορεί να μειωθεί πολύ. Εκτός από κάποια δυσκολία χειρισμού, ωστόσο, εξακολουθεί να υπάρχει το πρόβλημα για την επίτευξη επαρκούς πρόσφυσης θετική μάζα, και αυτό κάνει μια καλή πλάκα.

Ένας άλλος τρόπος για να παράγουν συνεχώς δίκτυα διάτρησης των φύλλων μολύβδου.

Αυτό φέρνει το μειονέκτημα ότι ένα σχετικά μεγάλο ποσοστό του αρχικού των φύλλων μολύβδου πρέπει να υποστεί νέα τήξη. Αυτή η μέθοδος, ωστόσο, δεν



επιτρέπει την παραγωγή των πλεγμάτων σχετικά λεπτά από καθαρό προβάδισμα και αυτές έχουν

πολύ χαμηλό ποσοστό διάβρωσης. Υπάρχει, πάλι, ένα πρόβλημα χειρισμού, λόγω της μαλακότητας του ασβεστίου, αλλά η καλή αντοχή στη διάβρωση κάνει τη τεχνική διάτρησης αρκετά ελκυστική για την υψηλή ισχύ, σε κατάσταση αναμονής με μπαταρίες που διαθέτουν λεπτές πλάκες.

Εκτός από τον παραδοσιακό σχεδιασμό των μπαταριών AGM με επίπεδες πλάκες, υπάρχει επίσης η επιλογή με κυλινδρικά κελιά με σπιράλ ηλεκτρόδια και διαχωριστές. Ένα βασικό σημείο είναι ότι ο σπιράλ σχεδιασμός δημιουργεί στρώματα από ένα πλέγμα μολύβδου-κασσιτέρου αρκετά ικανά να κρατήσουν το διαχωριστικό κάτω από υψηλή

συμπίεση. Αυτό είναι πολύ χρήσιμο στην προσπάθεια να επιτευχθεί μια καλής ποιότητας μπαταρία με μεγάλη διάρκεια ζωής. Ο λεπτός σχεδιασμός του ηλεκτροδίου παρέχει ενεργή μάζα στην επιφάνεια που είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με τις συμβατικές επίπεδης πλάκας μπαταρίες. Αυτό μειώνει την εσωτερική ηλεκτρική αντίσταση και παρέχει εξαιρετικά υψηλή ισχύ.

Όταν η αντίσταση μετρήθηκε στο τέλος μετά από 1 δευτερόλεπτο, τα αποτελέσματα, όπως αναμενόταν, για μολύβδου-οξέος μπαταρίες, η εκφόρτιση γίνεται με πολύ μεγαλύτερη ισχύ από ό,τι για την επαναφόρτιση. Υπάρχει μια σημαντική αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης σε θερμοκρασία χαμηλότερη ή υψηλότερη SoC, και ειδικά για ένα συνδυασμό των δύο παραμέτρων (θερμοκρασία χαμηλότερη από 20 ° C και υψηλότερη SoC από 60%)

Κατά τη διάρκεια της ζωής της μπαταρίας η γήρανση οδηγεί στην αύξηση της εσωτερικής αντίστασης και αυτό στη μείωση της απόδοσης στην υψηλή ισχύ. Η τεχνική μέτρηση της αντίστασης και OCV είναι επομένως ένας καλός τρόπος για τον προσδιορισμό και τον έλεγχο της κατάστασης της υγείας της μπαταρίας.

Ένα σαφές μειονέκτημα της AGM μπαταρίας είναι ότι οι διαχωριστήρες δεν επαρκούν για την αποφυγή συγκράτησης θετικής ενεργής μάζας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα υαλονήματα είναι πολύ συμπιεσμένα. Η χρήση μίας πολύ υψηλής πίεσης ανά στοίβα

περιορίζει τις μηχανικές ιδιότητες των ινών γυαλιού, το οποίο δεν μπορεί να αντέξει υψηλές πιέσεις. Μπορεί επίσης να είναι μια έλλειψη προσαρμοστικότητας των υαλονημάτων. Ως εκ τούτου, η επέκταση της θετικής ενεργής μάζας δεν μπορεί να αποφευχθεί κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού agm μπαταρίας.

Ένα υλικό με παρόμοιες ιδιότητες με τα υαλονήματα, αλλά που να είναι λιγότερο συμπιεσμένο, θα ήταν μια καλή εναλλακτική λύση. Πρόσφατα, ένα οξύ

το jellifying με διαχωριστή (AJS) που αποτελείται από υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο με μια ορισμένη ποσότητα του διοξειδίου του πυριτίου μέσα στους πόρους ελέγχθηκε. Βρέθηκε ότι το μέσο μέγεθος πόρων των AJS ήταν 0,2 μm και, ως εκ τούτου, ήταν πολύ μικρότερο από αυτό των agm, των οποίων είναι συνήθως μερικά μm. Το πορώδες των AJS ήταν πάνω από 80%, αλλά είναι χαμηλότερο από εκείνο του γυαλιού-ματ διαχωριστή, το οποίο είναι πάνω από 90%. Το πορώδες των AJS φαίνεται να είναι αρκετά υψηλό, για να απορροφήσει μια επαρκή ποσότητα ηλεκτρολύτη μεταξύ των πλακών, έτσι ώστε αυτή η διαδικασία να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια βαλβίδα ρυθμιζόμενων μπαταριών.

Πράγματι, ένα AJS έχει μια συμπεριφορά που μεταξύ των τζελ και agm διαχωριστήρων

και θα μπορούσε να γίνει ένας τρίτος τρόπος για να ακινητοποιήσει τον ηλεκτρολύτη σε μπαταρίες με ρυθμιζόμενη βαλβίδα. Η συμπίεση του υλικού είναι πολύ χαμηλότερη από εκείνη του υαλονημάτων.

### 6.3 Ανάπτυξη μιας πολυλειτουργικής αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας

Από τη μη σταθερή τιμή του φορτίου ηλεκτρικής ενέργειας και την συνεχή μετακίνηση της μέγιστης απαίτησης της ηλεκτρικής ενέργειας, έγινε σήμερα ακόμη πιο αναγκαίο η καλύτερη και πιο αποδοτική χρήση των συστημάτων ηλεκτρικής ενέργειας. Συγκεκριμένα η καταστολή των εκπομπών CO<sub>2</sub> είναι ο κυρίαρχος παγκόσμιος στόχος. Η σταθερότητα του φορτίου της ηλεκτρικής ενέργειας είναι στη σημερινή εποχή εξίσου σημαντική, ειδικά στην Ιαπωνία όπου η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας δεν είναι καθόλου σταθερή εξαιτίας των ξαφνικών σεισμών στην ανατολική Ιαπωνία που θέτουν τα πυρηνικά εργοστάσια παραγωγής ενέργειας σε διακοπή λειτουργίας. Το μη σταθερό ρεύμα επίσης δημιουργεί μείωση στα βιομηχανικά και ιδιωτικά ηλεκτρικά φορτία και οι περισσότεροι καταναλωτές απαιτούν μέτρα που να αποτρέπουν την μείωση ή την αποτυχία της ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες είναι ευέλικτες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και ιδιαίτερα κατάλληλες για οχήματα. Η έρευνα τόσο σε ακαδημαϊκό επίπεδο όσο και στη βιομηχανία έχει επικεντρωθεί στο μόλυβδο για κατασκευή πιο αποδοτικών και φθηνότερων αυτοεπαναφορτιζόμενων μπαταριών. Προς το παρόν μόνο για μεγάλου επιπέδου εργοστάσια ή κτίρια με μεγάλες απαιτήσεις ισχύος είναι ικανή η εφαρμογή μπαταριών μολύβδου με μεγάλες απαιτήσεις ισχύος και αντιστάθμιση για την ακαριαία μείωση της ισχύος και αποτροπή διακοπής του ρεύματος. Οι λίγες συσκευές που έχουν κατασκευαστεί για αυτό το σκοπό περιλαμβάνουν υβριδικές μπαταρίες με τα εξής χαρακτηριστικά:

- Η μέγιστη ισχύς εξόδου και χωρητικότητα είναι 50KW και 100KVA για 1sec αντίστοιχα και προσαρμοσμένη με μια μείωση του μεγέθους του συστήματος
- Μείωση κόστους. Η υψηλή ικανότητα διαχείρισης της ενέργειας της μπαταρίας, υπερβαίνοντας το 92%, κάνει την διαχείριση της ισχύος αιχμής πιο οικονομική.
- Άμεση ανταπόκριση. Μικρή φόρτιση και εκφόρτιση σε τυχαίο χρόνο και με τυχαία ανταπόκριση σε επίπεδα φορτίου κάνουν πιο εύκολα διαχειρίσιμες τις απαιτήσεις ισχύος.
- Κατάλληλες και για μέτρια ή μικρά κτίρια και εργοστάσια. Το σύστημα μπορεί να αυξήσει την ισχύ εξόδου του σε 50KW μέχρι 1MW απλά αυξάνοντας τον αριθμό των μπαταριών.



Σχήμα 6.1 Υβριδικές μπαταρίες νέας γενιάς για εργοστάσιο

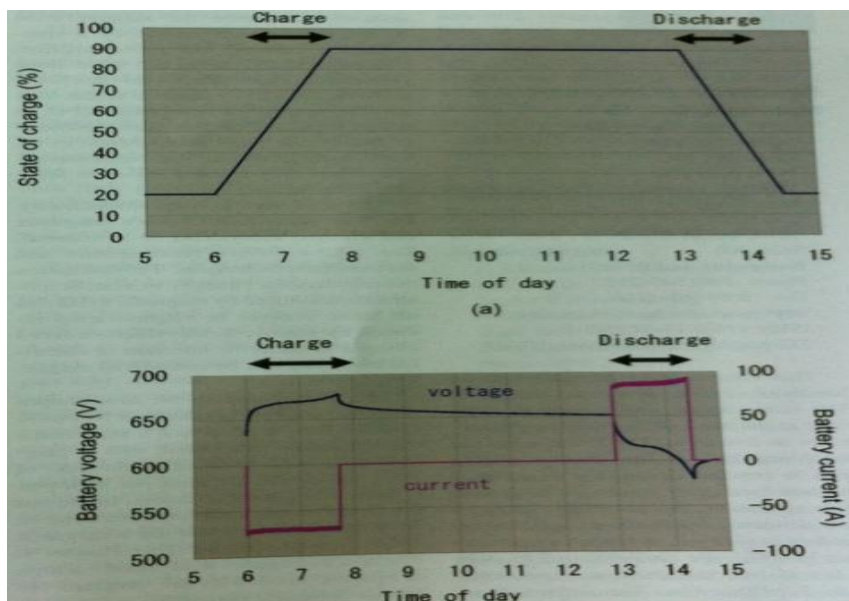
Στο σχήμα 6.1 το σύστημα μπαταριών αποτελείται από 48 μονάδες μπαταριών (σχήμα 6.2) και ένα μόνιτορ. Η χωρητικότητα ανά μπαταρία είναι περίπου 2.1KWh έτσι ώστε η συνολική να είναι περίπου 102 KWh. Το μόνιτορ ελέγχει την τάση, την ένταση του ρεύματος και την εσωτερική πίεση των μπαταριών.



Σχήμα 6.2 Μονάδα Μπαταρίας



Σχήμα 6.3 Εσωτερική Μονάδα Κλιματιστικού



Σχήμα 6.4 Τεστ απόδοσης συστήματος συστοιχίας μπαταριών

Το όλο σύστημα περιλαμβάνει και μια εσωτερική μονάδα κλιματισμού που αποτελείται από θυριστορς αναστροφέα και διακόπτες για τη σωστή διαχείριση της θερμοκρασίας. Στο σχήμα 6.4 φαίνονται τα αποτελέσματα από ένα τέστ δοκιμής απόδοσης του όλου συστήματος, τα οποία βρίσκονται ακόμη σε εξέλιξη και αναμένονται να τελειώσουν το Φεβρουάριο του 2013, με κύριο αντικείμενο ένα σύστημα παραγωγής ενέργειας από την ηλιακή ενέργεια.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] J.F. MANWELL, Hybrid energy systems, Encyclopedia of Energy, Vol. 3 (2004): 215-219.
- [2] ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ Ι. ΒΡΕΤΤΟΣ, Ενεργειακή Προσομοίωση και Βέλτιστη Διαστασιολόγηση Υβριδικού Συστήματος ΑΠΕ – Συσσωρευτών – Υδρογόνου, Διπλωματική Ε.Μ.Π. (2006), επιβλέπων καθ. Σ. Παπαθανασίου
- [3] HAISHENG CHEN et al, Progress in electrical energy storage system: A critical review, Progress in Natural Science, Vol. 19 (2009): 291-312.
- [4] ΚΑΠΕ (2001), Οδηγός τεχνολογιών ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ.
- [5] MARCO SEMADENI, Storage of energy, Overview, Encyclopedia of Energy, Vol. 5 (2004):719-738.
- [6] ΤΑΣΣΙΟΥ ΙΩΑΝΝΑ, Ο ρόλος των αποθηκευτικών διατάξεων σε συστήματα με Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π. (2005), επιβλέπων Καθ. Ν. Χατζηαργυρίου.
- [7] J.K. KALDELLIS, D. ZAFIRAKIS, K.KAVADIAS, Techno-economic comparison of energy storage systems for island autonomous electrical networks, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13 (2009): 378-392.
- [8] Advanced Batteries - Materials Science Aspects - R. Huggins ((Springer, 2009)
- [9] Batteries for Portable Devices
- [10] Maintenance of Aytomotive Electrical Equipment, George Roberts, 1971
- [11] Development in Valve Regulated Lead Acid (VRLA) Batteries, John Rethinam, New York
- [12] BJORN BOLUND, HANS BERNHOFF, MATS LEIJON, Flywheel energy and power storage systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 11 (2007):235-258.
- [13] Handbook Of Batteries 3rd Edition [h33t] [Malestrom] David Linden, Thomas B. Beddy
- [14] Industrial Applications of Batteries - From Cars to Aerospace and Energy Storage - M. Broussely, G. Pistoia (Elsevier, 2007) BBS
- [15] ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΠΑΠΑΣΤΑΜΟΥΛΟΣ, Στρατηγικές διαχείρισης υβριδικού σταθμού με ανεμογεννήτριες και συσσωρευτές σε μη διασυνδεδεμένα νησιά, Ε.Μ.Π. (2008), επιβλέπων Επίκουρος Καθ. Σ. Παπαθανασίου.
- [16] D. BERNDT, Valve-regulated lead-acid batteries, Journal of Power Sources, Vol. 100 (2001): 29-46.

[17] K.C. DIVYA, JACOB OSTERGAARD, Battery energy storage technology for power systems – An overview, Electric Power Systems Research, Vol. 79 (2009):511-520.

[18] [http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\\_cadmium\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_cadmium_battery)

[19] <http://www.gpina.com/pdf/NiCd.pdf> (Nickel Cadmium Technical book)

[20] S. DROUILHET, M. SHIRAZI, Wales, Alaska high-penetration wind-diesel hybrid power system – Theory of operation, Technical Report, National Renewable Energy Laboratory (2002).

[21] I. BARING-GOULD, M. DABO, Technology, performance, and market report of wind-diesel applications for remote and island communities, In Proceedings of European wind Energy Conference – EWEC, Marseille, France, 2009.

[22] J. McDowall, Integrating energy storage with wind power in weak electricity grids. Journal of Power Sources. Vol. 64 (2006): 162-959.

[23] J. McDowall, High power batteries for utilities – the world’s most powerful battery and other developments, In Proceedings of Power Engineering Society General Meeting – IEEE, Denver, USA, 2004: 2034-2037.

[24] JOHN J.C. KOPERA, Inside the nickel metal hydride battery, Cobasys, 25 June 2004.

[25] I. HADJIPASCHALIS, A. POULIKKAS, V. EFTHIMIOU, Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13 (2009): 1513-1522.

[26] ZHAOYIN WEN et al, Research on sodium sulfur battery for energy storage, Solid State Ionics, Vol. 179 (2008): 1697-1701.

[27] US Dept. of Energy handbook - primer on lead-acid storage batteries DOE-HDBK-1084

[28] <http://www.electricitystorage.org/site/technologies/>

[29] [http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_polymer\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_polymer_battery)

[30] SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, Vanadium Redox-Flow Battery (VRB) for a Variety of Applications.

[31] V-FUEL PTY, Company and Technology Information Sheet.

[32] PRITAM SINGH, BJORN JONSHAGEN, Zinc-bromine battery for energy storage, Journal of Power Sources, Vol. 35 (1991): 405-410. Βιβλιογραφία 221

[33] ANDREAS JOSSEN, DIRK UWE SAUER, Advances in redox-flow batteries, First International Renewable Energy Storage Conference, Gelsenkirchen, Germany, October 2006.

[34] US Dept. of Energy handbook - primer on lead-acid storage batteries DOE-HDBK-1084

[35] BRADSHAW DT, Pumped hydroelectric storage (PHS) and compressed air energy storage (CAES), In proceedings of the IEEE Power Engineering Society Summer Meeting, 2000

[36]The TAB Battery Book - In Depth Guide to Construction, Design and Use - M. Root (McGraw-Hill, 2011) BBS

[37] Electronics Manufacturing - With Lead, Halogen Free and Conductive-Adhesive Materials - (Malestrom)

[38] Electrochemical\_Techniques\_in\_Corrosion\_Science\_and\_Engineering

[39] Building A Battery Bank,<http://www.HomeBrewPower.co.uk>

[40] US Dept. of Energy electrical science handbooks

[41] The Battery - Henry Schlesinger

[42] Valve Regulated Lead Acid Batteries,D.A.J. Rand, P.T.Moseley, J.Garge, C.D.Parker 2004 Elsevier

[43] Developments in Valve-Regulated Lead- Acid (VRLA) Batteries P.G. Balakrishnan John Rethinam

[44] IEEE Electrical Insulation MagazineMay/June 2012

