



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Ανάλυση Λειτουργίας και Μοντελοποίηση Συσσωρευτών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ναταλία Η. Ιγγλέζου

Επιβλέπων: Νικόλαος Χατζηαργυρίου
Καθηγητής Ε. Μ. Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Ανάλυση Λειτουργίας και Μοντελοποίηση Συσσωρευτών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ναταλία Η. Ιγγλέζου

Επιβλέπων: Νικόλαος Χατζηαργυρίου
Καθηγητής Ε. Μ. Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 15/07/2013.

.....
Νικόλαος Χατζηαργυρίου
Καθηγητής Ε. Μ. Π.

.....
Σταύρος Παπαθανασίου
Επικ. Καθηγητής Ε. Μ. Π.

.....
Πάυλος Γεωργιάκης
Λέκτορας Ε. Μ. Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2013

.....
Ναταλία Η. Ιγγλέζου

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

Copyright© Ναταλία Η. Ιγγλέζου, 2013

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.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μία αναλυτική παρουσίαση των διαφόρων τύπων ηλεκτρικών συσσωρευτών, ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν. Παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας που διέπει όλους τους συσσωρευτές ανεξαρτήτως τύπου, αλλά και τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους. Τελικά, αφού γίνει κατανοητή η τεχνολογία στην οποία στηρίζονται τα διάφορα συστήματα συσσωρευτών, επιλέγονται από τη βιβλιογραφία, μελέτες και έρευνες που έχουν δημοσιευθεί σχετικά με τη μοντελοποίηση των συσσωρευτών. Τα εργαλεία που έχουμε στα χέρια μας για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των συσσωρευτών και έτσι, τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους στηρίζονται κυρίως στα ισοδύναμα μοντέλα προσομοίωσης. Στην κατεύθυνση αυτή, παρουσιάζονται κυκλώματα μοντελοποίησης τα οποία διαχωρίζονται με βάση αρχικά τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζεται ο εν λόγω συσσωρευτής που προσομοιώνεται, και κατά δεύτερον με βάση το προτεινόμενο ισοδύναμο κύκλωμα.

Στο πρώτο κεφάλαιο, γίνεται μια ιστορική αναδρομή της εφεύρεσης και της εξέλιξης των συσσωρευτών από την αρχαιότητα έως τις μέρες μας και επεξηγείται η αρχή λειτουργίας τους και τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους. Στη συνέχεια, στο δεύτερο κεφάλαιο, δίνεται η βάση πάνω στην οποία γίνεται η αρχική κατηγοριοποίηση των συσσωρευτών και παρουσιάζονται σε κάθε κατηγορία, οι κυριότεροι τύποι, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους, καθώς και οι εφαρμογές τους. Στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται μια επιλογή από τη διεθνή βιβλιογραφία και περιγράφονται μερικά από τα σημαντικότερα μοντέλα προσομοίωσης των συσσωρευτών, ενώ στο τέταρτο κεφάλαιο, συνοψίζονται τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής.

Λέξεις-κλειδιά

συσσωρευτές, κατηγορίες συσσωρευτών, μοντελοποίηση, δυναμική προσομοίωση

Abstract

In this diploma thesis, the several types of electrical batteries and their classification are presented. The components, the principle of operation and the major characteristics of the batteries are illustrated. Finally, a selective research at the published papers results in several models of batteries to be presented here. Battery models are the crucial tools that contribute to the optimization of the characteristics and the performance of the batteries. The presented models are classified in this thesis by the type of the battery and its application and also by the proposed equivalent circuit.

Chapter 1 gives a historical overview of the batteries' invention and development from ancient times until now. In addition, it illustrates the battery principle of operation and their major performance characteristics. Chapter 2 presents the classification of batteries and also the types, the advantages and disadvantages of each type and their applications are analyzed. Chapter 3 describes the models that have been found from the papers as well as the simulation results and finally, chapter 4 summarizes the main conclusions of this thesis.

Keywords

batteries, classification, models, dynamic simulation

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Χατζηαργυρίου για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς κατά αυτόν τον τρόπο είχα την ευκαιρία να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Εριέττα Ζουντουρίδου, υποψήφια διδάκτορα Ε.Μ.Π., για τη συνεχή βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές της και την άψογη συνεργασία μας, χάρη στα οποία κατάφερα να ολοκληρώσω την εργασία αυτή.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και στους φίλους μου, οι οποίοι με στήριξαν και με βοήθησαν να ολοκληρώσω τις σπουδές μου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1..... 13

Εισαγωγή 13

| | |
|---|----|
| 1.1 Ιστορική Αναδρομή..... | 13 |
| 1.1.1 Αρχαιότητα..... | 13 |
| 1.1.2 Αρχές του 1800: επινόηση της μπαταρίας..... | 14 |
| 1.1.3 Τέλη του 1800: επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές και ξηρά στοιχεία..... | 16 |
| 1.1.4 20 ^{ος} αιώνας: νέες τεχνολογίες..... | 18 |
| 1.2 Ανάλυση δομής και λειτουργίας συσσωρευτών..... | 21 |
| 1.2.1 Δομή και στοιχεία συσσωρευτών..... | 21 |
| 1.2.2 Αρχή λειτουργίας συσσωρευτών..... | 22 |
| 1.2.3 Διαδικασία εκφόρτισης..... | 22 |
| 1.2.4 Διαδικασία φόρτισης..... | 23 |
| 1.3 Χαρακτηριστικά μεγέθη συσσωρευτών..... | 24 |
| 1.3.1 Τάση..... | 24 |
| 1.3.2 Χωρητικότητα..... | 24 |
| 1.3.3 Ειδική ενέργεια / ενεργειακή πυκνότητα..... | 24 |
| 1.3.4 Ειδική ισχύς..... | 25 |
| 1.3.5 Εσωτερική αντίσταση..... | 25 |
| 1.3.6 Βαθμός απόδοσης..... | 25 |

Κεφάλαιο 2..... 27

Κατηγορίες και εφαρμογές συσσωρευτών 27

| | |
|--|----|
| 2.1 Πρωτογενείς συσσωρευτές..... | 27 |
| 2.1.1 Συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα (zinc-carbon)..... | 27 |
| 2.1.2 Συσσωρευτές μαγνησίου και αλουμινίου..... | 29 |
| 2.1.3 Αλκαλικοί συσσωρευτές μαγγανίου (alkaline-manganese dioxide)..... | 29 |
| 2.1.4 Συσσωρευτές ψευδαργύρου-υδραργύρου (zinc-mercuric oxide)..... | 30 |
| 2.1.5 Συσσωρευτές ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου (zinc-silver oxide)..... | 32 |
| 2.1.6 Συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα (zinc-air)..... | 32 |
| 2.1.7 Συσσωρευτές λιθίου (lithium)..... | 34 |
| 2.1.8 Συσσωρευτές με στερεό ηλεκτρολύτη (solid-electrolyte)..... | 37 |
| 2.1.9 Σύγκριση χαρακτηριστικών λειτουργίας πρωτογενών συσσωρευτών..... | 37 |
| 2.1.10 Εφεδρικοί συσσωρευτές (reserve batteries)..... | 40 |
| 2.2 Δευτερογενείς συσσωρευτές..... | 42 |
| 2.2.1 Συσσωρευτές μολύβδου-οξέος (lead-acid)..... | 42 |
| 2.2.2 Συσσωρευτές μολύβδου-οξέος ρυθμιζόμενοι με βαλβίδα (VRLA)..... | 45 |
| 2.2.3 Συσσωρευτές με ηλεκτρόδια σιδήρου..... | 47 |
| 2.2.4 Συσσωρευτές νικελίου-καδμίου (nickel-cadmium, NiCd)..... | 50 |
| 2.2.5 Συσσωρευτές νικελίου-μετάλλου υδριδίου (nickel-metal hydride, NiMH)..... | 54 |
| 2.2.6 Συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου (zinc-nickel oxide)..... | 58 |
| 2.2.7 Συσσωρευτές οξειδίου αργύρου (silver-oxide)..... | 60 |

| | | |
|---|--|------------|
| 2.2.8 | Συσσωρευτές ψευδαργύρου-μαγγανίου (rechargeable alkaline) | 62 |
| 2.2.9 | Συσσωρευτές λιθίου (lithium) | 64 |
| 2.2.10 | Συσσωρευτές ιόντων λιθίου (lithium-ion, li-ion)..... | 66 |
| 2.2.11 | Σύγκριση χαρακτηριστικών λειτουργίας δευτερογενών συσσωρευτών..... | 70 |
| 2.3 | Κυψέλες καυσίμου | 74 |
| Κεφάλαιο 3..... | | 77 |
| Μοντελοποίηση συστημάτων συσσωρευτών | | 77 |
| 3.1 | Ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα..... | 77 |
| 3.1.1 | Καμπύλη ζήτησης και πρόβλεψη της κατάστασης φόρτισης (SOC)..... | 78 |
| 3.1.2 | Υβριδικό σύστημα τροφοδότησης για ηλεκτρικά οχήματα..... | 86 |
| 3.1.3 | Σταθμοί ταχείας φόρτισης ηλεκτρικών οχημάτων | 89 |
| 3.2 | Μοντέλο συσσωρευτή των M.Chen και G.A.Mora | 92 |
| 3.2.1 | Επίδραση θερμοκρασίας και χωρητικότητας..... | 93 |
| 3.3 | Υβριδικό μοντέλο συσσωρευτών | 97 |
| 3.4 | Εφαρμογές battery-to-grid | 102 |
| 3.5 | Μοντελοποίηση συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (lead-acid) | 106 |
| Κεφάλαιο 4..... | | 111 |
| Συμπεράσματα – Μελλοντικές Τάσεις | | 111 |
| 4.1 | Γενικά συμπεράσματα | 111 |
| 4.2 | Μελλοντικές τάσεις | 112 |
| 4.2.1 | Κυρίαρχοι τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων | 112 |
| 4.2.2 | Μπαταρίες ροής (flow batteries)..... | 113 |
| 4.2.3 | Υπερπυκνωτές (Super-capacitors) | 114 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | | 117 |

Κεφάλαιο 1

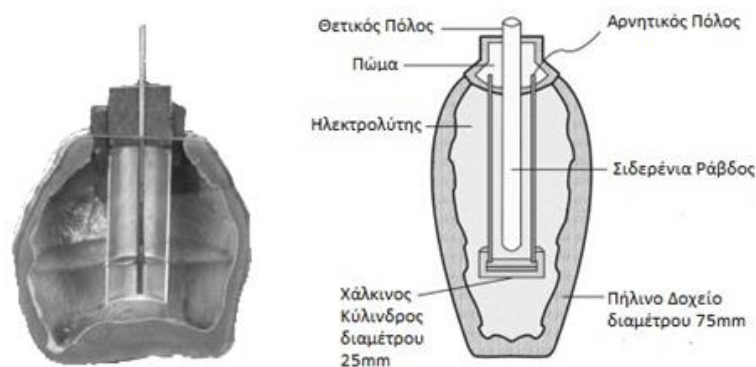
Εισαγωγή

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Μία από τις πιο σημαντικές και καινοτόμες ανακαλύψεις τουλάχιστον των τελευταίων 400 χρόνων, ήταν αναμφισβήτητα η ανακάλυψη του ηλεκτρισμού. Όμως, η πρώτη σημαντική χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας, ήρθε πολύ αργότερα και σε περιορισμένη αρχικά έκταση, με την ανακάλυψη της μπαταρίας στα μέσα με τέλη του 1800. Πολύ πριν εφευρεθούν οι ηλεκτρικές γεννήτριες και πριν αναπτυχθούν τα ηλεκτρικά δίκτυα, την κύρια πηγή ηλεκτρικής ενέργειας αποτελούσαν οι ηλεκτρικοί συσσωρευτές ή απλά μπαταρίες. Οι διαδοχικές βελτιώσεις της τεχνολογίας των συσσωρευτών οδήγησαν στην άνθηση πολλών σημαντικών ηλεκτρικών ανακαλύψεων, ξεκινώντας από τις πρώιμες επιστημονικές μελέτες, φθάνοντας στις απλές τεχνολογικές εφευρέσεις όπως αυτή του τηλεφώνου και του τηλεγράφου και καταλήγοντας σε φορητούς υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα και ηλεκτρικά οχήματα.

1.1.1 Αρχαιότητα

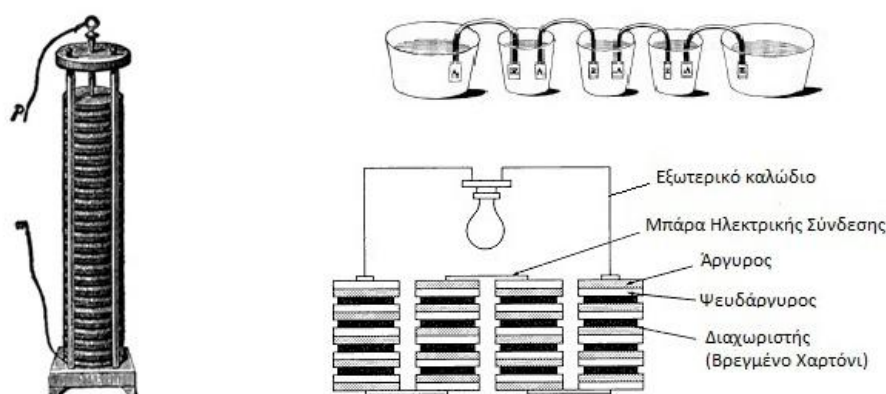
Η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των μπαταριών μπορεί να πηγαίνει ακόμα πιο πίσω στο χρόνο. Το 1936 κατά την κατασκευή ενός σιδηροδρόμου κοντά στη Βαγδάτη, εργάτες ανακάλυψαν μια «προϊστορική μπαταρία», γνωστή ως μπαταρία της Βαγδάτης ή μπαταρία της Παρθίας. Το εύρημα χρονολογείται από την Παρθία περίοδο και πιστεύεται ότι είναι 2000 ετών. Η αυτοκρατορία των Πάρθων, θεωρείται από τους μεγαλύτερους πολιτισμούς στην περιοχή της Μεσοποταμίας και από τους πιο ενδιαφέροντες αρχαιολογικά. Η μπαταρία της Βαγδάτης αποτελείται από ένα πήλινο δοχείο μέσα στο οποίο υπήρχε ένας χάλκινος κύλινδρος με μία σιδερένια ράβδο στο εσωτερικό του. Όταν το δοχείο αυτό γέμιζε με διάλυμα ξυδιού ή κάποιο άλλο ηλεκτρολύτη όπως χυμό λεμονιού ή κρασί, παρήγαγε 1 με 2 Volt τάση. Σύμφωνα με τον Γερμανό αρχαιολόγο Wilhelm König που ασχολήθηκε με το εύρημα, το πήλινο αυτό δοχείο είχε τα χαρακτηριστικά ενός γαλβανικού στοιχείου. Ωστόσο, η χρήση του συγκεκριμένου δοχείου ως πηγή ηλεκτρισμού δεν έχει γίνει δεκτή από όλους τους επιστήμονες, καθώς σύμφωνα με άλλες εκδοχές, το εύρημα είναι πιθανό να χρησιμοποιούταν στην επιμετάλλωση.



Εικόνα 1.1: Η μπαταρία της Παρθίας ή μπαταρία της Βαγδάτης [4]

1.1.2 Αρχές του 1800: επινόηση της μπαταρίας

Το 1791, ο Luigi Galvani, Ιταλός καθηγητής ανατομίας στο Πανεπιστήμιο της Μπολόνια, ανακάλυψε κατά τύχη ότι ήταν δυνατό να προκαλέσει ροή ρεύματος κατά μήκος ενός ηλεκτρικού αγωγού βυθίζοντας απλώς δύο διαφορετικά μέταλλα μέσα σε μια υγρή ουσία. Με αφορμή αυτή την ανακάλυψη του Galvani, ο Alessandro Volta, καθηγητής της φυσικής φιλοσοφίας στο γειτονικό Πανεπιστήμιο της Παβίας, πραγματοποίησε μια σειρά πειραμάτων, χρησιμοποιώντας ψευδάργυρο, μόλυβδο, κασσίτερο και σίδηρο για τη θετική πλάκα, και χαλκό, άργυρο, χρυσό ή γραφίτη για την αρνητική. Το 1800, ανακάλυψε ότι χρησιμοποιώντας συγκεκριμένα υγρά ως αγωγούς για την πρόκληση χημικής αντίδρασης μεταξύ των πλακών-ηλεκτροδίων, παραγόταν μία συνεχής ροή ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό οδήγησε στην εφεύρεση της πρώτης μπαταρίας: τη «βολταϊκή στήλη». Ο Volta συναρμολόγησε μια σειρά από δίσκους αργύρου και ψευδαργύρου εναλλάξ, μονώνοντας τα ζεύγη μεταξύ τους με φύλλο από χαρτόνι, βρεγμένο σε αγωγίμο υγρό (αλατόνερο). Όταν ο ακραίος δίσκος αργύρου συνδεόταν μέσω εξωτερικού καλωδίου με τον ακραίο δίσκο ψευδαργύρου, παραγόταν ρεύμα. Ο Volta πίστευε ότι το ρεύμα προερχόταν από την επαφή των δύο μετάλλων, ενώ στην πραγματικότητα αναπτυσσόταν διαμέσου του βρεγμένου χαρτονιού, που ήταν ένας ηλεκτρολύτης. Κατασκεύασε στήλες με μέχρι 60 ζεύγη δίσκων, αλλά με τη χρήση, η στήλη στέγνωνε και ετίθετο έτσι εκτός λειτουργίας. Αυτό οδήγησε τον Volta στην επινόηση μιας τροποποίησης, την οποία ονόμασε «στέμμα κυπέλλων». Κάθε κύπελλο περιείχε ένα κομμάτι από άργυρο και ψευδάργυρο και ένα διάλυμα άλατος. Ο ψευδάργυρος κάθε κυπέλλου συνδεόταν ηλεκτρικώς με τον άργυρο του γειτονικού κυπέλλου, τα οποία ήταν διατεταγμένα κυκλικά. Ο Volta μετρούσε την ισχύ της μπαταρίας τοποθετώντας απλώς τα δάκτυλά του στα δύο άκρα.



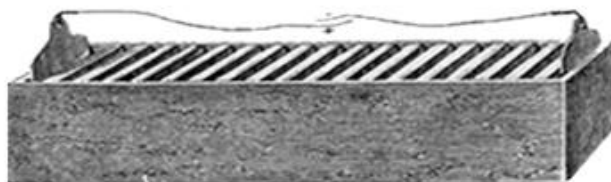
Εικόνα 1.2: Η βολταϊκή στήλη και η τροποποίησή της, το «στέμμα κυπέλλων» [5]

Η Γαλλία ήταν μία από τις πρώτες χώρες που αναγνώρισε επίσημα τις ανακαλύψεις του Volta. Μετά από πρόσκληση του Ινστιτούτου της Γαλλίας, ο Volta πραγματοποίησε εκεί μια σειρά διαλέξεων τις οποίες παρακολούθησε και ο Ναπολέον Βοναπάρτης ως μέλος του Ινστιτούτου.

Νέες ανακαλύψεις πραγματοποιήθηκαν όταν ο σερ Humphry Davy κατασκεύασε μια τεράστια μπαταρία στο υπόγειο της Βασιλικής Εταιρείας του

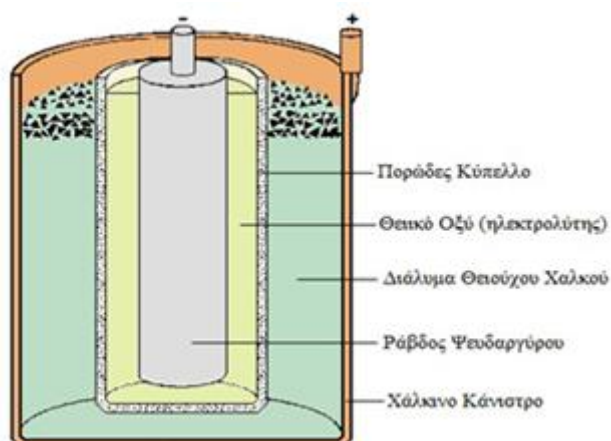
Λονδίνου. Συνέδεσε τη μπαταρία σε ηλεκτρόδια ξυλάνθρακα και παρήγαγε το πρώτο ηλεκτρικό φως. Όπως αναφέρθηκε από μάρτυρες, ήταν «το πιο εντυπωσιακό φως που είχαν δει ποτέ». Οι ανακαλύψεις του Davy βασίστηκαν κυρίως στην ηλεκτροχημεία.

Το 1802, ο χημικός William Cruickshank σχεδίασε την πρώτη ηλεκτρική μπαταρία για μαζική παραγωγή. Τοποθέτησε τετράγωνα φύλλα χαλκού, τα οποία συγκόλλησε στα άκρα μεταξύ τους με φύλλα ψευδαργύρου ίσου μεγέθους. Αυτά τα φύλλα τοποθετήθηκαν μέσα σε ένα μακρύ ορθογώνιο ξύλινο κουτί το οποίο ήταν σφραγισμένο με τσιμέντο. Εσοχές μέσα στο κουτί κρατούσαν τις πλάκες χαλκού στη θέση τους. Το κουτί στη συνέχεια γέμιζε με έναν ηλεκτρολύτη άλμης ή με αραιωμένο οξύ. Ο συγκεκριμένος συσσωρευτής έλυνε το πρόβλημα της στήλης του Volta, στην οποία λόγω του βάρους των πλακών παρατηρούταν διαρροή ηλεκτρολύτη. Όσο το ξύλινο κουτί παρέμενε ανέπαφο, δεν υπήρχε κίνδυνος διαρροής. Επίσης, η μπαταρία του Cruickshank παρήγαγε περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια.



Εικόνα 1.3: Ο συσσωρευτής του W.Cruickshank. Τοποθετημένος μέσα στο ξύλινο κουτί δεν είχε διαρροή ηλεκτρολύτη, δεν στέγνωσαν τα υλικά του, ενώ παρήγαγε περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια από τη βολταϊκή στήλη [3]

Το 1836, ένας άλλος χημικός, ο John F. Daniell καθηγητής στο Βασιλικό Κολλέγιο του Λονδίνου, ανέπτυξε την κλασική μορφή του απλού, μη επαναφορτιζόμενου στοιχείου, δηλαδή ενός συσσωρευτή που δεν ήταν δυνατό να επαναφορτιστεί μετά την πρώτη της αποφόρτιση. Στο στοιχείο αυτό, γνωστό και ως στοιχείο Daniell, το αρνητικό ηλεκτρόδιο ή άνοδος, ήταν μια ράβδος από καθαρό ψευδάργυρο τοποθετημένη μέσα σε θειικό οξύ (ηλεκτρολύτης). Για προστασία του από προσβολή του οξέως, ο ψευδάργυρος καλυπτόταν με στρώμα υδραργύρου. Το θετικό ηλεκτρόδιο ή κάθοδος συνίστατο από ένα χάλκινο κάνιστρο (δοχείο) που περιείχε θειικό οξύ κορεσμένο με θειούχο χαλκό. Το στοιχείο Daniell παρήγαγε πιο σταθερό ρεύμα από τις προηγούμενες μπαταρίες που είχαν κατασκευασθεί.

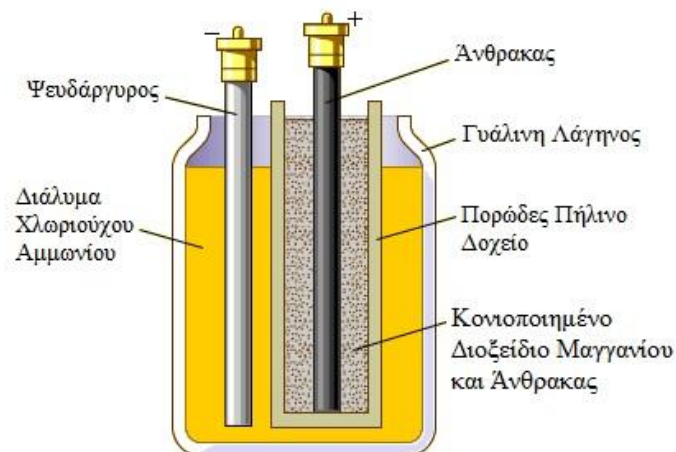


Τρία χρόνια αργότερα, το 1839, ο σερ William Grove, Βρετανός δικαστής με σημαντική συνεισφορά στην επιστήμη, δημοσίευσε την περιγραφή μιας συστοιχίας με χρήση ηλεκτροδίων από λευκόχρυσο, τοποθετημένων σε σωλήνες ανεστραμμένους μέσα σε διάλυμα θεικού οξέος και ύδατος. Όταν ηλεκτρικό ρεύμα περνούσε μέσα από τη συσκευή, το νερό διασπώνταν στα συστατικά του (υδρογόνο και οξυγόνο), τα οποία και συγκεντρώνονταν χωριστά στους δύο σωλήνες. Από αυτή τη «φορτισμένη» μπαταρία μπορούσε να παραληφθεί υπολογίσιμο ρεύμα και σχεδόν διπλάσια τάση από αυτή που παρήγαγε το στοιχείο Daniell. Επίσης, ήταν το πρώτο στοιχείο καυσίμου στο οποίο τα αντιδρώντα συστατικά, υδρογόνο και οξυγόνο, δεν περικλείονταν στα ηλεκτρόδια. Χάρη στα παραπάνω χαρακτηριστικά, το στοιχείο Grove έγινε για αρκετό καιρό ο «αγαπημένος» συσσωρευτής του αμερικανικού τηλεγραφικού δικτύου. Ωστόσο, όταν λειτουργούσε, εξέπεμπε δηλητηριώδεις αναθυμιάσεις μονοξειδίου του αζώτου, η τάση έπεφτε δραστικά με τη μείωση της φόρτισης του συσσωρευτή, ενώ είχε και υψηλό κόστος κατασκευής, λόγω του λευκόχρυσου. Έτσι, με την αύξηση της πολυπλοκότητας του τηλεγραφικού δικτύου, το στοιχείο Grove αντικαταστάθηκε.

1.1.3 Τέλη του 1800: επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές και ξηρά στοιχεία

Το στοιχείο μολύβδου-οξέος, που είναι και η πρώτη πρακτικώς φορτιζόμενη και πιθανώς ευρύτατα χρησιμοποιούμενη μπαταρία σήμερα, επινοήθηκε από τον Gaston Planté, Γάλλο φυσικό, το 1859. Το στοιχείο του Planté αποτελούνταν από δύο φύλλα μολύβδου χωριζόμενα με λωρίδες από ελαστικό και τυλιγμένα σε σπείρα. Το στοιχείο όταν βυθιζόταν σε υδαρές διάλυμα 10% θεικού οξέος και φορτιζόταν, μπορούσε να αποθηκεύσει ηλεκτρική ενέργεια. Μολονότι το στοιχείο του Planté μπορούσε να αποδώσει την αποθηκευμένη ενέργεια πολύ γρήγορα, δηλαδή μπορούσε να παραγάγει ισχυρό ρεύμα, παρέμεινε για είκοσι περίπου χρόνια απλώς μια εργαστηριακή επινοήση.

Το πρώτο «ξηρό» στοιχείο επινοήθηκε περί το 1865 από τον Γάλλο χημικό Georges Leclanché και παραμένει ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα μη επαναφορτιζόμενα στοιχεία. Στην αρχική του μορφή αποτελούνταν από μια γυάλινη λάγηνο (στάμνα) που περιείχε ως ηλεκτρολύτη διάλυμα χλωριούχο αμμωνίου. Η άνοδος ήταν ράβδος ψευδαργύρου προστατευόμενη από τη διάβρωση με στρώμα υδραργύρου. Με την πρόσδοση ηλεκτρικού ρεύματος παράγονταν ιόντα υδραργύρου, που κινούνταν προς το διάλυμα. Στο κέντρο της λαγίνου ήταν τοποθετημένο ένα πορώδες πήλινο δοχείο, που περιείχε μίγμα κονιοποιημένου διοξειδίου του μαγγανίου και άνθρακα, και το οποίο λειτουργούσε ως αγωγό υλικό για να συνδέει τη σκόνη του διοξειδίου του μαγγανίου με την κάθοδο. Η κάθοδος ήταν ράβδος από άνθρακα και ήταν τοποθετημένη στο κέντρο του πήλινου δοχείου. Με τη ροή του ρεύματος, το διοξείδιο του μαγγανίου μετατρέποταν σε οξείδιο.



Εικόνα 1.5: Το στοιχείο του Leclanché ήταν το πρώτο ξηρό στοιχείο που επινοήθηκε [5]

Το 1886, ο Carl Gassner έλαβε ένα γερμανικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για μία παραλλαγή του στοιχείου του Leclanché, που έγινε γνωστή ως το ξηρό στοιχείο καθώς δεν περιείχε κάποιο ελεύθερο υγρό ηλεκτρολύτη. Αντίθετα, το χλωριούχο αμμώνιο αναμίχθηκε με γύψο δημιουργώντας μια μάζα στην οποία προσθέτοντας μια μικρή ποσότητα χλωριούχο ψευδαργύρου παρατεινόταν η χρονική διάρκεια αποθήκευσης. Το διοξείδιο του μαγγανίου (κάθοδος) βυθιζόταν σε αυτή τη μάζα, και στη συνέχεια και τα δύο μαζί σφραγίζονταν σε ένα κέλυφος ψευδαργύρου, το οποίο λειτουργούσε ως άνοδος.

Σε αντίθεση με τα προηγούμενα υγρά στοιχεία, το στοιχείο του Gassner ήταν περισσότερο ανθεκτικό, δεν απαιτούσε ιδιαίτερη συντήρηση, δεν χυνόταν και μπορούσε να χρησιμοποιηθεί με οποιονδήποτε προσανατολισμό. Παρήγαγε δυναμικό 1.5V. Η πρώτη μαζική παραγωγή του στοιχείου έγινε το 1896 από τη National Carbon Company, η οποία βελτίωσε το στοιχείο του Gassner, αντικαθιστώντας το γύψο με χαρτόνι τυλιγμένο σε σπείρα, μία καινοτομία που άφηνε περισσότερο χώρο για την κάθοδο και διευκόλυνε στην κατασκευή του. Ήταν η πρώτη εύχρηστη μπαταρία για το κοινό και έκανε τις φορητές ηλεκτρονικές συσκευές περισσότερο πρακτικές. Ο συσσωρευτής ψευδαργύρου-άνθρακα, όπως ονομάζεται σήμερα, συνεχίζει να κατασκευάζεται.

Το 1899, ο Σουηδός Waldemar Jungner επινόησε την επαναφορτιζόμενη μπαταρία νικελίου-καδμίου (NiCd), η οποία χρησιμοποιούσε ως ηλεκτρόδια νικέλιο για την άνοδο και κάδμιο για την κάθοδο, σε διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Ήταν η πρώτη μπαταρία με αλκαλικό ηλεκτρολύτη. Εμπορευματοποιήθηκε στη Σουηδία το 1910, ενώ στην Αμερική έφτασε πολύ αργότερα, το 1946. Τα πρώτα μοντέλα της μπαταρίας νικελίου-καδμίου ήταν ανθεκτικά και είχαν σημαντικά καλύτερη πυκνότητα ενέργειας από τις προηγούμενες μπαταρίες που είχαν κατασκευασθεί, όμως εξαιτίας του υψηλού κόστους των υλικών συγκριτικά με το ξηρό στοιχείο και το στοιχείο μολύβδου-οξέος περιορίστηκε η χρήση τους.

Δύο χρόνια αργότερα, το 1901, ο Edison κατασκεύασε μία διαφορετική εκδοχή της μπαταρίας νικελίου-καδμίου, αντικαθιστώντας το κάδμιο με σίδηρο. Ωστόσο, η χαμηλή ειδική ενέργεια, η μικρή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες και η γρήγορη αυτοεκφόρτιση της μπαταρίας, μετρίασαν την επιτυχία της.

Νέες βελτιώσεις δεν παρουσιάστηκαν μέχρι το 1932, όταν ο Shlecht και ο Ackermann κατάφεραν να αυξήσουν το ρεύμα φορτίου και τη διάρκεια ζωής των μπαταριών νικελίου-καδμίου επινοώντας την πορώδη πλάκα του πόλου της μπαταρίας.

1.1.4 20^{ος} αιώνας: νέες τεχνολογίες

Η μπαταρία νικελίου-καδμίου όπως την ξέρουμε σήμερα, εμφανίστηκε το 1947 όταν ο George Neumann κατάφερε το αεροστεγές κλείσιμο του κελιού της μπαταρίας. Για πολλά χρόνια η μπαταρία νικελίου-καδμίου ήταν η μόνη επαναφορτιζόμενη μπαταρία για φορητές εφαρμογές.

Η μπαταρία ψευδαργύρου-άνθρακα συνέχισε μέχρι τα τέλη του 1950 να είναι η κύρια μη επαναφορτιζόμενη μπαταρία που χρησιμοποιούταν, αν και η σχετικά μικρή διάρκεια ζωής της περιόριζε τις πωλήσεις της. Το 1955 ο μηχανικός Lewis Urry, εργαζόμενος στην Eveready, θυγατρική εταιρεία της National Carbon Company που αργότερα μετονομάστηκε σε Energizer, επωμίστηκε με την εξεύρεση ενός τρόπου που θα αύξανε τη διάρκεια ζωής των συσσωρευτών ψευδαργύρου-άνθρακα. Αντί αυτού όμως, ο Urry αποφάσισε ότι οι αλκαλικοί συσσωρευτές ήταν πολλά υποσχόμενοι. Μέχρι τότε, οι μεγάλης διάρκειας αλκαλικοί συσσωρευτές ήταν ανυπέβλητα ακριβοί. Οι μπαταρίες του Urry αποτελούνταν από διοξείδιο του μαγγανίου στην κάθοδο, σκόνη ψευδαργύρου στην άνοδο και αλκαλικό ηλεκτρολύτη. Η σκόνη ψευδαργύρου έδωσε στην κάθοδο μεγαλύτερη έκταση επιφάνειας. Οι συγκεκριμένες μπαταρίες βγήκαν στην αγορά το 1959.

Η μπαταρία νικελίου-υδρογόνου εισήλθε στην αγορά ως ένα υποσύστημα αποθήκευσης ενέργειας για εμπορικούς δορυφόρους επικοινωνίας μέσα στη δεκαετία του 1970. Μία παραλλαγή της νικελίου-υδρογόνου, είναι οι μπαταρίες νικελίου-υδριδίου-μετάλλου (Ni-MH) που ήταν διαθέσιμες για χρήση το 1989 για μικρές εφαρμογές. Οι μπαταρίες Ni-MH τείνουν να έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τις νικελίου-υδρογόνου και η οποία συνεχίζει να αυξάνεται καθώς οι κατασκευαστές δοκιμάζουν νέα κράματα. Επιπλέον, τη δεκαετία του '90, περιβαλλοντολόγοι στην Ευρώπη άρχισαν να εκφράζουν ανησυχίες για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την απόρριψη των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου, καθώς το κάδμιο είναι τοξικό. Έτσι, ξεκίνησε μια εκστρατεία περιορισμού της χρήσης των συγκεκριμένων μπαταριών, ζητώντας από τους καταναλωτές να προτιμούν τις μπαταρίες Ni-MH ως πιο φιλικές προς το περιβάλλον.

Πολλοί προέβλεψαν ότι οι μπαταρίες Ni-MH θα αποτελούσαν το σκαλοπάτι για τις μεγαλύτερης διάρκειας μπαταρίες λιθίου. Το λίθιο είναι το μέταλλο με τη μικρότερη πυκνότητα και το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό και αναλογία ενέργειας προς βάρος και επομένως θεωρητικά αποτελεί το ιδανικό υλικό για την κατασκευή συσσωρευτών. Τα πειράματα των μπαταριών λιθίου ξεκίνησαν το 1912 από τον G.N.Lewis και τη δεκαετία του '70 πουλήθηκαν οι πρώτες μπαταρίες λιθίου.

Τρεις σημαντικές εξελίξεις σημάδεψαν τη δεκαετία του '80. Το 1980, ο Αμερικανός χημικός John B. Goodenough χρησιμοποίησε το οξείδιο λιθίου-κοβαλτίου για το ηλεκτρόδιο της καθόδου των μπαταριών λιθίου (θετικό άκρο) και ο ερευνητής Rachid Yazami το γραφίτη για την άνοδο (αρνητικό άκρο). Αυτά, οδήγησαν μία ομάδα ερευνητών υπό τον Akira Yoshino να κατασκευάσουν το πρώτο πρότυπο της μπαταρίας ιόντων λιθίου (Li-ion) το 1985, μία επαναφορτιζόμενη και περισσότερο σταθερή εκδοχή της μπαταρίας λιθίου. Η Sony εμπορευματοποίησε την πρώτη μπαταρία ιόντων λιθίου το 1991. Εκτός από την χρήση τους στα κινητά τηλέφωνα, στους φορητούς υπολογιστές, στις ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές και σε ιατρικές συσκευές, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται και στα ηλεκτρικά οχήματα.

Οι περισσότερες ερευνητικές δραστηριότητες σήμερα σχετίζονται με τη βελτίωση των συσσωρευτών λιθίου. Το 1997 κυκλοφόρησαν οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου με ηλεκτρολύτες από πολυμερή. Αυτές οι μπαταρίες έχουν τους ηλεκτρολύτες τους σε ένα στερεό σύνθετο πολυμερές αντί σε ένα υγρό διαλύτη και τα ηλεκτρόδια με τους διαχωριστές σε ελάσματα μεταξύ τους. Αυτές οι διαφορές επιτρέπουν τους συσσωρευτές να «εγκλωβίζονται» μέσα σε ένα σταθερό περιτύλιγμα αντί μέσα σε ένα άκαμπτο μεταλλικό περίβλημα, πράγμα που σημαίνει ότι οι εν λόγω συσσωρευτές μπορούν να είναι ειδικά διαμορφωμένοι για να τοποθετηθούν σε μια συγκεκριμένη συσκευή. Επίσης, έχουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα συγκριτικά με τις απλές μπαταρίες ιόντων λιθίου. Αυτά τα πλεονεκτήματα, τις καθιστούν τις ιδανικές μπαταρίες για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, καθώς επιτρέπουν μεγαλύτερη ευελιξία και συμπαγή σχεδιασμό.

Από τις πρώτες ημέρες η ανθρωπότητα έγινε εξαρτημένη από τον ηλεκτρισμό, ένα προϊόν χωρίς το οποίο οι τεχνολογικές μας επιτεύξεις και εξελίξεις δεν θα ήταν δυνατές. Οι αυξημένες ανάγκες για φορητότητα, σπρώχνουν τους ανθρώπους σε φορητές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας με εφαρμογές στη μετακίνηση, την επικοινωνία αλλά και τη διασκέδαση. Όσο αναξιόπιστες και παράξενες κι αν μας φαίνονται οι πρώτες μπαταρίες που κατασκευάστηκαν, ο ρόλος που έπαιξαν ήταν καταλυτικός. Εξάλλου μην ξεχνάμε ότι κάποια μέρα οι απόγονοί μας μπορεί να παρακολουθήσουν τις δικές μας τεχνολογικές εξελίξεις με ανάλογο τρόπο που αντιμετωπίζουμε εμείς σήμερα τα αδέξια πειράματα των προκατόχων μας.

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ

| | | |
|------|--------------------|---|
| 1791 | L. Galvani | Ροή ηλ.ρεύματος κατά μήκος αγωγού |
| 1800 | A. Volta | Εφεύρεση βολταϊκής στήλης |
| 1802 | W. Cruickshank | Πρώτη ηλ.μπαταρία για μαζική παραγωγή |
| 1836 | J. F. Daniell | Εφεύρεση στοιχείου Daniell |
| 1839 | W. Grove | Εφεύρεση στοιχείου Grove |
| 1859 | G. Planté | Εφεύρεση επαναφορτιζόμενης μπαταρίας |
| 1865 | G. Leclanché | Εφεύρεση ξηρού στοιχείου |
| 1886 | C. Gassner | Ολοκλήρωση ξηρού στοιχείου |
| 1899 | W. Jungner | Εφεύρεση επαναφορτιζόμενης μπαταρίας NiCd |
| 1901 | Th. Edison | Εφεύρεση μπαταρίας νικελίου-σιδήρου |
| 1912 | G. N. Lewis | Πρώτα πειράματα μπαταριών λιθίου |
| 1932 | Shlecht, Ackermann | Εφεύρεση πορώδους πλάκας πόλου |
| 1947 | G. Neumann | Αεροστεγές κλείσιμο στοιχείου |
| 1955 | L. Urry | Κατασκευή πρώτων αλκαλικών συσσωρευτών |
| 1970 | - | Εμπορευματοποίηση μπαταριών λιθίου |
| 1989 | - | Εμπορευματοποίηση μπαταριών Ni-MH |
| 1997 | - | Συσσωρευτές πολυμερών ιόντων λιθίου |

Πίνακας 1.1: Ιστορική αναδρομή της εξέλιξης των συσσωρευτών τη σύγχρονη εποχή [2]

1.2 Ανάλυση δομής και λειτουργίας συσσωρευτών

1.2.1 Δομή και στοιχεία συσσωρευτών

Αν και χρησιμοποιούνται οι όροι συσσωρευτής ή μπαταρία, η βασική ηλεκτροχημική μονάδα είναι το στοιχείο. Ένας συσσωρευτής αποτελείται από ένα ή περισσότερα στοιχεία τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά ή παράλληλα ανάλογα με την επιθυμητή χωρητικότητα ή την επιθυμητή τάση εξόδου.

Ένα στοιχείο αποτελείται από τρία βασικά συστατικά:

1. την άνοδο ή το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο δίνει ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα και είναι αυτό που οξειδώνεται (αποβάλλει ηλεκτρόνια) κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση.
2. την κάθοδο ή θετικό ηλεκτρόδιο, το οποίο δέχεται ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και ανάγεται (προσλαμβάνει ηλεκτρόνια) κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση.
3. τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος παρέχει το μέσο για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του στοιχείου μεταξύ ανόδου και καθόδου. Ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως ένα υγρό, όπως νερό ή κάποιος άλλος διαλύτης, με διαλυμένα άλατα, οξέα ή αλκάλια, που μεταδίδει την ιοντική αγωγιμότητα. Μερικοί συσσωρευτές χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι είναι ιοντικοί αγωγοί στη θερμοκρασία λειτουργίας του στοιχείου.

Όπως γίνεται κατανοητό, τα δύο ηλεκτρόδια δεν έρχονται ποτέ σε επαφή, αλλά είναι ηλεκτρικώς συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω του ηλεκτρολύτη.

Οι πιο επωφελείς συνδυασμοί των υλικών της ανόδου και της καθόδου είναι εκείνοι που θα δώσουν υψηλή τάση στο στοιχείο και θα είναι οι ελαφρύτεροι. Ωστόσο τέτοιοι συνδυασμοί μπορεί να μην είναι πάντα πρακτικοί εξαιτίας διαφόρων παραγόντων, όπως η αντίδραση του υλικού με άλλα υλικά του στοιχείου, η πόλωση, η δυσκολία στο χειρισμό και το υψηλό κόστος.

Η άνοδος επιλέγεται έχοντας υπόψη τις ακόλουθες ιδιότητες: αποτελεσματικότητα ως αναγωγικό μέσο (δηλαδή να προκαλεί αναγωγή, ενώ η ίδια οξειδώνεται), υψηλή απόδοση αμπερωρίων (Ah/g, πρακτική μονάδα μέτρησης του ηλεκτρικού φορτίου, εκφράζει την ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρεται από έναν αγωγό όταν διαρρέεται από ρεύμα έντασης ενός αμπερ σε χρόνο μίας ώρας), καλή αγωγιμότητα, σταθερότητα, ευκολία κατασκευής και χαμηλό κόστος. Κατάλληλα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα ως αρνητικά ηλεκτρόδια είναι το υδρογόνο, ο ψευδάργυρος και το λίθιο.

Η κάθοδος πρέπει να είναι ένας αποτελεσματικός οξειδωτικός παράγοντας (δηλαδή να προκαλεί οξείδωση, ενώ η ίδια ανάγεται), να είναι σταθερή όταν έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη και να έχει ικανοποιητική τάση λειτουργίας. Το οξυγόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας από ατμοσφαιρικό αέρα που έχει εισέλθει μέσα στο στοιχείο, όπως συμβαίνει στους συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα. Βέβαια, τα πιο συνηθισμένα υλικά για την κάθοδο είναι μεταλλικά οξείδια, ενώ για ειδικά συστήματα συσσωρευτών χρησιμοποιούνται αλογόνο, θείο και τα οξειδιά του

και άλλα χημικά συστατικά που περιέχουν οξυγόνο και υδρογόνο ενωμένα με κάποιο άλλο χημικό στοιχείο.

Τέλος, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει καλή ιοντική αγωγιμότητα, αλλά να μην είναι ηλεκτρικά αγώγιμος, καθώς τότε θα δημιουργούνταν εσωτερικά βραχυκυκλώματα. Επίσης, σημαντικό είναι ο ηλεκτρολύτης να μην αντιδρά με τα ηλεκτρόδια, να μην επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, να είναι ασφαλής και χαμηλού κόστους. Οι περισσότεροι ηλεκτρολύτες είναι υδατικά διαλύματα, αλλά υπάρχουν σημαντικές εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα οι «θερμικές μπαταρίες» ή οι συσσωρευτές με λίθιο στην άνοδο, όπου ο ηλεκτρολύτης είναι τήγμα άλατος ή άλλοι μη υδατικοί ηλεκτρολύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αποφυγή αντίδρασης με την άνοδο.

Χωρικά, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου είναι ηλεκτρικά απομονωμένα στα στοιχεία της μπαταρίας για να αποφεύγονται τα εσωτερικά βραχυκυκλώματα, αλλά περιβάλλονται από τον ηλεκτρολύτη. Σε πρακτικούς σχεδιασμούς των στοιχείων, υπάρχει μηχανισμός που διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια, με το διαχωριστή να είναι διαπερατός από τον ηλεκτρολύτη για να διατηρείται η ιοντική αγωγιμότητα. Επίσης, ηλεκτρικοί αγωγοί με δομή πλέγματος μπορούν να προστεθούν στα ηλεκτρόδια για να μειώσουν την εσωτερική αντίσταση.

Κάθε στοιχείο μπορεί να κατασκευασθεί σε διάφορες διατάξεις και σχήματα (κυλινδρικό, επίπεδο, πρισματικό) και για αυτό τα ηλεκτρόδια και ο ηλεκτρολύτης κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να χωρούν στο επιθυμητό σχήμα του στοιχείου του συσσωρευτή. Τα στοιχεία στη συνέχεια σφραγίζονται με διάφορους τρόπους για την αποφυγή διαρροής ή ξήρανσης των υλικών τους. Μερικά είναι εξοπλισμένα με συσκευές εξαερισμού ή άλλα μέσα που επιτρέπουν στα συγκεντρωμένα αέρια να διαφύγουν. Η κατασκευή των ηλεκτροχημικών στοιχείων ολοκληρώνεται με κατάλληλα κιβώτια ή δοχεία, με μέσα σύνδεσης του ακροδέκτη και με τη σήμανσή τους.

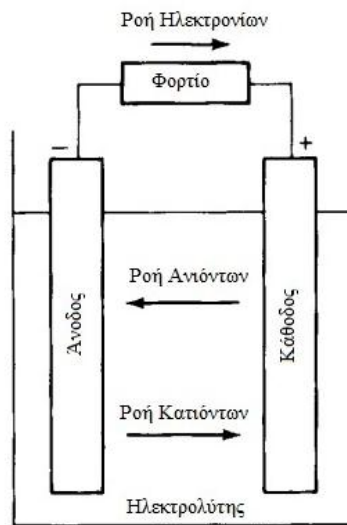
1.2.2 Αρχή λειτουργίας συσσωρευτών

Ο συσσωρευτής ή μπαταρία είναι μια συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια που περιέχεται στο ενεργό υλικό του, απευθείας σε ηλεκτρική, μέσω μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης οξειδοαναγωγής. Αυτός ο τύπος αντίδρασης περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα υλικό στο άλλο μέσω ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Η διεργασία αυτή μπορεί να συνεχίζεται έως ότου διακοπεί το κύκλωμα ή κάποιο από τα αντιδρώντα στοιχεία εκλείψει. Καθώς η αντίδραση οξειδοαναγωγής στους συσσωρευτές γίνεται ηλεκτροχημικά, δεν υπόκειται στους περιορισμούς του κύκλου Carnot που διέπονται από το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, με αποτέλεσμα οι μπαταρίες να έχουν υψηλότερη ενεργειακή απόδοση μετατροπής. Στις περιπτώσεις των επαναφορτιζόμενων συστημάτων, οι συσσωρευτές φορτίζονται ξανά, ακολουθώντας την αντίστροφη διαδικασία.

1.2.3 Διαδικασία εκφόρτισης

Όταν το ηλεκτροχημικό στοιχείο είναι συνδεδεμένο με ένα εξωτερικό φορτίο, ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του εξωτερικού φορτίου από την άνοδο, η οποία οξειδώνεται,

προς την κάθοδο, όπου δέχεται τα ηλεκτρόνια. Το ηλεκτρικό κύκλωμα ολοκληρώνεται με τον ηλεκτρολύτη και τη ροή ανιόντων (αρνητικών ιόντων) και κατιόντων (θετικών ιόντων) προς την άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα.



Εικόνα 1.6: Απλή απεικόνιση της διαδικασίας εκφόρτισης ενός στοιχείου [1]

1.2.4 Διαδικασία φόρτισης

Κατά τη διάρκεια της επαναφόρτισης ενός επαναφορτιζόμενου στοιχείου, η ροή του ρεύματος (ροή των ηλεκτρονίων) αντιστρέφεται, η οξείδωση λαμβάνει χώρα στο θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) και αυτό που ανάγεται τώρα είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Καθώς εξορισμού, η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται η οξείδωση και η κάθοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται η αναγωγή, το θετικό ηλεκτρόδιο είναι τώρα η άνοδος και το αρνητικό η κάθοδος.



Εικόνα 1.7: Απλή απεικόνιση της διαδικασίας φόρτισης ενός (επαναφορτιζόμενου) στοιχείου [1]

1.3 Χαρακτηριστικά μεγέθη συσσωρευτών

Κάθε συσσωρευτής χαρακτηρίζεται από διάφορα βασικά μεγέθη που αποτελούν τα χαρακτηριστικά του και συμβάλλουν μεταξύ άλλων στη δυνατότητα της σύγκρισης των διαφόρων τύπων συσσωρευτών και στην διαδικασία της επιλογής του κατάλληλου συσσωρευτή για κάθε εφαρμογή. Παρακάτω, αναλύονται κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά μεγέθη των συσσωρευτών και η σημασία τους, διαδικασία απαραίτητη για την κατανόηση των επόμενων κεφαλαίων.

1.3.1 Τάση

Η διαφορά δυναμικού που παρατηρείται μεταξύ του θετικού και του αρνητικού ηλεκτροδίου ονομάζεται τάση του ηλεκτροχημικού στοιχείου ή του συσσωρευτή. Η μονάδα μέτρησης της τάσης είναι τα Volts (V). Η τιμή της τάσης εξαρτάται από τη χημική σύνθεση των ηλεκτροδίων, τη συγκέντρωση των υλικών των ηλεκτροδίων και τη θερμοκρασία.

1.3.2 Χωρητικότητα

Οι συσσωρευτές χαρακτηρίζονται από την χωρητικότητά τους, δηλαδή την ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου που μπορούν να αποθηκεύσουν. Ως χωρητικότητα μιας μπαταρίας θεωρείται η ποσότητα των ελεύθερων ηλεκτρικών φορτίων που παράγονται από το ενεργό υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου και καταναλώνονται από το ενεργό υλικό του θετικού ηλεκτροδίου. Η μονάδα μέτρησης της χωρητικότητας είναι το Coulomb (C), επειδή όμως το 1 Coulomb είναι μικρή μονάδα, χρησιμοποιούνται τα Αμπερώρια (1 Ah=3600C). Για παράδειγμα, αν η χωρητικότητα ενός συσσωρευτή είναι 10Ah, αυτό σημαίνει ότι ο συσσωρευτής μπορεί να παρέχει ρεύμα έντασης 1A για 10 ώρες ή 2A για 5 ώρες κ.ο.κ. [6].

Η χωρητικότητα εξαρτάται από την ποσότητα των ενεργών υλικών του συσσωρευτή. Ένα πολύ μικρό ηλεκτροχημικό στοιχείο έχει μικρότερη χωρητικότητα από ένα μεγαλύτερο στοιχείο ίδιας χημικής σύστασης. Επίσης, η χωρητικότητα επηρεάζεται από τις συνθήκες εκφόρτισης όπως είναι ο ρυθμός εκφόρτισης (μεγάλος ρυθμός εκφόρτισης συνεπάγεται μικρή χωρητικότητα συσσωρευτή), το ρεύμα εκφόρτισης, η τάση και η θερμοκρασία [1].

1.3.3 Ειδική ενέργεια / ενεργειακή πυκνότητα

Ως ειδική ενέργεια ενός συσσωρευτή ορίζεται η ενεργειακή χωρητικότητα ανά μονάδα βάρους του συσσωρευτή (Wh/kg). Η θεωρητική ειδική ενέργεια είναι η μέγιστη ενέργεια που μπορεί να παραχθεί ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού του συσσωρευτή. Οι πρακτικές τιμές της ειδικής ενέργειας είναι αρκετά χαμηλότερες από τις θεωρητικές. Για παράδειγμα, στο συσσωρευτή μολύβδου-οξέος που χρησιμοποιείται σε κάποιο όχημα αποδεικνύεται ότι μόνο το 26% του συνολικού του βάρους συμμετέχει στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Ως ενεργειακή πυκνότητα ορίζεται η ενέργεια που παρέχεται ανά μονάδα όγκου του συσσωρευτή (Wh/L ή Wh/cm³) [6], [7].

1.3.4 Ειδική ισχύς

Η ειδική ισχύς ενός συσσωρευτή ορίζεται ως η μέγιστη ισχύς ανά μονάδα βάρους που μπορεί να παραχθεί σε ένα μικρό χρονικό διάστημα. Είναι χαρακτηριστικό της χημικής σύστασης του συσσωρευτή και εξαρτάται κυρίως από την εσωτερική του αντίσταση. Έχει μονάδα μέτρησης το W/kg και καθορίζει το βάρος του συσσωρευτή που απαιτείται για να επιτευχθεί η απαιτούμενη απόδοση [6], [7].

1.3.5 Εσωτερική αντίσταση

Η εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας συνήθως διαφέρει στη φόρτιση και την εκφόρτιση (χαμηλότερη στην εκφόρτιση και υψηλότερη στη φόρτιση). Εξαρτάται από τη χημική σύσταση της μπαταρίας και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, το μέγεθος της μπαταρίας, την ηλικία της και το ρεύμα εκφόρτισης. Είναι απαραίτητο η εσωτερική αντίσταση κάθε συσσωρευτή να είναι σημαντικά μικρότερη της αντίστασης του φορτίου. Διαφορετικά, καθώς αυξάνεται η εσωτερική αντίσταση του συσσωρευτή, η απόδοση του συσσωρευτή μειώνεται ενώ και η θερμική του ευστάθεια ελαττώνεται, διότι η ενέργεια που παρέχει η μπαταρία μετατρέπεται σε θερμότητα [7].

1.3.6 Βαθμός απόδοσης

Οι απώλειες ενέργειας και ισχύος κατά την εκφόρτιση ή τη φόρτιση εμφανίζονται με τη μορφή απώλειας τάσης. Έτσι, η απόδοση του συσσωρευτή κατά την εκφόρτιση ή τη φόρτιση μπορεί να οριστεί ως ο λόγος της τάσης λειτουργίας του συσσωρευτή προς τη θερμοδυναμική του τάση. Η θερμοδυναμική τάση ορίζεται ως η τάση ανοιχτού κυκλώματος του συσσωρευτή σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm [6].

Κεφάλαιο 2

Κατηγορίες και εφαρμογές συσσωρευτών

Στις μέρες μας, είναι διαθέσιμα προηγμένα συστήματα συσσωρευτών που προσφέρουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, είναι λεπτά σα χαρτί και αντέχουν 1000 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης (η μέση διάρκεια ζωής μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας μετριέται σε κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης). Δυστυχώς όμως, όλα αυτά τα χαρακτηριστικά δεν είναι εφικτά στην ίδια μπαταρία. Για παράδειγμα, ένας συγκεκριμένος συσσωρευτής μπορεί να σχεδιάσθηκε για να έχει μικρό μέγεθος και μεγάλη αυτονομία, όμως θα έχει περιορισμένη διάρκεια ζωής, κάποιος άλλος θα έχει ανθεκτικότητα αλλά θα είναι ογκώδης, ενώ ένας τρίτος θα έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα αλλά θα είναι πολύ ακριβός για τους καταναλωτές. Υπάρχουν, επομένως, κατηγορίες και είδη συσσωρευτών με διαφορετικά χαρακτηριστικά ο καθένας, ανάλογα με τη χρήση για την οποία σχεδιάσθηκαν.

Οι συσσωρευτές χαρακτηρίζονται ως πρωτογενείς (μη επαναφορτιζόμενοι) και ως δευτερογενείς (επαναφορτιζόμενοι), ανάλογα με την ικανότητα τους να επαναφορτίζονται ηλεκτρικά. Με βάση αυτό τον διαχωρισμό, περαιτέρω κατηγοριοποίηση γίνεται για να προσδιοριστούν συγκεκριμένες δομές και σχεδιασμοί των ηλεκτροχημικών στοιχείων και των συσσωρευτών.

2.1 Πρωτογενείς συσσωρευτές

Στη συγκεκριμένη κατηγορία ανήκουν οι συσσωρευτές που δεν καθίσταται δυνατό να επαναφορτιστούν ηλεκτρικά και απορρίπτονται μόλις εκφορτιστούν. Οι πρωτογενείς συσσωρευτές είναι μια βολική, συνήθως οικονομική και ελαφριά πηγή ενέργειας για φορητές ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές συσκευές. Τα γενικά τους πλεονεκτήματα είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής, η ελάχιστη, είτε καθόλου, συντήρηση και η ευκολία στη χρήση.

2.1.1 Συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα (zinc-carbon)

Ο συσσωρευτής ψευδαργύρου-άνθρακα είναι γνωστός για περισσότερο από εκατό χρόνια και είναι μεταξύ των πιο διαδεδομένων πρωτογενών συσσωρευτών που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως. Υπάρχουν δύο τύποι συσσωρευτών ψευδαργύρου-άνθρακα που είναι δημοφιλείς σήμερα: το στοιχείο Leclanché και το στοιχείο χλωριούχου ψευδάργυρου. Κάθε στοιχείο αποτελείται από ψευδάργυρο στην άνοδο και διοξείδιο του μαγγανίου στην κάθοδο. Ο ηλεκτρολύτης είναι χλωριούχο αμμώνιο και/ή χλωριούχος ψευδάργυρος σε υδατικό διάλυμα. Ο άνθρακας αναμιγνύεται με το διοξείδιο του μαγγανίου για να βελτιωθεί η αγωγιμότητα και να διατηρείται η υγρασία του στοιχείου. Συναντώνται σε δύο βασικά σχήματα: το κυλινδρικό και το επίπεδο. Ωστόσο, χρησιμοποιούνται και άλλες ειδικές κατασκευές για την ενίσχυση ιδιαίτερων χαρακτηριστικών λειτουργίας, και για νέες ή μοναδικές εφαρμογές.

Η θερμοκρασία επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-άνθρακα με ποικίλους τρόπους. Οι συγκεκριμένοι συσσωρευτές λειτουργούν καλύτερα σε θερμοκρασίες μεταξύ 20 και 30 βαθμών Κελσίου. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγουν αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αλλά εκτεταμένη έκθεση σε αυτές (πάνω από 50°C) προκαλεί ταχεία χημική αλλοίωση. Επιπλέον, η χωρητικότητα του στοιχείου Leclancé επηρεάζεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, φθάνοντας στο 65% στους 0°C, ενώ στους -20°C ουσιαστικά παύει να λειτουργεί. Αντίστοιχα, τα στοιχεία χλωριούχου ψευδαργύρου έχουν ένα επιπλέον ποσοστό χωρητικότητας 15% στους 0°C και 80% σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα χάνουν τη χωρητικότητά τους όσο παραμένουν αδρανείς. Η χημική τους αλλοίωση, μάλιστα, είναι μεγαλύτερη σε συσσωρευτές που έχουν μερικώς αποφορτιστεί, συγκριτικά με αυτούς που είναι αχρησιμοποίητοι, λόγω διαφόρων χημικών αντιδράσεων όπως η αλόγιστη διάβρωση του ψευδαργύρου και οι απώλειες υγρασίας. Η διάρκεια αποθήκευσης ή αλλιώς ο ρυθμός απώλειας της χωρητικότητας επηρεάζεται από τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν το ρυθμό απώλειας χωρητικότητας, ενώ οι χαμηλές τον μειώνουν. Έτσι, μία λύση για να παραταθεί η διάρκεια αποθήκευσης είναι η ψύξη τους. Η αποθήκευση των μπαταριών σε θερμοκρασία 0°C είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, ενώ μπαταρίες που αποθηκεύονται στους -20°C αναμένεται να επανακτήσουν το 80% με 90% της αρχικής τους χωρητικότητας μετά από 10 χρόνια.

Οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα ήταν τα πρώτα εμπορικά ξηρά στοιχεία που κατασκευάστηκαν και συντέλεσαν στην εφεύρεση των φακών και άλλων φορητών συσκευών καθώς μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν με οποιοδήποτε προσανατολισμό. Εκτός από τους φακούς, χρησιμοποιούνται επίσης σε τηλεκοντρόλ, ρολόγια και ραδιοφωνάκια. Τόσο τα στοιχεία Leclancé όσο και τα στοιχεία χλωριούχου ψευδαργύρου έχουν χαρακτηριστικά λειτουργίας που παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε συγκεκριμένες εφαρμογές, αλλά δεν είναι κατάλληλα σε κάποιες άλλες. Αυτά συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

| | Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα | Γενικά |
|--|--|--|--|
| Στοιχείο Leclancé | χαμηλό κόστος ανά w-h, μεγάλη ποικιλία σχημάτων, μεγεθών & χωρητικότητων, ευρεία διαθεσιμότητα, αξιοπιστία | χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, κακή λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες, συγκριτικά μικρή διάρκεια αποθήκευσης, χαμηλή τάση με την αποφόρτιση | καλή διάρκεια αποθήκευσης αν ψυχθεί, καλύτερη χωρητικότητα με διακοπτόμενη αποφόρτιση, η πτώση της τάσης προειδοποιεί για ανικατάσταση |
| Στοιχείο χλωριούχου ψευδαργύρου | υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, καλύτερη απόκριση σε χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλή απόδοση σε μεγάλα φορτία | μεγάλη εκπομπή αερίων, απαιτεί καλό σφράγισμα λόγω της αυξανόμενης ευαισθησίας του οξυγόνου | σχετικά χαμηλό αρχικό κόστος, πτώση τάσης με την αποφόρτιση |

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά των δύο τύπων συσσωρευτών ψευδαργύρου-άνθρακα [1]

2.1.2 Συσσωρευτές μαγνησίου και αλουμινίου

Το μαγνήσιο έχει υψηλό δυναμικό, μικρό ατομικό βάρος και γενικά καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και για αυτό αποτελεί ιδανικό μέταλλο για το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Επίσης, υπάρχει άφθονο και είναι σχετικά φθηνό. Το μαγνήσιο έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε συσσωρευτές μαγνησίου-διοξειδίου του μαγγανίου (magnesium/manganese dioxide). Οι συσσωρευτές αυτοί, χρησιμοποιούν κράμα μαγνησίου στην άνοδο, διοξείδιο του μαγγανίου στην κάθοδο και ένα υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη αποτελούμενο από υπερχλωρικό μαγνήσιο με χρωμικό λίθιο και βάριο ως διαβρωτικούς αναστολείς και διοξείδιο του μαγνησίου. Συνήθως, οι μη επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές μαγνησίου-διοξειδίου του μαγγανίου κατασκευάζονται σε κυλινδρική διάταξη.

Η αποτελεσματικότητα του μαγνησίου ως υλικό της ανόδου είναι περίπου 60% με 70% κατά τη διάρκεια μιας τυπικής συνεχόμενης αποφόρτισης και επηρεάζεται από τη σύσταση του κράματος μαγνησίου και τα υπόλοιπα υλικά του στοιχείου, το ρυθμό αποφόρτισης και τη θερμοκρασία. Σε παρατεταμένο μικρό ρυθμό αποφόρτισης, η μπαταρία μαγνησίου μπορεί να κοπεί.

Ο συσσωρευτής μαγνησίου είναι γνωστός για την εξαιρετική διάρκεια αποθήκευσής του. Μπορεί να αποθηκευθεί για χρονική διάρκεια πέντε ή και περισσότερων χρόνων στους 20°C και να χάσει συνολικά μόνο το 10% με 20% της αρχικής του χωρητικότητας, ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 55°C παρουσιάζει απώλειες της τάξης του 20%/έτος. Ωστόσο, αυτά τα πολύ καλά αποτελέσματα, μειώνονται όταν η μπαταρία είναι μερικώς αποφορτισμένη με αποτέλεσμα να μη συνίσταται για διακεκομμένη λειτουργία.

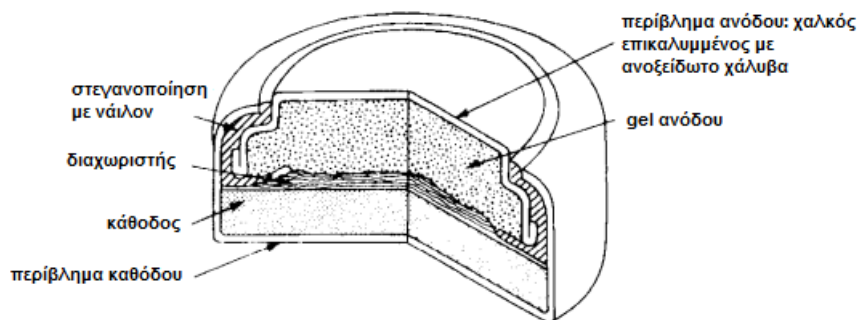
Οι συσσωρευτές μαγνησίου-διοξειδίου του μαγγανίου έχουν δύο βασικά πλεονεκτήματα έναντι των συσσωρευτών ψευδαργύρου-άνθρακα. Έχουν το διπλάσιο χρόνο αποθήκευσης και την ικανότητα να διατηρούν τη χωρητικότητα τους κατά την αποθήκευση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ταυτόχρονα, σε αντίθεση με τους συσσωρευτές ψευδαργύρου-άνθρακα, λειτουργούν και κάτω από τους -20°C. Όμως, παρουσιάζουν και αρκετά μειονεκτήματα, όπως το φαινόμενο της καθυστέρησης τάσης και της αλλοίωσης του μαγνησίου μετά την εκκίνηση της αποφόρτισης. Έτσι, οι πρωτογενείς συσσωρευτές μαγνησίου-διοξειδίου του μαγγανίου, αν και χρησιμοποιούνται με επιτυχία σε εφαρμογές του στρατού, όπως σε ασυρμάτους και σε εξοπλισμό έκτακτης ανάγκης, δεν έχουν γνωρίσει μεγάλη εμπορική επιτυχία και η χρήση τους τείνει να μειωθεί και άλλο από τις πρωτογενείς μπαταρίες λιθίου, αλλά και τις επαναφορτιζόμενες ιόντων λιθίου.

Το μαγνήσιο, καθώς έχει παραπλήσιες χημικές ιδιότητες με το αλουμίνιο, θα μπορούσε να αντικατασταθεί από το τελευταίο. Ωστόσο, αυτό ακόμα παραμένει εργαστηριακή έρευνα μιας και δεν έχουν κατασκευασθεί εμπορικά με πλήρη επιτυχία πρωτογενείς συσσωρευτές με αλουμίνιο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο.

2.1.3 Αλκαλικοί συσσωρευτές μαγγανίου (alkaline-manganese dioxide)

Από τα πρώτα χρόνια της κατασκευής τους, οι αλκαλικοί συσσωρευτές μαγγανίου έχουν κυριαρχήσει στην αγορά συσσωρευτών. Αντιστοιχούν στο 80% των

μπαταριών που κατασκευάζονται στην Αμερική, ενώ παγκοσμίως παράγονται πάνω από 10 δισεκατομμύρια κομμάτια. Τα ενεργά τους στοιχεία αποτελούνται από σκόνη ψευδαργύρου στην άνοδο, διοξείδιο του μαγγανίου στην κάθοδο και υδροξείδιο του καλίου ως ηλεκτρολύτης. Στο εμπόριο υπάρχουν σε όλα τα μεγέθη, σε σχήμα κυλινδρικό και «κουμπιού».



Εικόνα 2.1: Διατομή μικροσκοπικής αλκαλικής μπαταρίας μαγγανίου [1]

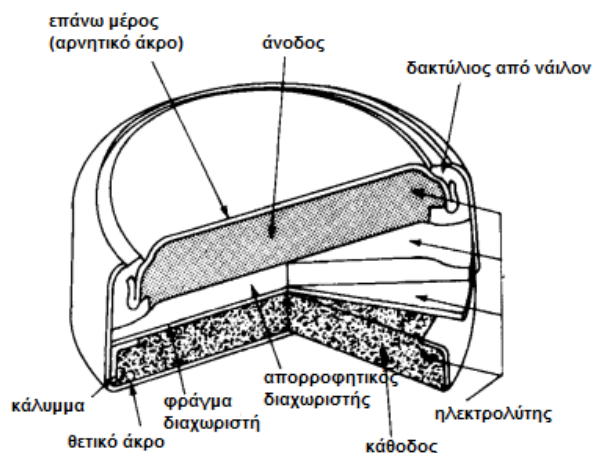
Οι περισσότεροι τύποι συσσωρευτών τείνουν να δουλεύουν πιο αποδοτικά όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, μέχρι ένα συγκεκριμένο βαθμό. Οι αλκαλικοί συσσωρευτές μαγγανίου λειτουργούν έως τους 55°C. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται, η λειτουργία του συσσωρευτή μειώνεται και αυτή. Η χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας εξαρτάται εν μέρει από τη θερμοκρασία πήξης του ηλεκτρολύτη. Στους συγκεκριμένους συσσωρευτές, η θερμοκρασία αυτή είναι -30°C.

Η χωρητικότητα μιας αλκαλικής μπαταρίας είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη χωρητικότητα ενός στοιχείου Leclancé ή ενός στοιχείου χλωριούχου ψευδάργυρου ίδιου μεγέθους. Επίσης, λόγω της κατασκευής τους και της μεγάλης αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη τους, η εσωτερική αντίσταση των συγκεκριμένων μπαταριών είναι (συγκριτικά με τους υπόλοιπους πρωτογενείς συσσωρευτές) μικρή, περιορίζοντας τη χρήση τους σε μικρά κυρίως φορτία. Γενικά, βρίσκουν εφαρμογή στις περισσότερες οικιακές μικροσυσκευές, σε παιχνίδια, σε mp3 players και σε πληθώρα άλλων συσκευών.

2.1.4 Συσσωρευτές ψευδαργύρου-υδραργύρου (zinc-mercuric oxide)

Οι αλκαλικοί συσσωρευτές ψευδαργύρου-υδραργύρου είναι γνωστοί περισσότερο από έναν αιώνα, αλλά άρχισαν κυρίως να χρησιμοποιούνται μετά το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, όταν δημιουργήθηκε η ανάγκη για μια μπαταρία με υψηλό λόγο χωρητικότητας προς τάση που να μπορεί να αποθηκευτεί σε τροπικές συνθήκες. Οι αλκαλικοί συσσωρευτές υδραργύρου αποτελούνται από ψευδάργυρο για το ηλεκτρόδιο της ανόδου και οξείδιο του υδραργύρου για την κάθοδο. Επίσης, έχουν κατασκευασθεί συσσωρευτές όπου στη θέση του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται κάδμιο. Στην περίπτωση του συσσωρευτή καδμίου-υδραργύρου (cadmium-mercuric oxide), χρησιμοποιείται κυρίως υδροξείδιο του καλίου ως ηλεκτρολύτης, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και υδροξείδιο του νατρίου για τους

ψευδαργύρου-υδραργύρου. Κατασκευάζονται σε τρεις βασικές δομές: επίπεδοι, κυλινδρικοί και σχήματος «κουμπιού».



Εικόνα 2.2: Διατομή συσσωρευτή υδραργύρου σχήματος κουμπιού [1]

Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-υδραργύρου είναι κατάλληλες για χρήση σε φυσιολογικές με υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 15°C με 45°C. Για σχετικά μικρές περιόδους αποφόρτισης, είναι ικανές να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες μέχρι και 70°C. Όμως, σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά. Κάτω από τους 0°C, η απόδοση των συγκεκριμένων μπαταριών είναι κακή, εκτός αν το φορτίο δεν απαιτεί πολύ ρεύμα. Οι μπαταρίες καδμίου-υδραργύρου μπορούν να λειτουργήσουν μέσα σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών μεταξύ -55°C με +80°C.

Άλλο ένα χαρακτηριστικό των συσσωρευτών ψευδαργύρου-υδραργύρου είναι η καλή διάρκεια αποθήκευσης. Μπορούν να αποθηκευτούν για περισσότερο από δύο χρόνια στους 20°C και να παρουσιάσουν απώλειες χωρητικότητας 10% με 20%, ενώ οι απώλειες χωρητικότητας για αποθήκευση ενός έτους στους 45°C είναι της τάξης του 20%. Οι συσσωρευτές καδμίου-υδραργύρου έχουν εξίσου καλό χρόνο αποθήκευσης. Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, μπορούν να αποθηκευτούν για 10 χρόνια με απώλειες χωρητικότητας μικρότερες από 20%.

Οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-υδραργύρου είναι αξιοσημείωτοι για την υψηλή χωρητικότητα ανά μονάδα τάσης, τη σταθερή τάση εξόδου και τη μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές όπου απαιτούνται τέτοια χαρακτηριστικά, όπως σε ρολόγια, κάμερες, ακουστικά βαρηκοΐας, σε κάποιους αρχικούς βηματοδότες και γενικά σε μικρό ηλεκτρονικό εξοπλισμό ή σε στρατιωτικό εξοπλισμό. Ωστόσο, οι εφαρμογές αυτές δεν είχαν ευρεία απήχηση με εξαίρεση ίσως τον στρατιωτικό εξοπλισμό, κυρίως λόγω του υψηλού κόστους του οξειδίου του υδραργύρου. Η χρήση του καδμίου στη θέση του υδραργύρου έχει ως αποτέλεσμα μια πολύ σταθερή μπαταρία με εξαιρετική διάρκεια αποθήκευσης και πολύ καλή λειτουργία σε ακραίες θερμοκρασίες. Αυτοί οι συσσωρευτές χρησιμοποιήθηκαν σε εφαρμογές που απαιτούσαν τέτοια χαρακτηριστικά όπως σε μετεωρολογικούς σταθμούς, εξοπλισμό έκτακτης ανάγκης και απομακρυσμένο εξοπλισμό.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων, η αγορά των συσσωρευτών ψευδαργύρου-υδραργύρου έχει σχεδόν ολοκληρωτικά εξαφανιστεί, κυρίως εξαιτίας περιβαλλοντολογικών προβλημάτων που σχετίζονται με τον υδράργυρο και το κάδμιο. Έχουν αφαιρεθεί από τα στάνταρ της Διεθνούς Ηλεκτροτεχνικής Επιτροπής (International Electrochemical Commission, IEC) και του Εθνικού Αμερικάνικου Ινστιτούτο Τυποποίησης (ANSI) και έχουν αντικατασταθεί από αλκαλικούς συσσωρευτές μαγγανίου, συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα, ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου και λιθίου.

2.1.5 Συσσωρευτές ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου (zinc-silver oxide)

Οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου αποτελούνται από μια μεταλλική άνοδο με σκόνη ψευδαργύρου, μια κάθοδο από συμπιεσμένο οξείδιο του αργύρου και υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη υδροξειδίου του καλίου ή νατρίου. Το οξείδιο του αργύρου μπορεί να είναι μονοθενές, δισθενές ή τρισθενές. Το τρισθενές είναι ιδιαίτερα ασταθές και δεν χρησιμοποιείται στους συσσωρευτές, το δισθενές οξείδιο έχει χρησιμοποιηθεί σε συσσωρευτές σχήματος κουμπιού, ενώ το μονοθενές είναι το πιο σταθερό και είναι αυτό που χρησιμοποιείται σε εμπορικούς πρωτογενείς συσσωρευτές. Το δισθενές οξείδιο έχει το πλεονέκτημα της υψηλότερης θεωρητικά χωρητικότητας και της ικανότητας να «δίνει» περίπου 40% περισσότερη χωρητικότητα για το ίδιο μέγεθος μπαταρίας σε σχέση με το μονοθενές οξείδιο, αλλά έχει το μειονέκτημα της αστάθειας σε αλκαλικούς ηλεκτρολύτες. Οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου κατασκευάζονται κυρίως σε σχήμα κουμπιού σε διάφορα μεγέθη. Η κατασκευή μεγαλύτερων διατάξεων είναι περιορισμένη εξαιτίας του κόστους του αργύρου.

Οι συγκεκριμένοι συσσωρευτές λειτουργούν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Για παράδειγμα, στους 0°C αποδίδουν το 70% της χωρητικότητας που έχουν στη θερμοκρασία δωματίου (20°C), ενώ στους -20°C μπορούν να αποδώσουν το 35% για μέτρια φορτία. Για μεγαλύτερα φορτία, οι απώλειες στην απόδοση είναι μεγαλύτερες. Στις υψηλές θερμοκρασίες, η αλλοίωση της χωρητικότητάς τους τείνει να αυξάνεται, αλλά έως και τους 60°C μπορούν να λειτουργήσουν για αρκετές ημέρες χωρίς σοβαρές συνέπειες. Επίσης, έχουν πολύ καλό χρόνο αποθήκευσης διατηρώντας το 95% της αρχικής τους χωρητικότητας μετά από διάστημα ενός έτους αποθήκευσης σε θερμοκρασία δωματίου.

Η ενεργειακή πυκνότητα των συσσωρευτών ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου είναι από τις μεγαλύτερες μεταξύ όλων των συσσωρευτών, καθιστώντας τους, τους ιδανικούς συσσωρευτές για τη διάταξη σε σχήμα κουμπιού. Είναι μία πολύ σημαντική πηγή ενέργειας για τις ηλεκτρονικές μικροσυσκευές, όπως είναι τα ρολόγια, οι αριθμομηχανές, οι συσκευές μέτρησης της γλυκόζης στο αίμα και τα ακουστικά βοηθήματα.

2.1.6 Συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα (zinc-air)

Οι πρωτογενείς συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα χρησιμοποιούν οξυγόνο από τον περιβάλλοντα αέρα για να παράγουν ηλεκτροχημική ενέργεια. Όταν στην μπαταρία εισέρχεται αέρας, το οξυγόνο διαχέεται στο εσωτερικό του στοιχείου και

δρα ως το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Συγκεκριμένα, μέσω της καθόδου διαπερνά στην εσωτερική ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου που έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Ο αέρας ούτε καταναλώνεται ούτε αλλοιώνεται κατά τη λειτουργία της μπαταρίας και φυσικά υπάρχει σε άφθονη ποσότητα. Έτσι, καθώς το ένα ενεργό υλικό του συσσωρευτή «παρέχεται» από τον περιβάλλοντα χώρο, τον εσωτερικό χώρο του στοιχείου καταλαμβάνει κυρίως ο ψευδάργυρος με αποτέλεσμα οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα να έχουν πολύ υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Η δράση του ατμοσφαιρικού αέρα στα ηλεκτροχημικά συστήματα ανακαλύφθηκε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα και εμπορευματοποιήθηκε πρώτη φορά τη δεκαετία του 1930.

Οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα κατασκευάζονται τόσο σε μικρά μεγέθη σχήματος κουμπιού όσο και σε μεγαλύτερα μεγέθη πρισματικού ή κυλινδρικού σχήματος. Η βέλτιστη θερμοκρασία στην οποία λειτουργούν κυμαίνεται μεταξύ 10°C και 40°C, ωστόσο μπορούν να λειτουργήσουν και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλά σε λιγότερα volts και χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αυτών των συσσωρευτών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|--|---|
| υψηλή ενεργειακή πυκνότητα | εξάρτηση από εξωτερικές συνθήκες: αποφορτίζονται αν δεν είναι σφραγισμένοι μειώνοντας τη διάρκεια αποθήκευσης |
| μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης, εάν σφραγιστούν | |
| δεν προκαλούν οικολογικά προβλήματα | χαμηλή τάση εξόδου |
| χαμηλό κόστος | |
| χωρητικότητα ανεξάρτητη φορτίου και θερμοκρασίας (για εντός εύρους λειτουργία) | |

Πίνακας 2.2: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συσσωρευτών ψευδαργύρου-αέρα [1]

Οι πρώτες προσπάθειες να εφαρμοστεί η τεχνολογία των συσσωρευτών ψευδαργύρου-αέρα επικεντρώθηκαν σε φορητές στρατιωτικές εφαρμογές. Μετά από περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας τους, εμπορευματοποιήθηκαν για καταναλωτική χρήση, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη των μικρών μπαταριών που πρωτίστως χρησιμοποιούνται σήμερα. Οι πιο επιτυχημένες εφαρμογές των συσσωρευτών ψευδαργύρου-αέρα είναι στους τομείς της ιατρικής και των τηλεπικοινωνιών. Αποτελούν την πιο σημαντική πηγή ενέργειας των μικροσκοπικών ακουστικών βοηθημάτων. Στα νοσοκομεία, οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα των 9 Volts τροφοδοτούν μόνιτορ καρδιακής τηλεμετρίας που χρησιμοποιούνται για συνεχή παρακολούθηση των ασθενών. Άλλες μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα χρησιμοποιούνται σε όργανα που προκαλούν διέγερση της λειτουργίας των οστών για την αποκατάσταση καταγμάτων. Στον τομέα των τηλεπικοινωνιών, οι συγκεκριμένες μπαταρίες χρησιμοποιούνται σε τηλεπικοινωνιακούς δέκτες, όπως είναι οι βομβητές, οι συσκευές email και οι ασύρματες συσκευές μηνυμάτων. Πρόσφατα, οι συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα χρησιμοποιήθηκαν σε ασύρματα ακουστικά

τηλεδιάσκεψης με πρωτόκολλο Bluetooth. Μεγαλύτερου μεγέθους συσσωρευτές αναπτύχθηκαν για κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές.

2.1.7 Συσσωρευτές λιθίου (*lithium*)

Το λίθιο ως μέταλλο είναι ιδιαίτερα χρήσιμο στους συσσωρευτές ως υλικό του ηλεκτροδίου της ανόδου εξαιτίας του μικρού βάρους, της υψηλής τάσης, του υψηλού ηλεκτροχημικού ισοδυνάμου και της καλής αγωγιμότητας. Χάρη σε αυτά τα χαρακτηριστικά, το λίθιο έχει κυριαρχήσει τις τελευταίες δεκαετίες στην ανάπτυξη υψηλής απόδοσης πρωτογενών και δευτερογενών συσσωρευτών. Οι συσσωρευτές λιθίου χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στις αρχές του 1970 σε επιλεγμένες στρατιωτικές εφαρμογές, αλλά η χρήση τους περιορίστηκε καθώς έπρεπε να επιλυθούν προβλήματα σχετικά με την ασφάλεια αλλά και τη δομή των στοιχείων. Έκτοτε, πρωτογενείς συσσωρευτές λιθίου κατασκευάστηκαν με διάφορα υλικά για την κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη, σε διάφορα σχήματα και μεγέθη.

Τα πρωτογενή στοιχεία με λίθιο για την άνοδο έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μπαταριών. Τα επωφελή χαρακτηριστικά τους περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων:

1. *Υψηλή τάση.* Οι συσσωρευτές λιθίου έχουν υψηλή τάση (μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 4V, ανάλογα με το υλικό της καθόδου) συγκριτικά με την τάση που δίνουν οι υπόλοιποι πρωτογενείς συσσωρευτές (περίπου 1,5V).
2. *Υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα.* Η αποδιδόμενη ενέργεια των μπαταριών λιθίου είναι 2 με 4 φορές καλύτερη σε σχέση με τις μπαταρίες που χρησιμοποιούν ψευδάργυρο για την άνοδο.
3. *Λειτουργία σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.* Πολλές από τις μπαταρίες λιθίου έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες από 70°C έως -40°C, ενώ κάποιες μπορούν να λειτουργήσουν και σε υψηλότερες (έως τους 150°C) και κάποιες άλλες σε χαμηλότερες (έως τους -80°C) θερμοκρασίες.
4. *Καλή πυκνότητα ισχύος.* Αρκετοί συσσωρευτές λιθίου είναι σχεδιασμένοι να αποδίδουν την ενέργειά τους σε υψηλά επίπεδα ρεύματος και ισχύος.
5. *Επίπεδη καμπύλη εκφόρτισης.* Η επίπεδη καμπύλη εκφόρτισης (σταθερή τάση και αντίσταση στο μεγαλύτερο μέρος της εκφόρτισης) είναι ένα τυπικό χαρακτηριστικό των συσσωρευτών λιθίου.
6. *Υψηλότερος χρόνος αποθήκευσης.* Οι συσσωρευτές λιθίου μπορούν να αποθηκευθούν για μεγάλες περιόδους ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχει επιτευχθεί αποθήκευση έως και 10 έτη σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά και αποθήκευση ενός έτους στους 70°C. Από έγκυρες πηγές, έχουν προβλεφθεί έως και 20 έτη αποθήκευσης.

Οι πρωτογενείς συσσωρευτές λιθίου μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το υλικό της καθόδου και τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Για το υλικό του ηλεκτροδίου της καθόδου έχουν ληφθεί υπόψη διάφορα υλικά όπως είναι το διοξείδιο του θείου, το διοξείδιο του μαγγανίου, ο διθειούχος σίδηρος (ή σιδηροπυρίτης) και το χλωριούχο θειονύλιο που χρησιμοποιούνται κυρίως σήμερα. Ο ηλεκτρολύτης είναι μη υδατικό διάλυμα

εξαιτίας της δραστηριότητας του λιθίου με τα υδατικά διαλύματα. Είναι διαθέσιμοι σε διάφορα σχήματα και μεγέθη με πιο κοινό ίσως, το σχήμα κουμπιού με τάση 3V.



Εικόνα 2.3: Διατομή συσσωρευτή Li/SOCl₂ [1]

Οι συσσωρευτές λιθίου βρίσκουν εφαρμογές σε πολλές σημαντικές συσκευές με μεγάλη διάρκεια ζωής. Για τη χρήση τους σε άλλες πιο απλές συσκευές, όπως είναι για παράδειγμα τα παιχνίδια, είναι πολύ πιθανό οι μπαταρίες να διαρκέσουν περισσότερο από την ίδια τη συσκευή, κάνοντας την επιλογή μπαταριών λιθίου αναποτελεσματική από άποψη κόστους. Επίσης, οι συσσωρευτές λιθίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη θέση των αλκαλικών συσσωρευτών σε συσκευές όπως τα ρολόγια και οι κάμερες. Αν και έχουν μεγαλύτερο κόστος, προσφέρουν μια πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, ελαχιστοποιώντας την αντικατάστασή τους. Ωστόσο, σε τέτοιες περιπτώσεις χρειάζεται προσοχή η υψηλότερη τάση που μπορεί να δώσουν οι συσσωρευτές λιθίου σε σχέση με τους συσσωρευτές που αντικαθιστούν στη συσκευή. Χρήσιμοι αποδεικνύονται και σε ωκεανογραφικές εφαρμογές. Αν και οι συσσωρευτές λιθίου που μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε μία κοινή ωκεανογραφική συσκευή είναι σημαντικά ακριβότεροι από την ίδια τη συσκευή, έχουν τρεις φορές μεγαλύτερη χωρητικότητα από τους αλκαλικούς συσσωρευτές. Το υψηλό κόστος συντήρησης ενός απομακρυσμένου ωκεανογραφικού οργάνου, που βρίσκεται συνήθως σε κάποιο πλοίο, δικαιολογεί το υψηλότερο κόστος που προκύπτει από τη χρήση συσσωρευτών λιθίου.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στη σχεδίαση και τη χρήση των μπαταριών λιθίου για να εξασφαλιστεί η ασφαλής και αξιόπιστη λειτουργία τους. Κάποια από τα στοιχεία των συγκεκριμένων μπαταριών είναι τοξικά και εύφλεκτα, ενώ το σχετικά χαμηλό σημείο τήξης του λιθίου (180,5°C) υποδεικνύει ότι τα ηλεκτροχημικά στοιχεία των μπαταριών δεν πρέπει να φθάνουν σε υψηλές εσωτερικές θερμοκρασίες.

Εξαιτίας της ποικιλίας των συσσωρευτών λιθίου ως προς τη χημική τους σύσταση, το σχεδιασμό, το μέγεθος κ.λπ., οι διαδικασίες για το χειρισμό και τη χρήση τους δεν είναι για όλους τους συσσωρευτές λιθίου ίδιες. Εξαρτώνται από ένα αριθμό παραγόντων, όπως οι παρακάτω:

1. *Το ηλεκτροχημικό σύστημα.* Τα χαρακτηριστικά της χημικής σύστασης των στοιχείων και των υλικών τους επηρεάζουν την ασφαλή λειτουργία των μπαταριών.
2. *Το μέγεθος και τη χωρητικότητα των στοιχείων και των μπαταριών.* Η ασφάλεια είναι άμεσα συνδεδεμένη με το μέγεθος και το πλήθος των ηλεκτροχημικών στοιχείων από τα οποία αποτελείται η μπαταρία. Μικρά στοιχεία και μικρές μπαταρίες περιέχουν λιγότερο ενεργό υλικό και επομένως λιγότερη ενέργεια, και άρα είναι ασφαλέστερα από μπαταρίες ίδιας σύστασης και σχεδιασμού, αλλά μεγαλύτερου μεγέθους.
3. *Η ποσότητα λιθίου που χρησιμοποιείται.* Η μικρή ποσότητα λιθίου σημαίνει λιγότερο ενεργητικά στοιχεία και οπότε ασφαλέστερους συσσωρευτές.
4. *Ο σχεδιασμός του ηλεκτροχημικού στοιχείου.* Σχεδιασμοί που είναι ικανοί για υψηλά ποσοστά αποφόρτισης σε αντιδιαστολή με σχεδιασμούς όπου η διαδικασία αποφόρτισης είναι περιορισμένη, χρήση στοιχείων με «ισορροπημένη» χημική σύσταση και επαρκείς ηλεκτρικές συνδέσεις μεταξύ αλλά και εσωτερικά των στοιχείων, επηρεάζουν την απόδοση και τη λειτουργία των συσσωρευτών.
5. *Στοιχεία ασφάλειας.* Τα χαρακτηριστικά ασφαλείας που περιλαμβάνονται στους συσσωρευτές προφανώς επηρεάζουν τις διαδικασίες χειρισμού τους. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι για παράδειγμα οι μηχανισμοί αερισμού των στοιχείων που προλαμβάνουν την εκτεταμένη εσωτερική πίεση των στοιχείων, θερμικοί μηχανισμοί που προλαμβάνουν την αύξηση της θερμοκρασίας, ηλεκτρικές ασφάλειες και προστασίες δόδων. Τα στοιχεία είναι σφραγισμένα ερμητικά ή με μηχανική πίεση, ανάλογα με το ηλεκτροχημικό τους σύστημα, για την αποτελεσματική συγκράτηση των υλικών τους και την διατήρηση της ακεραιότητας των συσσωρευτών.
6. *Τα δοχεία των στοιχείων και των μπαταριών.* Πρέπει να είναι σχεδιασμένα με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να συμφωνούν με τις μηχανικές και περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες εκτίθενται οι μπαταρίες. Η υψηλή πίεση, οι δονήσεις, οι ακραίες θερμοκρασίες και άλλες δυσμενείς συνθήκες μπορεί να προκύψουν κατά τη χρήση των συσσωρευτών. Τα υλικά από τα οποία αποτελούνται τα δοχεία των συσσωρευτών πρέπει να επιλεγθούν με τέτοιο τρόπο ώστε οι συσσωρευτές να μπορούν να ανταπεξέλθουν σε αυτές τις συνθήκες, ενώ επίσης θα πρέπει να ληφθούν υπόψη η αναφλεξιμότητα και η τοξικότητά τους.

Οι πρωτογενείς συσσωρευτές λιθίου με τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά τους χρησιμοποιούνται σε αυξανόμενες ποσότητες σε πολλές και ποικίλες εφαρμογές. Παρ' όλα αυτά, δεν έφθασαν το μερίδιο της ζήτησης που αναμενόταν να έχουν στην καταναλωτική αγορά, εξαιτίας του υψηλού αρχικού τους κόστους, των ανησυχιών για την ασφάλειά τους, των τεχνολογικών εξελίξεων των αντίπαλων συστημάτων συσσωρευτών και της πολύ καλής σχέσης κόστους-απόδοσης των αλκαλικών συσσωρευτών μαγγανίου.

2.1.8 Συσσωρευτές με στερεό ηλεκτρολύτη (solid-electrolyte)

Στις πιο συνηθισμένες μπαταρίες, ο ηλεκτρολύτης είναι κάποιο υγρό μέσο. Ωστόσο, η διαθεσιμότητα στερεών μέσων, ικανών να μετατραπούν σε ηλεκτρικά μονωμένα στοιχεία με αρκετά χαμηλή συνολική ιονική αντίσταση, έχει οδηγήσει στην κατασκευή συσσωρευτών με στερεούς ηλεκτρολύτες. Λίγοι από τους συγκεκριμένους συσσωρευτές έχουν εμπορευματοποιηθεί. Σε συνηθισμένες ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες (περίπου 25°C), είναι σημαντικές πηγές τροφοδότησης για βηματοδότες, για να διατηρούν τη δυναμική μνήμη στους υπολογιστές (μνήμη RAM) και γενικά για χαμηλής ισχύος εφαρμογές που απαιτούν μεγάλης διάρκειας ζωής συσσωρευτές.

Οι εμπορικά διαθέσιμοι συσσωρευτές με στερεό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούν λίθιο για το ηλεκτρόδιο της ανόδου και παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα συγκριτικά με τους συνηθισμένους συσσωρευτές υγρού ηλεκτρολύτη. Γενικά, έχουν υψηλή θερμική σταθερότητα, χαμηλά ποσοστά αυτεκφόρτισης (διάρκεια αποθήκευσης 5 με 10 έτη ή ακόμα μεγαλύτερη), την ικανότητα να λειτουργούν σε ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών συνθηκών (θερμοκρασίας, πίεσης και επιτάχυνσης) και υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Από την άλλη, τα μειονεκτήματα που σχετίζονται με τον συγκεκριμένο τύπο συσσωρευτών αφορούν στη σχετικά χαμηλή ισχύ εξαιτίας της μεγάλης αντίστασης των περισσότερων στερεών ηλεκτρολυτών σε συνήθειες περιβαλλοντικές θερμοκρασίες, την πιθανή μηχανική πίεση λόγω αλλαγών του όγκου που σχετίζονται με αντιδράσεις του ηλεκτροδίου κατά τη διαδικασία της αποφόρτισης και τη μειωμένη αποτελεσματικότητα σε μεγάλες αποφορτίσεις.

2.1.9 Σύγκριση χαρακτηριστικών λειτουργίας πρωτογενών συσσωρευτών

Συμπερασματικά, τα τυπικά χαρακτηριστικά και οι εφαρμογές των διαφόρων τύπων πρωτογενών συσσωρευτών συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

| Τύπος συσσωρευτή | Χαρακτηριστικά | Εφαρμογές |
|---------------------------------|--|---|
| ψευδαργύρου-άνθρακα (Leclanché) | κοινοί, χαμηλού κόστους, διαθέσιμοι σε πολλά μεγέθη | φακοί, ραδιοφωνάκια, παιχνίδια, μικροαντικείμενα |
| μαγνησίου | υψηλή χωρητικότητα, μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης | στρατιωτικοί ασύρματοι, πομποί εκτάκτου ανάγκης αεροσκαφών |
| αλκαλικοί μαγγανίου | οι πιο δημοφιλείς για γενική χρήση, μέτριο κόστος, καλή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες | ο πιο κοινός πρωτογενής τύπος: χρησιμοποιούνται σε ποικιλία φορητών συσκευών που λειτουργούν με μπαταρίες |
| υδραργύρου | υψηλότερη χωρητικότητα κατ' όγκο μεταξύ των πρωτογενών, επίπεδη εκφόρτιση, καλή διάρκεια αποθήκευσης | ακουστικά βοηθήματα, ιατρικές συσκευές (βηματοδότες), ανιχνευτές, στρατιωτικός εξοπλισμός, περιορισμένη χρήση λόγω περιβαλλοντική ρύπανση |

| | | |
|--------------------------------|---|---|
| καδμίου-υδραργύρου | μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης, καλή απόδοση σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα | περιορισμένη χρήση, ειδικές εφαρμογές που απαιτούν μεγάλης διάρκειας λειτουργία σε ακραίες θερμοκρασίες |
| οξειδίου αργύρου | υψηλότερη χωρητικότητα κατά βάρος μεταξύ των πρωτογενών, επίπεδη εκφόρτιση, καλή διάρκεια αποθήκευσης, δαπανηροί | ακουστικά βοηθήματα, φωτογραφικές μηχανές, ηλεκτρονικά ρολόγια, πύραυλοι, υποθαλάσσιες εφαρμογές και εφαρμογές σε διαστημόπλοια (μεγάλα μεγέθη συσσωρευτών) |
| ψευδαργύρου-αέρα | υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, εξαρτώνται από περιβαλλοντικές συνθήκες, χαμηλό κόστος | ειδικές εφαρμογές, βομβητές, ακουστικά βοηθήματα, ιατρικές συσκευές, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές |
| λιθίου | υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης, καλή απόδοση σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών | διάφορες εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα: μετρητές (ενέργειας, νερού, αερίου) έως στρατιωτικές εφαρμογές |
| λιθίου με στερεό υλικό καθόδου | υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης, ανταγωνιστικού κόστους, καλή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες | αντικαθιστούν συμβατικούς συσσωρευτές σχήματος κουμπιού και κυλινδρικού σχήματος |
| λιθίου με στερεό ηλεκτρολύτη | πολύ μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης, χαμηλής ισχύος | ηλεκτρονικές ιατρικές συσκευές, κυκλώματα μνήμης, δίοδοι |

Πίνακας 2.3: Κύρια χαρακτηριστικά και εφαρμογές των πρωτογενών συσσωρευτών [1]

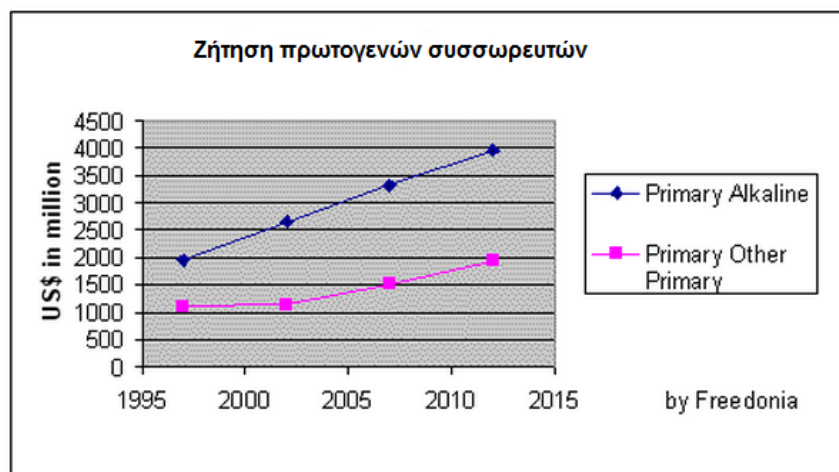
Από μία ποιοτική σύγκριση των διαφόρων τύπων των πρωτογενών συσσωρευτών, της οποίας τα αποτελέσματα απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα, συμπεραίνει κανείς την υπεροχή των μπαταριών λιθίου. Ωστόσο, να τονιστεί ότι τα αποτελέσματα είναι αναγκαστικά κατά προσέγγιση καθώς στηρίζονται σε μελέτες κάτω από ιδανικές συνθήκες εκφόρτισης και αναφέρονται σε συσσωρευτές με ένα μόνο ηλεκτροχημικό στοιχείο και όχι σε συστοιχίες ηλεκτροχημικών στοιχείων από τις οποίες αποτελούνται συνήθως οι συσσωρευτές στην πράξη. Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας κάθε συσσωρευτή εξαρτώνται από τη βασική τους μονάδα, δηλαδή τα ηλεκτροχημικά στοιχεία, τη σχεδιάσή τους και όλες τις ειδικές συνθήκες χρήσης και εκφόρτισης.

Στον πίνακα που ακολουθεί η κλίμακα αρίθμησης είναι από το 1 έως το 8 με σειρά από το καλύτερο προς το χειρότερο (1 = το καλύτερο, 8 = το χειρότερο). Με τον όρο «τάση» εννοείται η τάση που παρέχει ο συσσωρευτής. Η «ειδική ενέργεια» είναι η ποσότητα της αποθηκευμένης ενέργειας κατ' όγκο, η επίπεδη καμπύλη εκφόρτισης δείχνει πόσο σταθερή είναι η τάση και η αντίσταση του συσσωρευτή κατά τη διάρκεια της εκφόρτισής του και η πυκνότητα ισχύος είναι η ροή της ισχύος ανά μονάδα βάρους ή μάζας.

| Τύπος | Τάση | Ειδική Ενέργεια | Ποκνότητα Ισχύος | Επίπεδη καμπύλη εκφόρτισης | Απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες | Απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες | Διάρκεια Αποθήκευσης | Κόστος |
|----------------------------|------|-----------------|------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|--------|
| ψευδαργύρου-άνθρακα | 5 | 4 | 4 | 4 | 5 | 6 | 8 | 1 |
| αλκαλικοί μαγγανίου | 5 | 3 | 2 | 3 | 4 | 4 | 7 | 2 |
| μαγνησίου | 3 | 3 | 2 | 2 | 4 | 3 | 4 | 3 |
| υδραργύρου | 5 | 3 | 2 | 2 | 5 | 3 | 5 | 5 |
| καδμίου-υδραργύρου | 6 | 5 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 6 |
| οξειδίου αργύρου | 4 | 3 | 2 | 2 | 4 | 3 | 6 | 6 |
| ψευδαργύρου-αέρα | 5 | 2 | 3 | 2 | 5 | 5 | - | 3 |
| λιθίου | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 6 |
| λιθίου στερεής καθόδου | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 4 |
| λιθίου στερεού ηλεκτρολύτη | 2 | 1 | 5 | 2 | 6 | 1 | 1 | 7 |

Πίνακας 2.4: Σύγκριση πρωτογενών συσσωρευτών [1]

Όσον αφορά στη ζήτηση των πρωτογενών συσσωρευτών, εκτιμάται ότι οι αλκαλικοί συσσωρευτές μαγγανίου θα συνεχίζουν να κυριαρχούν στην αγορά πρωτογενών συσσωρευτών, ενώ άλλοι δημοφιλείς τύποι θα είναι οι συσσωρευτές λιθίου και οι ψευδαργύρου-αέρα. Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται αυτή ακριβώς η ζήτηση [2].



Εικόνα 2.4: Διάγραμμα ζήτησης πρωτογενών συσσωρευτών [17]

2.1.10 Εφεδρικοί συσσωρευτές (reserve batteries)

Μια υποκατηγορία των πρωτογενών συσσωρευτών είναι οι εφεδρικοί συσσωρευτές. Οι συσσωρευτές κάποιες φορές σχεδιάζονται ως εφεδρικοί προκειμένου να είναι ανθεκτικοί ενάντια στη χημική αλλοίωση που λαμβάνει χώρα κατά την αποθήκευσή τους και για να περιοριστεί η αυτοεκφόρτισή τους πριν τη χρησιμοποίησή τους. Οι εφεδρικοί συσσωρευτές στηρίζονται στην τεχνολογία σύμφωνα με την οποία κάποιο από τα βασικά υλικά του ηλεκτροχημικού στοιχείου ενός συσσωρευτή διαχωρίζεται από το υπόλοιπο μέρος του στοιχείου πριν την ενεργοποίησή του. Σε αυτή την αδρανή κατάσταση, οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ των υλικών του ηλεκτροχημικού στοιχείου (αυτοεκφόρτιση) σταματούν και έτσι ο συσσωρευτής μπορεί να αποθηκευτεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. Συνήθως, το συστατικό που απομονώνεται είναι ο ηλεκτρολύτης, αν και υπάρχουν άλλα συστήματα συσσωρευτών, όπως οι συσσωρευτές που ενεργοποιούνται με νερό, στους οποίους το διάλυμα του ηλεκτρολύτη περιέχεται κανονικά στο ηλεκτροχημικό στοιχείο και προστίθεται μόνο νερό, αλλά και οι θερμικές μπαταρίες, που είναι απενεργοποιημένες έως ότου θερμανθούν και λιώσει ο στερεός ηλεκτρολύτης, ο οποίος τότε γίνεται αγώγιμος και η μπαταρία είναι έτοιμη για χρήση.

Οι εφεδρικοί συσσωρευτές κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον τύπο του μέσου ή το μηχανισμό που συμμετέχει στην ενεργοποίησή τους.

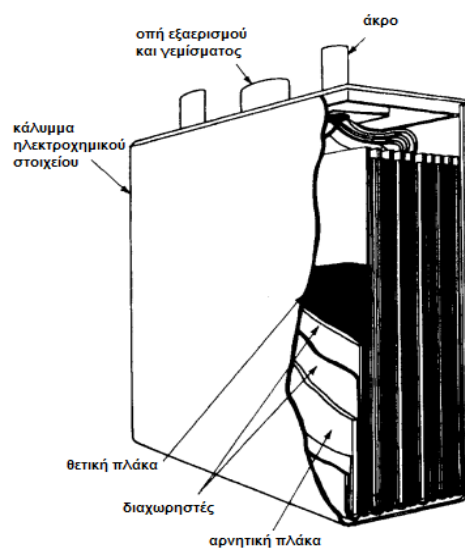
1. *Συσσωρευτές που ενεργοποιούνται με νερό.* Η ενεργοποίηση γίνεται με θαλασσινό ή φρέσκο νερό.
2. *Συσσωρευτές που ενεργοποιούνται με ηλεκτρολύτη.* Η ενεργοποίηση γίνεται με την προσθήκη του ηλεκτρολύτη ή του ηλεκτρολυτικού διαλύτη. Το διάλυμα που χρησιμοποιείται ως διαλύτης περιέχεται ήδη στο ηλεκτροχημικό στοιχείο είτε σχηματίζεται σε αυτό αργότερα.
3. *Συσσωρευτές που ενεργοποιούνται με αέριο.* Η ενεργοποίηση γίνεται με την εισροή αερίου. Το αέριο μπορεί να είναι είτε το ενεργό υλικό της καθόδου είτε μέρος του ηλεκτρολύτη.
4. *Συσσωρευτές που ενεργοποιούνται με θερμότητα.* Ο στερεός αλατούχος ηλεκτρολύτης θερμαίνεται έως το σημείο τήξης και γίνεται ιονικά αγώγιμο με αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του στοιχείου. Οι συσσωρευτές αυτοί ονομάζονται θερμικοί.

Η ενεργοποίηση ενός εφεδρικού συσσωρευτή μπορεί να γίνει απλά με την προσθήκη του υλικού που λείπει, όπως για παράδειγμα, χειροκίνητα να προστεθεί ηλεκτρολύτης μέσα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο ή να τοποθετηθεί ο συσσωρευτής στο ηλεκτρολυτικό μέσο όπως συμβαίνει στην περίπτωση των συσσωρευτών που ενεργοποιούνται με θαλασσινό νερό. Σε πιο πολύπλοκες εφαρμογές, η αποθήκευση του ηλεκτρολύτη και ο μηχανισμός της ενεργοποίησης του συσσωρευτή αποτελούν μέρος της δομής του. Ο ηλεκτρολύτης σε αυτές τις περιπτώσεις εισέρχεται αυτόματα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο μετά από απομακρυσμένη ενεργοποίηση του συγκεκριμένου μηχανισμού. Η σκανδάλη ενεργοποίησης μπορεί να είναι κάποια μηχανική ή ηλεκτρική ώση, η κρούση και η περιστροφή που προκαλούνται με την πυροδότηση ενός βλήματος κ.λπ. Η ενεργοποίηση μπορεί να γίνει σε πολύ μικρό

χρονικό διάστημα αν απαιτείται κάτι τέτοιο, συνήθως σε λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο. Ωστόσο, σε αυτές τις εφαρμογές, εξαιτίας του βάρους και του όγκου του μηχανισμού ενεργοποίησης, υπάρχει ουσιαστική μείωση της ειδικής ενέργειας και της ενεργειακής πυκνότητας της μπαταρίας.

Οι εφεδρικές μπαταρίες χρησιμοποιούνται κυρίως για να τροφοδοτήσουν με υψηλή ισχύ, για σχετικά περιορισμένες χρονικές περιόδους, ειδικές εφαρμογές όπως είναι οι ραδιοβολίδες, οι βόμβες, οι πύραυλοι, οι τορπίλες και άλλα στρατιωτικά συστήματα. Επίσης, η συγκεκριμένη τεχνολογία εφαρμόζεται σε μπαταρίες που απαιτείται να αποθηκευτούν για πολύ μεγάλα διαστήματα ή κάτω από αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Ένα παράδειγμα εφεδρικού πρωτογενή συσσωρευτή είναι ο συσσωρευτής ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου με χειροκίνητη ενεργοποίηση, δηλαδή προσθήκη ηλεκτρολύτη, του οποίου η διατομή φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.5: Διατομή εφεδρικής μπαταρίας ψευδαργύρου-αργύρου [1]

2.2 Δευτερογενείς συσσωρευτές

Οι συγκεκριμένοι συσσωρευτές μπορούν να επαναφορτιστούν ηλεκτρικά μετά την εκφόρτισή τους και στη συνέχεια να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, παρέχοντάς τους ρεύμα αντίθετης φοράς από εκείνης του ρεύματος εκφόρτισης. Χαρακτηρίζονται από υψηλή πυκνότητα ισχύος, καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλό ρυθμό εκφόρτισης. Η ενεργειακή τους πυκνότητα είναι γενικά χαμηλότερη από ότι στους περισσότερους πρωτογενείς συσσωρευτές, όπως και η διατήρηση της κατάστασης φόρτισης, κάτι που εξισορροπείται βέβαια από την δυνατότητά τους να επαναφορτίζονται.

2.2.1 Συσσωρευτές μολύβδου-οξέος (*lead-acid*)

Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος αποτελούν ένα επιτυχημένο καταναλωτικό προϊόν εδώ και τουλάχιστον έναν αιώνα. Η παραγωγή τους και η χρήση τους συνεχίζουν να αυξάνονται, ενώ οι πωλήσεις τους αντιπροσωπεύουν περίπου το 40% με 45% της αξίας των πωλήσεων όλων των συσσωρευτών παγκοσμίως. Η ευρεία χρήση των συγκεκριμένων μπαταριών σε πολλούς σχεδιασμούς, μεγέθη και επίπεδα τάσης οφείλεται στην χαμηλή τιμή και στην ευκολία της κατασκευής τους σε τοπικό γεωγραφικό επίπεδο. Είναι σχεδόν πάντα η πιο οικονομική επιλογή μπαταρίας για οποιαδήποτε εφαρμογή και παρέχει ταυτόχρονα καλή απόδοση και διάρκεια ζωής.

Σχεδόν το 60% του βάρους των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος είναι μόλυβδος ή συστατικά του, και αποτελούν τη βασικότερη χρήση του μολύβδου παγκοσμίως. Στις αρχές του 2000, η συνολική ζήτηση μολύβδου για όλους τους τύπους των μπαταριών μολύβδου-οξέος αποτελούσε το 88% της συνολικής κατανάλωσης μολύβδου στις ΗΠΑ. Ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται, καθορίζονται ο σχεδιασμός, το μέγεθος, οι ποσότητες και οι τύποι των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν κατά την κατασκευή τους [8].

Η χημική σύσταση των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος είναι διοξειδίο μολύβδου ως το ενεργό υλικό του θετικού ηλεκτροδίου και μεταλλικός μόλυβδος σε μία μεγάλης επιφάνειας πορώδη δομή για το ενεργό υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου. Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα θεικού οξέος. Καθώς ο συσσωρευτής εκφορτίζεται και τα δύο ηλεκτρόδια μετατρέπονται σε θεικό μόλυβδο. Η διαδικασία αντιστρέφεται κατά τη διάρκεια της φόρτισης.

Τα ηλεκτρόδια των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος είναι σε μορφή πλακών. Κάθε πλάκα είναι σε πλέγμα για να συγκρατούνται μηχανικά τα ενεργά υλικά αλλά και να άγεται ο ηλεκτρισμός μεταξύ των ενεργών υλικών και των πόλων του συσσωρευτή. Η μηχανική στήριξη θα μπορούσε να γίνει μέσω μη μεταλλικών υλικών, όπως πολυμερή, κεραμικά, καουτσούκ κ.λπ., εσωτερικά των πλακών, όμως τα υλικά αυτά δεν άγουν τον ηλεκτρισμό. Το πιο συνηθισμένο υλικό για το πλέγμα των πλακών είναι τα κράματα μολύβδου. Ο καθαρός μόλυβδος είναι γενικά πολύ μαλακός για να χρησιμοποιηθεί ως κύριο υλικό του πλέγματος, και έτσι, γίνεται πιο σκληρός με την προσθήκη συνηθέστερα αντιμονίου. Η ποσότητα του αντιμονίου κυμαίνεται μεταξύ 5% και 12% του βάρους, ανάλογα τη διαθεσιμότητα και το κόστος

του αντιμονίου, και με τάση για περαιτέρω μείωσή του, στο 1.5% με 2%, με σκοπό τη ελαχιστοποίηση της συντήρησης της μπαταρίας (προσθήκη νερού). Καθώς μειώνεται το ποσοστό του αντιμονίου στο πλέγμα, για να αποφευχθεί η ευθραυστότητά του, προστίθενται άλλα υλικά όπως θείο, χαλκός, αρσενικό, σελήνιο, τελλούριο αλλά και συνδυασμοί τους. Μία δεύτερη κατηγορία πλέγματος είναι τα κράματα μολύβδου με ασβέστιο ή άλλα αλκαλικά στοιχεία. Αυτά τα κράματα αρχικά χρησιμοποιήθηκαν σε εφαρμογές στις τηλεπικοινωνίες.

Το απλούστερο ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο, ένα θετικό ηλεκτρόδιο και ένα διαχωριστή ανάμεσά τους. Συνήθως, τα πιο πρακτικά ηλεκτροχημικά στοιχεία μολύβδου-οξέος αποτελούνται από 3 έως 30 πλάκες (ηλεκτρόδια) και τους διαχωριστές ανάμεσα. Ο διαχωριστής χρησιμοποιείται για να απομονώσει ηλεκτρικά κάθε πλάκα από το αντίθετο πιο κοντινό ηλεκτρόδιο. Ταυτόχρονα, πρέπει να είναι αρκετά πορώδης για να επιτρέπει τη μεταφορά οξέος μέσα και έξω από τις πλάκες.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|---|--|
| διαθέσιμοι σε πολλές ποσότητες και μεγέθη (λιγότερο από 1 έως περισσότερα από 10.000 αμπερώρια) | σχετικά λίγοι κύκλοι ζωής (50-300 κύκλοι) |
| ικανότητα λειτουργίας σε υψηλά ρεύματα, κατάλληλη για εκκίνηση μηχανών | περιορισμένη ενεργειακή πυκνότητα |
| αρκετά καλή απόδοση σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες | μεγάλη αποθήκευση ενώ είναι εκφορτισμένοι, μπορεί να οδηγήσει σε μόνιμη πόλωση των ηλεκτροδίων |
| ηλεκτρικώς αποτελεσματικοί/ικανότητα ανάκαμψης της αποδοτικότητάς τους πάνω από 70% | δύσκολη κατασκευή πολύ μικρών μεγεθών |
| υψηλή τάση του ηλεκτροχημικού στοιχείου, μεγαλύτερη από 2V | η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να αποτελέσει κίνδυνο ανάφλεξης |
| εύκολη ένδειξη της κατάστασης φόρτισης | θερμική διαφυγή σε ελλειπής κατασκευές |
| καλή διατήρηση της φόρτισης σε διακοπτόμενη λειτουργία | |
| χαμηλό κόστος | |
| εύκολη ανακύκλωση των ηλεκτροχημικών στοιχείων | |
| διατίθενται για συντήρηση | |

Πίνακας 2.5: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συσσωρευτών μολύβδου-οξέος [1]

Το ποσοστό της αυτοεκφόρτισης του συσσωρευτή μολύβδου-οξέος, δηλαδή της απώλειας χωρητικότητας (φόρτισης) όταν δεν υπάρχει εξωτερικό φορτίο, είναι αρκετά μεγάλο αλλά μπορεί να μειωθεί αισθητά συμπεριλαμβάνοντας κατά τη σχεδίαση των συσσωρευτών συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Ο μολύβδος και το διοξείδιο του μολύβδου είναι θερμοδυναμικά ασταθή σε διαλύματα θειικού οξέος και σε κατάσταση ανοιχτοκύκλωσης αντιδρούν με τον ηλεκτρολύτη. Το οξυγόνο

αναμειγνύεται στο θετικό ηλεκτρόδιο ενώ το υδρογόνο στο αρνητικό. Η αυτοεκφόρτιση του αρνητικού ηλεκτροδίου είναι γενικά ταχύτερη από του θετικού, στο οποίο είναι μικρότερη από 10% ανά ημέρα στους 25°C. Η αυτοεκφόρτιση των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος εξαρτάται από τη θερμοκρασία και μπορεί να περιοριστεί αν η αποθήκευση των συσσωρευτών γίνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 5 και 15°C.

Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που σχετίζονται με την αποθήκευση ενέργειας, την παροχή ενέργειας σε έκτακτη ανάγκη και με τα ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα. Επίσης, χρησιμοποιούνται σε συμβατικά οχήματα όπου παρέχουν την ενέργεια για να ξεκινήσουν τα ηλεκτρονικά τμήματα του οχήματος, να ανάψουν οι ηλεκτρικές λυχνίες και να τροφοδοτηθεί η μίζα του αυτοκινήτου. Στην τελευταία περίπτωση, καλούνται μπαταρίες SLI από τις αγγλικές λέξεις: Starting, Lighting, Ignition (εκκίνηση, φωτισμός, ανάφλεξη) και είναι η βασικότερη εφαρμογή των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος σήμερα. Τα περισσότερα οχήματα χρησιμοποιούν μπαταρίες 12V με χωρητικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 40 και 60 Αμπερώρια. Τέτοιου τύπου μπαταρίες ζυγίζουν περίπου 14,5kg και είναι ικανές να παρέχουν τα 450 με 800Α που απαιτούνται για να εκκινήσει η μηχανή ενός αυτοκινήτου. Υπάρχει άμεση αντιστοιχία μεταξύ των οχημάτων που καταγράφονται και τον αριθμό των μπαταριών SLI που πωλούνται ετησίως.

Εκτός από τις SLI μπαταρίες, οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος διακρίνονται σε μικρές κλειστού τύπου (σφραγισμένες) μπαταρίες και σε βιομηχανικού τύπου. Οι εφαρμογές αυτών των δύο τύπων φαίνονται στον πίνακα παρακάτω.

| Αυτοκινούμενες και Κλειστού Τύπου | | Βιομηχανικού Τύπου | | |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------|
| Κίνησης | Ειδικές | Σταθερές | Κίνησης | Ειδικές |
| αυτοκινητάκια του γκολφ | φωτισμός έκτακτης ανάγκης | πίνακες χειρισμού | βιομηχανικά φορτηγά | υποβρύχια |
| ανυψωτής (κλαρκ) | συναγερμοί | φωτισμός έκτακτης ανάγκης | τρενάκια ορυχείων | σημαντήρες ωκεανών |
| συμβατικά οχήματα | φωτοβολταϊκά | τηλεπικοινωνίες | μεγάλα ηλεκτρικά οχήματα | |
| | εργαλεία χειρός | φωτοβολταϊκά | | |
| | ηλεκτρονικές συσκευές | αδιάλειπτη παροχή ρεύματος (ups) | | |
| | | φωτισμός σιδηροδρόμων | | |

Πίνακας 2.6: Εφαρμογές συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (εκτός από τις SLI) [1]

2.2.2 Συσσωρευτές μολύβδου-οξέος ρυθμιζόμενοι με βαλβίδα (VRLA)

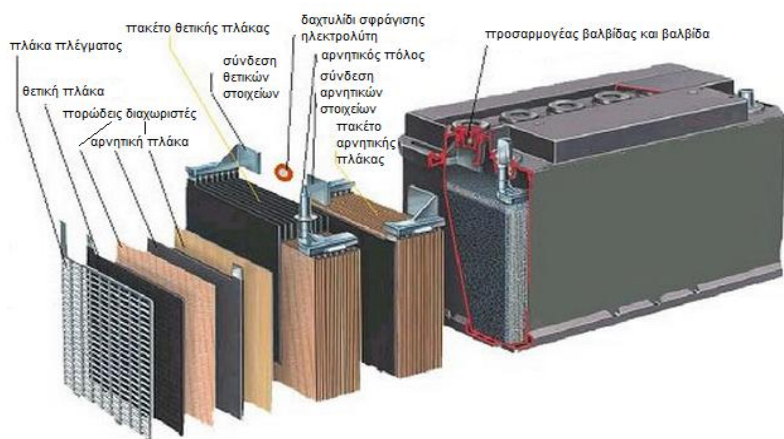
Οι συσσωρευτές μολύβδου-οξέος που είναι σχεδιασμένοι για διάφορες μικρές φορητές εφαρμογές και για μερικές μεγαλύτερες σταθερές εφαρμογές αναφέρονται συχνά ως κλειστού τύπου ή ως συσσωρευτές που δεν απαιτούν συντήρηση. Ο χαρακτηρισμός αυτός αναφέρεται κυρίως στην μη αναγκαιότητα ή δυνατότητα αντικατάστασης του ηλεκτρολύτη και όχι στην ερμητικά κλειστή κατασκευή τους. Αντίθετα, η κατασκευή τους περιλαμβάνει μία βαλβίδα απελευθέρωσης της πίεσης που περιορίζει την εισροή ή την εκροή αερίου στο ηλεκτροχημικό στοιχείο. Οι βαλβίδες απελευθερώνουν τα εσωτερικά αέρια, καθώς τα περισσότερα ηλεκτροχημικά στοιχεία μολύβδου-οξέος είναι διαπερατά στο αέριο υδρογόνο. Αυτοί οι συσσωρευτές είναι γνωστοί ως συσσωρευτές μολύβδου-οξέος ρυθμιζόμενοι με βαλβίδα (Valve Regulated Lead-Acid batteries, VRLA). Διαφέρουν από τους συμβατικούς συσσωρευτές μολύβδου-οξέος καθώς περιέχουν μόνο μία συγκεκριμένη ποσότητα ηλεκτρολύτη απορροφημένη από έναν διαχωριστή ή «ακινητοποιημένη» μέσα σε ένα gel.

Ο ηλεκτρολύτης επομένως έχει κυρίως δύο μορφές:

1. *Απορροφημένος ηλεκτρολύτης.* Ένα πολύ πορώδες και απορροφητικό στρώμα γυαλιού, μερικώς «γεμάτο» με ηλεκτρολύτη λειτουργεί ως διαχωριστής και ως «δεξαμενή» ηλεκτρολύτη.
2. *Ηλεκτρολύτης τύπου gel.* Σκόνη πυριτίου προστίθεται στον ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να παίρνει την παχύρευστη μορφή του ζελέ (gel). Σε συνεχείς φορτίσεις, υπάρχει απώλεια νερού με αποτέλεσμα να στεγνώνει το gel έως ότου δημιουργηθεί ένα δίκτυο από σχισμές μεταξύ του θετικού και του αρνητικού ηλεκτροδίου. Οι ρωγμές που δημιουργούνται παρέχουν στο οξυγόνο τη «διαδρομή» που χρειάζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων κατά τη διαδικασία της επανασύνδεσης.

Οι συσσωρευτές VRLA συναντώνται σε δύο συνήθως κατασκευές. Η μία περιλαμβάνει σπειροειδής περιέλιξη των ηλεκτροδίων σε ένα κυλινδρικό σκεύος και η δεύτερη επίπεδες πλάκες ηλεκτροδίων σε πρισματικό δοχείο. Τα κυλινδρικά δοχεία μπορούν να διατηρήσουν υψηλή εσωτερική πίεση χωρίς να παραμορφωθούν και να απελευθερώσουν μεγαλύτερη πίεση σε σύγκριση με τα πρισματικά. Σε μερικές κατασκευές, ένα εξωτερικό μεταλλικό σκεύος μπορεί να προστεθεί για να αποτρέπει την παραμόρφωση των εσωτερικών δοχείων σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Οι VRLA μπαταρίες αν και διαφέρουν στο σχεδιασμό από τις συμβατικές μπαταρίες μολύβδου-οξέος, έχουν την ίδια χημική σύσταση με αυτές. Στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία της εξωτερικής και εσωτερικής δομής μιας τέτοιας μπαταρίας.



Εικόνα 2.6: Δομή VRLA συσσωρευτή [9]

Τα βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συγκεκριμένων συσσωρευτών παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|--|--|
| δεν απαιτούν συντήρηση | δεν πρέπει να αποθηκεύονται εκφορτισμένοι |
| μέτρια διάρκεια ζωής σε συνεχή λειτουργία | σχετικά χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα |
| ικανότητα λειτουργίας σε υψηλά ρεύματα | χαμηλότεροι κύκλοι ζωής συγκριτικά με τους κλειστού τύπου νικελίου-καδμίου |
| υψηλή απόδοση φόρτισης | θερμική διαφυγή σε περίπτωση λανθασμένης φόρτισης ή διαχείρισης της θερμότητας |
| δεν εμφανίζουν φαινόμενα «μνήμης» όπως οι νικελίου-καδμίου | πιο ευαίσθητοι σε υψηλές θερμοκρασίες από τους συμβατικούς μολύβδου-οξέος |
| η κατάσταση φόρτισης μπορεί να καθοριστεί μετρώντας την τάση | |
| σχετικά χαμηλό κόστος | |
| διαθέσιμοι σε μεγέθη μικρά από ένα μόνο στοιχείο (2V) έως μεγάλα (12V) | |

Πίνακας 2.7: Κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των VRLA συσσωρευτών

Η κύρια χρήση των συσσωρευτών VRLA είναι στην εφεδρική τροφοδότηση. Χρησιμοποιούνται τόσο σε χαμηλής ισχύος (λιγότερη από 5KVA) εφαρμογές, όπως για παράδειγμα, σε φωτισμό έκτακτης ανάγκης και σε UPSs (αδιάλειπτη παροχή ρεύματος) για υπολογιστές προσωπικής χρήσης, όσο και σε μεγάλης ισχύος UPSs για τηλεπικοινωνιακές εγκαταστάσεις. Η αδιάλειπτη τροφοδότηση είναι ιδιαίτερα σημαντική και σε άλλους τομείς, όπως είναι τα τραπεζικά συστήματα, τα χρηματιστήρια, τα νοσοκομεία, τα κέντρα ελέγχου εναέριας κυκλοφορίας κ.λπ. όπου διακοπές στην τροφοδότηση μπορεί να προκαλέσουν την απώλεια σημαντικών δεδομένων και να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία και την ασφάλεια. Τα χαμηλής ισχύος UPSs χρησιμοποιούνται εκεί όπου η απώλεια τροφοδότησης δεν επηρεάζει τη λειτουργία κάποιας συσκευής, αρκεί μόνο να υπάρχει το απαραίτητο χρονικό διάστημα για να κλείσει με ασφάλεια. Στις εφαρμογές μεγάλης ισχύος, τα UPSs

χρειάζονται συνήθως για να παρέχουν την απαιτούμενη ενέργεια έως ότου κάποια γεννήτρια τεθεί σε λειτουργία.

Η διάρκεια ζωής μιας μπαταρίας VRLA που χρησιμοποιείται σε ένα UPSs εξαρτάται όχι μόνο από τον σχεδιασμό της και την ποιότητα της κατασκευής της, αλλά κυρίως από τη χρήση της. Τα περισσότερα χαρακτηριστικά λειτουργίας που αναφέρονται από τους κατασκευαστές αφορούν σε θερμοκρασία λειτουργίας στους 25°C. Οποιαδήποτε ουσιαστική απόκλιση από αυτή τη θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλή απόδοση της μπαταρίας. Οι VRLA συσσωρευτές που λειτουργούν πολύ καλά σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί να παρουσιάσουν κακή απόδοση ή ακόμα και να εκραγούν σε ένα εξωτερικό χώρο κάποιας τηλεπικοινωνιακής εγκατάστασης όπου η θερμοκρασία παρουσιάζει διακυμάνσεις.

2.2.3 Συσσωρευτές με ηλεκτρόδια σιδήρου

Ηλεκτρόδια σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν πρώτη φορά για την άνοδο επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών στους δευτερογενείς συσσωρευτές νικελίου-σιδήρου στις αρχές του 1900. Ακόμη και σήμερα, οι συσσωρευτές αυτοί παράγονται κατά τρόπο παρόμοιο του αρχικού τους σχεδιασμού. Ωστόσο, έχουν φυσικά βρεθεί και νέες δομές, οι οποίες έχουν βελτιώσει την απόδοση και έχουν μειώσει το κατασκευαστικό κόστος. Οι πιο διαδεδομένοι δευτερογενείς συσσωρευτές που χρησιμοποιούν σήμερα ηλεκτρόδια σιδήρου είναι οι συσσωρευτές νικελίου-σιδήρου. Οι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές σιδήρου-αργύρου δοκιμάζονται για χρήσεις σε ειδικές ηλεκτρονικές εφαρμογές, ενώ οι σιδήρου-αέρα είναι πολλά υποσχόμενοι για χρήση σε συστήματα κινητικής ενέργειας.

Οι συσσωρευτές με ηλεκτρόδια σιδήρου εφαρμόζονται καλύτερα όπου απαιτείται μεγάλη διάρκεια ζωής (πολλοί κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης) σε επαναλαμβανόμενες μεγάλες εκφορτίσεις, όπως για παράδειγμα σε εφαρμογές κίνησης και ως εφεδρική πηγή ενέργειας με 10-20 χρόνια ζωής. Το κόστος των συσσωρευτών νικελίου-σιδήρου κυμαίνεται ανάμεσα στο κόστος των πιο οικονομικών συσσωρευτών μολύβδου-οξέος και των ακριβότερων συσσωρευτών νικελίου-καδμίου για τις περισσότερες εφαρμογές, εκτός από τις εφαρμογές τους σε ηλεκτρικά οχήματα και σε φορητό βιομηχανικό εξοπλισμό, όπου όμως η χρήση τους είναι περιορισμένη. Στον πίνακα 2.8 που ακολουθεί, φαίνονται τα τρία κυριότερα συστήματα δευτερογενών συσσωρευτών με τις χρήσεις τους, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.

| Συσσωρευτής | Εφαρμογές | Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|--|-----------------------------|--|---|
| νικελίου-σιδήρου (σωληνοειδής διάταξη) | οχήματα χειρισμού υλών | φυσικά σχεδόν άφθαρτοι | υψηλή αυτοεκφόρτιση |
| | οχήματα και λάμπες ορυχείων | μεγάλη διάρκεια ζωής | παραγωγή υδρογόνου κατά τη φόρτιση/εκφόρτιση |
| | σιδηροδρομικά βαγόνια | δεν καταστρέφονται αν παραμείνουν σε κατάσταση εκφόρτισης | χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα συγκριτικά με ανταγωνιστικούς συσσωρευτές |
| | σήμανση σιδηροδρόμων | δεν επηρεάζονται εύκολα από κακή χρήση: υπερφόρτιση, υπερεκφόρτιση, βραχυκύκλωση | χαμηλή πυκνότητα ισχύος |
| | φωτισμός έκτακτης ανάγκης | | κακή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες |
| | | | καταστρέφονται σε υψηλές θερμοκρασίες |
| | | | υψηλότερο κόστος από τους μολύβδου-οξέος |
| σιδήρου-αέρα | κινητική ενέργεια | καλή ενεργειακή πυκνότητα | χαμηλή απόδοση |
| | | χρησιμοποιούν διαθέσιμα υλικά | παραγωγή υδρογόνου κατά τη φόρτιση |
| | | χαμηλή αυτοεκφόρτιση | κακή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες |
| | | | χαμηλή τάση |
| σιδήρου-αργύρου | ηλεκτρονική | υψηλή ενεργειακή πυκνότητα | υψηλό κόστος |
| | | μεγάλη διάρκεια ζωής | παραγωγή υδρογόνου κατά τη φόρτιση |

Πίνακας 2.8: Συστήματα δευτερογενών συσσωρευτών με ηλεκτρόδια σιδήρου [1]

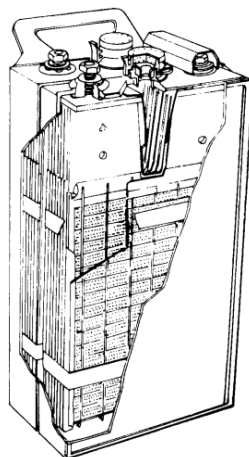
Πρόσφατα, ηλεκτρόδια σιδήρου δοκιμάζονται και για την κάθοδο διαφόρων τύπων συσσωρευτών. Στηριζόμενοι στο υψηλό χημικό σθένος του σιδήρου, αυτά τα ηλεκτρόδια καθόδου έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειραματικά ηλεκτροχημικά στοιχεία όπου η άνοδος αποτελείται από ψευδάργυρο ή υδρίδια μετάλλων για την κατασκευή πρωτογενών και δευτερογενών συσσωρευτών με πολύ καλά αποτελέσματα.

Συσσωρευτές νικελίου-σιδήρου (iron-nickel oxide)

Τα ενεργά υλικά των συσσωρευτών νικελίου-σιδήρου αποτελούνται από μεταλλικό σίδηρο για το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), οξείδιο νικελίου για το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και διάλυμα υδροξειδίου καλίου με υδροξείδιο λιθίου για τον ηλεκτρολύτη. Όλες οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων έχουν ως αποτέλεσμα την μεταφορά οξυγόνου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Ο ηλεκτρολύτης παραμένει ουσιαστικά αναλλοίωτος κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο καθορισμός της κατάστασης φόρτισης του συσσωρευτή από το ειδικό

βάρος του ηλεκτρολύτη, όπως συμβαίνει με τους επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές μολύβδου-οξέος.

Κατασκευάζονται σε σωληνοειδή διάταξη και σε μεγέθη που κυμαίνονται από 5 έως 1250 Ah. Η διαδικασία της κατασκευής τους έχει μείνει σχεδόν αμετάβλητη όλα τα χρόνια. Τελευταίως, οι δευτερογενείς συσσωρευτές νικελίου-σιδήρου γίνονται όλο και λιγότερο δημοφιλείς καθώς αντικαθιστώνται από τους συσσωρευτές μολύβδου-οξέος και νικελίου-καδμίου.



Εικόνα 2.7: Διατομή μιας τυπικής μπαταρίας νικελίου-σιδήρου [1]

Συσσωρευτές σιδήρου-αέρα (iron-air)

Οι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές σιδήρου-αέρα πλεονεκτούν έναντι των συμβατικών συσσωρευτών καθώς μόνο το ένα ενεργό υλικό τους, δηλαδή ο σίδηρος ως υλικό της ανόδου, πρέπει να περιέχεται εντός του συσσωρευτή. Ο μοναδικός σημαντικός παράγοντας ελάττωσης της διάρκειας ζωής του συγκεκριμένου συσσωρευτή είναι η σταθερότητα του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιεί αέρα (οξυγόνο), το οποίο χάνει την ικανότητά του να λειτουργεί αντίστροφα μετά από επαναλαμβανόμενες φορτίσεις και εκφορτίσεις. Υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ξεχωριστά ηλεκτρόδια οξυγόνου κατά τις διαδικασίες της φόρτισης και της εκφόρτισης, ωστόσο λαμβάνοντας υπόψη το βάρος και τον όγκο ενός συσσωρευτή χρησιμοποιούνται τα ίδια ηλεκτρόδια και στις δύο διαδικασίες, δηλαδή ηλεκτρόδια που συμμετέχουν τόσο στις αντιδράσεις οξειδωσης όσο και στις αντιδράσεις αναγωγής. Αυτά τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι σταθερά πάνω από το εύρος δυναμικού των δύο αντιδράσεων, γεγονός που θέτει περιορισμούς στη σταθερότητα του υλικού και στη σχεδίαση του ηλεκτροδίου.

Υπήρξε ανάπτυξη της τεχνολογίας των συσσωρευτών σιδήρου-αέρα, όμως περαιτέρω εξελίξεις διακόπηκαν για χάρη των συσσωρευτών ψευδαργύρου-αέρα. Παρ' όλα αυτά, οι δευτερογενείς συσσωρευτές σιδήρου-αέρα αποτελούν μια καλή πηγή κινητικής ενέργειας, ιδιαίτερα για τα ηλεκτρικά οχήματα.

Συσσωρευτές σιδήρου-αργύρου (iron-silver oxide)

Η χρήση των συσσωρευτών σιδήρου-αργύρου έχει περιοριστεί εξαιτίας του υψηλού τους κόστους. Επίσης, η θεωρητική τους ενεργειακή πυκνότητα είναι ανάλογη της ενεργειακής πυκνότητας των πιο δημοφιλών συσσωρευτών ψευδαργύρου-αργύρου, συμβάλλοντας έτσι στον περαιτέρω περιορισμό τους. Εντούτοις, οι συσσωρευτές σιδήρου-αργύρου έχουν καλή διάρκεια ζωής και αποτελούν μια αξιόπιστη λύση συσσωρευτών μεγάλης διάρκειας ζωής και ανθεκτικότητας σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ειδική ενέργεια.

2.2.4 Συσσωρευτές νικελίου-καδμίου (nickel-cadmium, NiCd)

Όλα τα συστήματα συσσωρευτών νικελίου-καδμίου έχουν την ίδια χημική σύσταση. Η θετική πλάκα ηλεκτροδίου αποτελείται από οξυ-υδροξείδιο νικελίου και η αρνητική πλάκα από κάδμιο. Ανάμεσά τους υπάρχει ένας διαχωριστής που είναι ένα λεπτό πορώδες μονωτικό φύλλο. Ο αλκαλικός ηλεκτρολύτης είναι υδροξείδιο του καλίου. Κατά την εκφόρτιση, το οξυ-υδροξείδιο του νικελίου μεταπίπτει σε υδροξείδιο του νικελίου με τη συμμετοχή νερού και το κάδμιο σε υδροξείδιο του καδμίου. Κατά τη φόρτιση συμβαίνει η αντίστροφη διαδικασία. Ο ηλεκτρολύτης δεν μεταβάλλεται κατά την εκφόρτιση ή τη φόρτιση με αποτέλεσμα να μην αποτελεί δείκτη της κατάστασης φόρτισης του συσσωρευτή, όπως συμβαίνει στις μπαταρίες μολύβδου-οξέος.

Οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου μπορούν να κατασκευαστούν με βαλβίδα εκτόνωσης της πίεσης που αναπτύσσεται στο εσωτερικό τους από αέρια, χωρίς όμως αυτό να είναι απαραίτητο στοιχείο της κατασκευής τους.

Στην περίπτωση όπου δεν χρησιμοποιηθεί βαλβίδα πίεσης, οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου είναι σφραγισμένοι και δεν απαιτούν καθόλου συντήρηση παρά μόνο επαναφόρτιση. Τα βασικά τους θετικά και αρνητικά στοιχεία αναφέρονται στον πίνακα που ακολουθεί.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|---|--|
| καθόλου συντήρηση | μείωση τάσης ή φαινόμενο μνήμης σε συγκεκριμένες εφαρμογές |
| μεγάλη διάρκεια ζωής | υψηλότερο κόστος συγκριτικά με τους μολύβδου-οξέος |
| καλή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες | χαμηλή διατήρηση φόρτισης |
| γρήγορη επαναφόρτιση | χαμηλή χωρητικότητα συγκριτικά με ανταγωνιστικά συστήματα συσσωρευτών |
| καλή διάρκεια αποθήκευσης σε οποιαδήποτε κατάσταση φόρτισης | προτιμούνται οι κλειστού τύπου μολύβδου-οξέος για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες |
| | περιβαλλοντικά προβλήματα με τη χρήση του καδμίου |

Πίνακας 2.9: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συσσωρευτών νικελίου-καδμίου κλειστού τύπου [1]

Πιο αναλυτικά, οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου κλειστού τύπου μπορούν να επαναφορτίζονται με υψηλό ρυθμό μέσα σε διάστημα μιας ώρας κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Μερικοί έχουν την ικανότητα να επαναφορτιστούν μέσα σε 3 με 5 ώρες χωρίς ειδικές συνθήκες, ενώ όλοι φορτίζονται πλήρως σε 14 ώρες. Είναι ιδιαίτερα αξιοσημείωτοι για την λειτουργία τους σε χαμηλές θερμοκρασίες (λειτουργούν περίπου από τους -40°C), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να λειτουργήσουν έως τους 50°C και σε κάποιες περιπτώσεις έως και τους 70°C . Η διάρκεια ζωής τους ξεπερνά τους 500 κύκλους φόρτισης ή διαφορετικά μπορούν να λειτουργήσουν ως εφεδρική πηγή ενέργειας για 5 με 7 χρόνια.

Οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου που προορίζονται για βιομηχανική χρήση περιέχουν περίπου 6% κάδμιο και αυτοί που προορίζονται για οικιακή χρήση περίπου 18%. Το κάδμιο είναι τοξικό μέταλλο με αποτέλεσμα να πρέπει οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου να απορρίπτονται σωστά μετά το τέλος της ζωής τους. Στην Αμερική, μέρος της αρχικής τιμής του συσσωρευτή αποτελεί κάποιου είδους «προκαταβολή» για τη σωστή απόρριψή του στο τέλος της χρήσης του. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, οι πωλήσεις των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου επιτρέπονται μόνο για ιατρική χρήση, για συστήματα συναγερωμών, για φωτισμό έκτακτης ανάγκης και για φορητές συσκευές ισχύος [12].

Ανάλογα με τη μέθοδο κατασκευής των πλακών των ηλεκτροδίων, οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου διακρίνονται σε δύο βασικούς τύπους. Ο πρώτος τύπος συσσωρευτή καλείται rocket plate (πλάκα με θυλάκια), διότι το ενεργό υλικό των ηλεκτροδίων είναι τοποθετημένο μέσα σε διάτρητες θήκες από χάλυβα, ενώ ο δεύτερος τύπος συσσωρευτή ονομάζεται sintered plate (πεφρυγμένη πλάκα) και στη μέθοδο αυτή, το ενεργό υλικό των ηλεκτροδίων περιέχεται σε μια πεφρυγμένη πλάκα [10].

Συσσωρευτές νικελίου-καδμίου pocket plate

Ο συγκεκριμένος τύπος συσσωρευτή νικελίου-καδμίου είναι ο παλαιότερος από όλες τις δομές που είναι διαθέσιμες σήμερα. Κατασκευάζεται σε τρία διαφορετικά πάχη πλάκας αναλόγως την εφαρμογή για την οποία προορίζεται και σε διάφορες τιμές χωρητικότητας που μπορεί να κυμαίνονται από 5Ah έως περισσότερα από 1200Ah. Για υψηλή απόδοση και μεγάλο ρυθμό εκφόρτισης χρησιμοποιούνται λεπτές πλάκες, έτσι ώστε να υπάρχει μέγιστη έκθεση της επιφάνειας της πλάκας ανά όγκο ενεργού υλικού. Για εκφορτίσεις μεγάλης διάρκειας (μικρός ρυθμός εκφόρτισης), χρησιμοποιούνται οι πιο παχιές πλάκες για να επιτευχθεί μέγιστος όγκος ενεργού υλικού ανά μονάδα επιφάνειας της πλάκας. Το ενδιάμεσο πάχος της πλάκας χρησιμοποιείται σε συσσωρευτές για εφαρμογές που απαιτούν εναλλαγή μεταξύ μεγάλου και μικρού ρυθμού εκφόρτισης.

Ο συσσωρευτής rocket plate είναι ιδιαίτερα αξιόπιστος, σταθερός, έχει μεγάλη διάρκεια ζωής και μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά σε σχετικά υψηλό ρυθμό εκφόρτισης και σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Επίσης, διατηρεί πολύ καλά την κατάσταση φόρτισης με αποτέλεσμα να μπορεί να αποθηκευτεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα, είτε φορτισμένος είτε εκφορτιστος, χωρίς να παρουσιάσει κάποια μεταβολή. Τέλος, είναι ανθεκτικός σε μηχανική κακοδιαχείριση και

ηλεκτρική κακή χρήση, όπως είναι η υπερφόρτιση και η βραχυκύκλωση. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών νικελίου-καδμίου rocket plate απαριθμούνται παρακάτω.

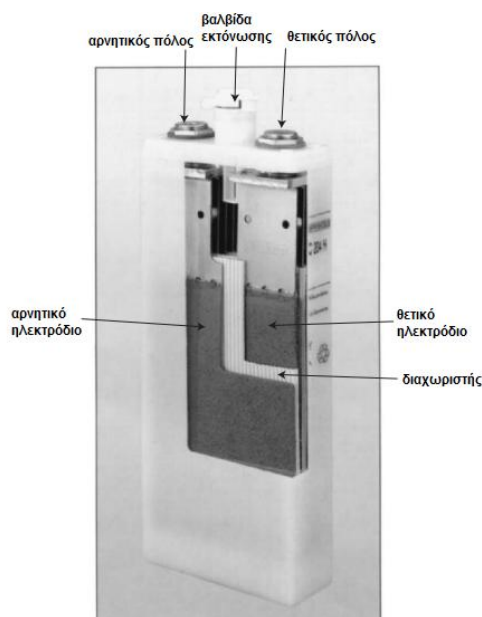
| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|-----------------------------|--|
| μεγάλη διάρκεια ζωής | χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα |
| ανθεκτικότητα | υψηλότερο κόστος από τους μολύβδου-οξέος |
| αξιόπιστοι | περιέχει κάδμιο, που είναι βλαβερό για το περιβάλλον |
| διατήρηση φόρτισης | |
| μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης | |
| λίγη συντήρηση | |

Πίνακας 2.10: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα rocket plate συσσωρευτών νικελίου-καδμίου [1]

Σε κάποιες εφαρμογές, οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου εμφανίζουν το φαινόμενο μνήμης. Το φαινόμενο μνήμης των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών προκαλεί στους συσσωρευτές να «κρατούν» λιγότερη φόρτιση. Πιο συγκεκριμένα, οι συσσωρευτές χάνουν μέρος της χωρητικότητάς τους εάν δεν εκφορτίζονται πλήρως πριν από την επαναφόρτισή τους, καθώς τείνουν να «θυμούνται» την μικρότερη χωρητικότητα στην οποία επαναφορτίστηκαν [11]. Ωστόσο, το φαινόμενο μνήμης δεν παρατηρείται στον τύπο rocket plate των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου.

Το κόστος των συγκεκριμένων συσσωρευτών είναι χαμηλότερο από οποιονδήποτε άλλο αλκαλικό συσσωρευτή, αλλά υψηλότερο από το κόστος των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών μολύβδου-οξέος.

Χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, κυρίως βιομηχανικής χρήσης, αλλά και σε οικιακές, στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές. Αρχικά, οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου rocket plate κατασκευάστηκαν για εφαρμογές κίνησης και από τότε μέχρι σήμερα χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στους σιδηροδρόμους και σε εγκαταστάσεις μέσων μαζικής μεταφοράς σε όλο τον κόσμο. Σχεδόν το 40% του συνόλου των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου βιομηχανικού τύπου χρησιμοποιείται στο φωτισμό και στον κλιματισμό των βαγονιών, σε εφεδρικά και έκτακτης ανάγκης συστήματα, όπως φρένα έκτακτης ανάγκης, μηχανισμούς ανοίγματος των θυρών και εφεδρική πηγή ενέργειας σιδηροδρομικών σταθμών και στα συστήματα επικοινωνίας, σήμανσης και ελέγχου της σιδηροδρομικής κυκλοφορίας. Στις σταθερές εφαρμογές, χρησιμοποιούνται σε πίνακες ελέγχου, στις τηλεπικοινωνίες και σε UPSs.



Εικόνα 2.8: Συσσωρευτής νικελίου-καδμίου τύπου rocket plate με βαλβίδα εκτόνωσης πίεσης [1]

Συσσωρευτής νικελίου-καδμίου sintered plate

Οι συσσωρευτές νικελίου καδμίου τύπου sintered plate αναπτύχθηκαν αργότερα από τους rocket plate με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν βελτιωμένα χαρακτηριστικά, τα οποία φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Έχουν κατά περίπου 50% υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από τους rocket plate, μπορούν να κατασκευαστούν με αρκετά λεπτότερη δομή, με μικρότερη εσωτερική αντίσταση, ενώ έχουν καλύτερη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η απόδοσή τους δεν επηρεάζεται εύκολα από αλλαγές στο φορτίο κατά την εκφόρτιση ή από αλλαγή της θερμοκρασίας. Γενικά, οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου τύπου sintered plate έχουν τα περισσότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι rocket plate, αλλά έχουν μεγαλύτερο κόστος.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|--|--|
| επίπεδη καμπύλη εκφόρτισης | υψηλότερο κόστος |
| υψηλή ενεργειακή πυκνότητα | φαινόμενο μνήμης |
| πολύ καλή απόδοση σε υψηλά ρεύματα και σε χαμηλές θερμοκρασίες | έλεγχος θερμοκρασίας κατά τη φόρτιση για αύξηση της διάρκειας ζωής |
| εξαιρετικός χρόνος αποθήκευσης | |
| καλή διατήρηση χωρητικότητας | |
| ηλεκτρικώς και μηχανικώς ανθεκτικοί | |
| λίγη συντήρηση | |

Πίνακας 2.11: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα sintered plate συσσωρευτών νικελίου-καδμίου [1]

Οι sintered plate συσσωρευτές παρουσιάζουν το φαινόμενο μνήμης, που περιγράφηκε προηγουμένως. Εντούτοις, το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξαλειφθεί σε ένα κύκλο ζωής της μπαταρίας. Αρχικώς, θα πρέπει να εκφορτιστεί πλήρως κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο του συσσωρευτή ώστε να εκφορτιστούν τα ενεργά υλικά του και στη συνέχεια να φορτιστεί κάθε πλάκα κάθε ηλεκτροχημικού στοιχείου έως ότου να υπερφορτιστούν όλα τα στοιχεία.

Εξαιτίας των πολύ καλών χαρακτηριστικών τους, οι μπαταρίες πεφρυγμένης πλάκας νικελίου-καδμίου χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλής ισχύς εκφόρτιση όπως είναι οι τουρμπίνες των αεροσκαφών, η εκκίνηση μηχανών diesel και άλλες φορητές και στρατιωτικές εφαρμογές. Η μπαταρία λειτουργεί πολύ καλά όταν απαιτείται μεγάλη ισχύς και γρήγορη επαναφόρτιση. Επίσης, σε πολλές εφαρμογές οι συγκεκριμένοι συσσωρευτές προτιμούνται έναντι άλλων συστημάτων επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών χάρη στο μικρό τους μέγεθος και βάρος και στις μικρές απαιτήσεις για συντήρηση. Τέλος, η αύξηση της τάσης τους με το τέλος της φόρτισης είναι άλλο ένα χρήσιμο χαρακτηριστικό τους.

2.2.5 Συσσωρευτές νικελίου-μετάλλου υδριδίου (nickel-metal hydride, NiMH)

Οι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές νικελίου-μετάλλου υδριδίου (NiMH) είναι ιδιαίτερα εμπορικοί στις μέρες μας για μικρές φορητές συσκευές. Η γρήγορη ανάπτυξη των συσσωρευτών NiMH στην αγορά οφείλεται κυρίως στα περιβαλλοντικά και ενεργειακά πλεονεκτήματά τους έναντι των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου, αλλά και στην εκρηκτική ανάπτυξη των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών όπως είναι τα laptops και οι συσκευές επικοινωνίας. Χάρη στην τεχνολογική υπεροχή των συσσωρευτών νικελίου-μετάλλου υδριδίου σε σχέση με άλλους επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές, οι NiMH άρχισαν να κατασκευάζονται και σε μεγαλύτερα μεγέθη για να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρικά οχήματα και σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Ανεξάρτητα από το μέγεθός τους και τη χρήση για την οποία προορίζονται, η χημική τους σύσταση και η αρχή λειτουργίας τους είναι κοινές. Κατά την εκφόρτιση της μπαταρίας, το ενεργό υλικό του θετικού ηλεκτροδίου είναι οξυ-υδροξείδιο νικελίου, όπως και στους συσσωρευτές νικελίου-καδμίου, και το αρνητικό ενεργό υλικό είναι υδρογόνο σε μορφή υδριδίου μετάλλου. Αυτό το μεταλλικό κράμα έχει τη δυνατότητα να απορροφά και να απορρίπτει υδρογόνο εναλλάξ, καθώς η μπαταρία φορτίζεται και εκφορτίζεται. Το κύριο συστατικό του ηλεκτρολύτη είναι ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Οι περισσότεροι συσσωρευτές NiMH είναι κλειστού τύπου (σφραγισμένοι) και μόνο ένα μικρό μέρος του ηλεκτρολύτη χρησιμοποιείται. Το υπόλοιπο απορροφάται από τον διαχωριστή και τα ηλεκτρόδια.

Φορητοί συσσωρευτές νικελίου-υδριδίου μετάλλου κλειστού τύπου

Οι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές νικελίου-υδριδίου μετάλλου κλειστού τύπου έχουν τεχνολογία αντίστοιχη με αυτή των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου κλειστού τύπου. Η κύρια διαφορά τους έγκειται στο ότι οι συσσωρευτές NiMH χρησιμοποιούν υδρογόνο απορροφημένο σε μεταλλικό κράμα για το ενεργό υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου, στη θέση του καδμίου των συσσωρευτών νικελίου-

καδμίου. Το ηλεκτρόδιο του μεταλλικού υδριδίου έχει μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από το ηλεκτρόδιο του καδμίου, με αποτέλεσμα η ποσότητα του ενεργού υλικού του αρνητικού ηλεκτροδίου των NiMH να είναι λιγότερη. Έτσι, μένει περισσότερος όγκος για το θετικό ηλεκτρόδιο, κάτι που οδηγεί σε υψηλότερη χωρητικότητα και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Επιπλέον, οι NiMH λόγω της απουσίας του καδμίου είναι περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον και δεν δημιουργούν ιδιαίτερα προβλήματα κατά την απόρριψή τους στο τέλος της χρήσης τους.

Κατά την εκφόρτιση, τα περισσότερα χαρακτηριστικά λειτουργίας των δύο τύπων συσσωρευτών είναι παρόμοια. Αντίθετα, κατά τη φόρτιση, και ιδιαίτερα τη γρήγορη φόρτιση, τα χαρακτηριστικά τους διαφέρουν. Οι μέταλλου υδριδίου είναι λιγότερο ανεκτικοί στην υπερφόρτιση και χρειάζονται έλεγχο της αποκοπής της φόρτισης.

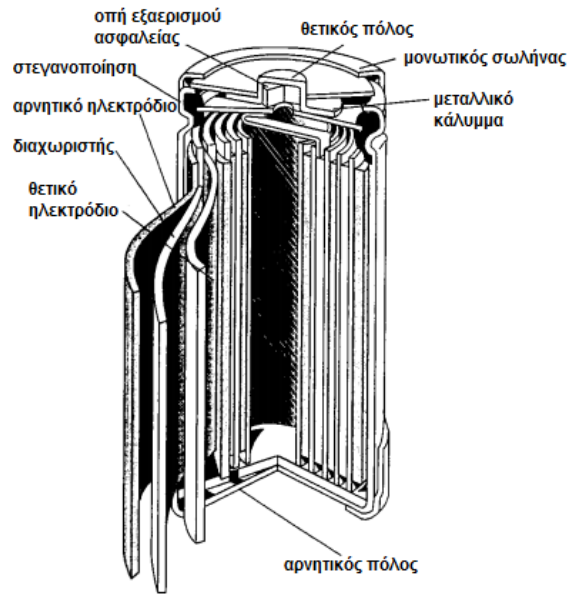
Τα τελευταία χρόνια, η ειδική ενέργεια και η ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών NiMH έχει αυξηθεί πάνω από 35% χάρη σε βελτιώσεις στο θετικό και αρνητικό ηλεκτρόδιο. Ταυτόχρονα, βελτιώσεις έχουν γίνει και στους κύκλους ζωής των NiMH. Χάρη στην υψηλή ενεργειακή τους πυκνότητα και σε άλλα συγκρίσιμα χαρακτηριστικά τους, οι συσσωρευτές νικελίου-υδριδίου μετάλλου αντικαθιστούν τους συσσωρευτές νικελίου-καδμίου σε υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα και άλλα καταναλωτικά ηλεκτρονικά προϊόντα, με εξαίρεση ίσως στις εφαρμογές που παίζει μεγάλο ρόλο το κόστος. Ωστόσο, και οι NiMH με τη σειρά τους, αντικαθίστανται σε πολλές εφαρμογές από τους επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές ιόντων λιθίου, οι οποίοι έχουν ακόμα μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και ειδική ενέργεια.

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των συσσωρευτών νικελίου-μετάλλου υδριδίου κλειστού τύπου παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|---|---|
| υψηλότερη χωρητικότητα από τους νικελίου-καδμίου | χαμηλότερη ικανότητα σε υψηλά ρεύματα από τους νικελίου-καδμίου |
| κλειστού τύπου, καμία συντήρηση | χαμηλή διατήρηση φόρτισης |
| χωρίς κάδμιο, μικρά περιβαλλοντικά προβλήματα | μέτριο φαινόμενο μνήμης |
| ικανότητα γρήγορης επαναφόρτισης | υψηλότερο κόστος αρνητικών ηλεκτροδίων |
| μεγάλη διάρκεια ζωής | |
| μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης σε οποιαδήποτε κατάσταση φόρτισης | |

Πίνακας 2.12: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συσσωρευτών νικελίου-μετάλλου υδριδίου κλειστού τύπου [1]

Οι συσσωρευτές NiMH κλειστού τύπου κατασκευάζονται σε διατάξεις κυλινδρικές, πρισματικές και κουμπιού. Τα ηλεκτρόδιά τους σχεδιάζονται σε πορώδεις δομές και με μεγάλη επιφάνεια έτσι ώστε να έχουν μικρή εσωτερική αντίσταση και τη δυνατότητα να παρέχουν υψηλού τύπου λειτουργία.



Εικόνα 2.9: Κυλινδρική διάταξη συσσωρευτή νικελίου-μετάλλου υδριδίου κλειστού τύπου [1]

Μία αντιστρέψιμη πτώση της τάσης και της χωρητικότητας μπορεί να εμφανιστεί στους συσσωρευτές νικελίου-υδριδίου μετάλλου κλειστού τύπου, όταν εκφορτίζονται μερικώς και επαναφορτίζονται συνεχώς, χωρίς τη μεσολάβηση μιας πλήρους εκφόρτισης. Αυτό, όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι γνωστό ως φαινόμενο μνήμης. Η μπαταρία μπορεί να επανέλθει στην αρχική της χωρητικότητα μετά από λίγους πλήρεις κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης. Το φαινόμενο μνήμης συμβαίνει διότι μόνο ένα μέρος του ενεργού υλικού φορτίζεται και επαναφορτίζεται, με αποτέλεσμα το μέρος που μένει ανεπηρέαστο για αρκετούς κύκλους να υπόκειται σε αλλαγές των φυσικών χαρακτηριστικών του και αύξηση της αντίστασής του.

Ο κύκλος ζωής μια μπαταρίας νικελίου-μετάλλου υδριδίου κλειστού τύπου επηρεάζεται από διάφορες συνθήκες:

1. *Θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της εκφόρτισης*
2. *Βάθος εκφόρτισης*
3. *Ρεύμα φόρτισης και εκφόρτισης*
4. *Μέθοδος φόρτισης*
5. *Κακή χρήση: υπερφόρτιση και υπερεκφόρτιση*
6. *Συνθήκες αποθήκευσης και διάρκεια αποθήκευσης*

Μια τυπική επαναφορτιζόμενη μπαταρία NiMH κλειστού τύπου σε θερμοκρασία δωματίου (20°C) μπορεί να επιτύχει 500 κύκλους ζωής, παρέχοντας σε κάθε κύκλο τουλάχιστον το 80% της χωρητικότητάς της. Γενικά, για τη βέλτιστη και μέγιστη διάρκεια ζωής, οι συσσωρευτές NiMH πρέπει να λειτουργούν κοντά σε θερμοκρασία δωματίου.

Συσσωρευτές νικελίου-υδριδίου μετάλλου βιομηχανικού τύπου και πρόωσης

Οι συσσωρευτές νικελίου-μετάλλου υδριδίου είναι το κυρίαρχο προηγμένο σύστημα συσσωρευτών που χρησιμοποιείται στα ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα, καθώς έχουν τα καλύτερα συνολικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται σε τέτοιου

τύπου εφαρμογές. Αν και η πρώτη εμφάνιση των ηλεκτρικών οχημάτων έγινε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, γρήγορα παραμερίστηκαν από τους κινητήρες εσωτερικής καύσης. Έκτοτε, τα ηλεκτρικά οχήματα επανεμφανίστηκαν αρχικά στα μέσα της δεκαετίας του '70 χάρη στην «προσωρινή», όπως αποδείχθηκε, έλλειψη καυσίμων και ξανά στις αρχές του 1990 εξαιτίας των ανησυχιών για την αυξανόμενη περιβαλλοντική ρύπανση των αστικών περιοχών. Πρόσφατα, υπήρξε μια αξιοσημείωτη στροφή των αυτοκινητοβιομηχανιών από τα ηλεκτρικά οχήματα στα υβριδικά λόγω διαφόρων παραγόντων, όπως είναι η έλλειψη γεωγραφικώς διεσπαρμένων σταθμών φόρτισης ηλεκτρικών οχημάτων.

Τα χαρακτηριστικά που καθιέρωσαν τους συσσωρευτές NiMH στην αγορά των ηλεκτρικών και υβριδικών οχημάτων, εκτός από την ενέργεια, την ισχύ, τους κύκλους ζωής και τις θερμοκρασίες λειτουργίας, αναφέρονται παρακάτω:

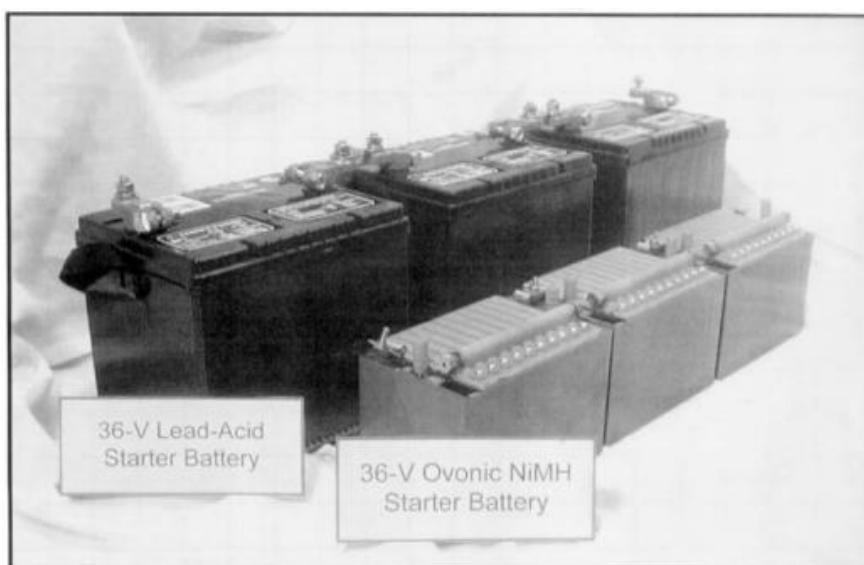
1. Ποικιλία στα μεγέθη των στοιχείων (από 0.3 έως 250Ah)
2. Ασφαλή λειτουργία σε υψηλή τάση (320+ V)
3. Εξαιρετική ενέργεια και ισχύς κατ' όγκο
4. Επιλογή κυλινδρικών ή πρισματικών διατάξεων
5. Ασφάλεια κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση και ανοχή σε υπερφόρτιση ή υπερεκφόρτιση
6. Δεν απαιτούν συντήρηση
7. Πολύ καλές θερμικές ιδιότητες
8. Απλά και οικονομικά ηλεκτρονικά κυκλώματα ελέγχου
9. Υλικά φιλικά προς το περιβάλλον και ανακυκλώσιμα

Άλλο ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό που βοήθησε τους συσσωρευτές NiMH να κυριαρχήσουν στα ηλεκτρικά και υβριδικά αυτοκίνητα είναι η ανάκτηση ενέργειας από την πέδηση. Η ενέργεια αυτή παρέχεται στην μπαταρία με πολύ υψηλή ισχύ (περίπου 500W/kg) με αποτέλεσμα τα περισσότερα συστήματα μπαταριών να μην μπορούν να την απορροφήσουν. Αντιθέτως, οι συσσωρευτές NiMH είναι ικανοί να απορροφούν την ενέργεια από την πέδηση κάτω από ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και κατάστασης φόρτισης.

Οι συσσωρευτές νικελίου-μετάλλου υδριδίου χρησιμοποιούνται και σε βιομηχανικές εφαρμογές, ενώ εξετάζεται και η δυνατότητά τους να αντικαταστήσουν τους επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές μολύβδου-οξέος στις εφαρμογές SLI. Παρά την ιδιαίτερη προσοχή που έχει δοθεί στην ανάπτυξη των ηλεκτρικών και υβριδικών αυτοκινήτων, ένα πολύ μεγάλο μερίδιο στην αγορά των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών ανήκει στους συσσωρευτές μολύβδου-οξέος SLI. Καθώς στα συμβατικά αυτοκίνητα προστίθενται όλο και περισσότερα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα, όπως το ηλεκτρικό τιμόνι, τα ηλεκτρικά φρένα και διάφορα εξαρτήματα, οι κατασκευαστές αυτοκινήτων ξεκινούν τη χρήση μπαταριών 36V ή 42V σε σχέση με τις μπαταρίες SLI 12V οι οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως σήμερα. Για την παροχή μεγαλύτερης τάσης, μία λύση είναι να χρησιμοποιηθούν πολλές μπαταρίες μολύβδου-οξέος, αλλά τότε θα δημιουργηθούν προβλήματα σχετικά με το μέγεθος και το βάρος των μπαταριών που ουσιαστικά καθιστούν την λύση αυτή μη πρακτική. Η λύση μπορεί να δοθεί μέσα από τη χρήση συσσωρευτών NiMH, οι οποίοι έχουν

μεγαλύτερη ειδική ενέργεια κατά βάρος και κατ' όγκο και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Σε άλλες εφαρμογές, οι συσσωρευτές NiMH πρισματικής διάταξης και χωρητικότητας 43Ah σχεδιάζονται για να χρησιμοποιηθούν σε στρατιωτικά αεροσκάφη.

Γενικά, για την περαιτέρω εμπορευματοποίηση των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών νικελίου-μετάλλου υδριδίου πρέπει να βελτιστοποιηθεί η ισχύς τους στις χαμηλές θερμοκρασίες (-30°C) και να μειωθεί το αρχικό τους κόστος.



Εικόνα 2.10: Σύγκριση όγκου 36V μπαταριών μολύβδου-οξέος SLI και NiMH για εκκίνηση αυτοκινήτου [1]

2.2.6 Συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου (zinc-nickel oxide)

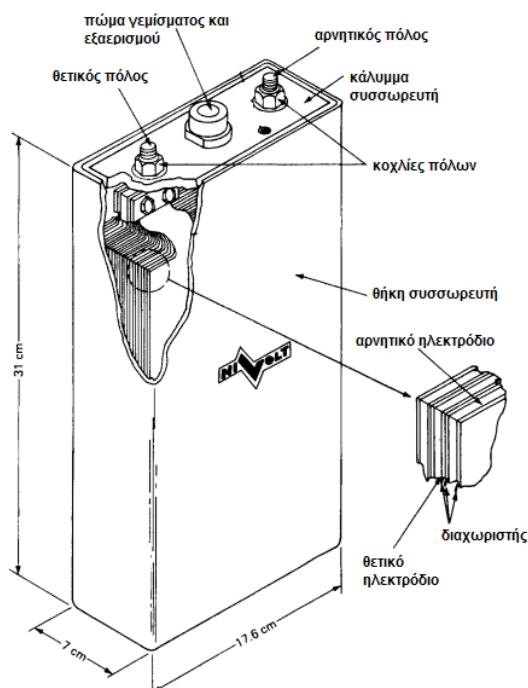
Η μπαταρία νικελίου-ψευδαργύρου είναι ένας αλκαλικός επαναφορτιζόμενος τύπος συσσωρευτών. Αποτελεί ένα συνδυασμό των τύπων συσσωρευτών που χρησιμοποιούν νικέλιο (νικελίου-καδμίου, νικελίου-σιδήρου κ.λπ.) και των συσσωρευτών που χρησιμοποιούν ψευδάργυρο, όπως οι ψευδαργύρου-αργύρου. Ο στόχος της αρχικής κατασκευής των συσσωρευτών νικελίου-ψευδαργύρου ήταν ακριβώς αυτός, να συνδυάσει δηλαδή, τη μεγάλη διάρκεια ζωής (κύκλοι φόρτισης/εκφόρτισης) που συναντάται στους συσσωρευτές νικελίου-καδμίου με την υψηλή ειδική ενέργεια του ηλεκτροδίου ψευδαργύρου.

Ιστορικά, οι συγκεκριμένοι συσσωρευτές πρωτοεμφανίστηκαν στις αρχές του 1900, και αναπτύχθηκαν περαιτέρω το 1930. Το 1960 έγινε σοβαρή προσπάθεια να αντικαταστήσουν τους συσσωρευτές ψευδαργύρου-αργύρου στις στρατιωτικές εφαρμογές και το 1970 ήρθαν ξανά στο προσκήνιο με την αυξανόμενη ζήτηση των ηλεκτρικών και υβριδικών οχημάτων ως αποτέλεσμα της ενεργειακής κρίσης και της αύξησης τις τιμές των καυσίμων. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των συσσωρευτών νικελίου-ψευδαργύρου δεν παρουσίαζε κάποια πρόοδο για πολλά χρόνια εξαιτίας της περιορισμένης διάρκειας ζωής του ηλεκτροδίου ψευδαργύρου, η οποία οφείλεται κατά κύριο λόγο στη διαλυτότητα του ψευδαργύρου σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη.

Ωστόσο, το πρόβλημα αυτό τείνει να ξεπεραστεί, καθώς πρόσφατες εξελίξεις αύξησαν τη σταθερότητα του ψευδαργύρου στον αλκαλικό ηλεκτρολύτη και άρα μείωσαν η διαλυτότητά του και αύξησαν τη διάρκεια ζωής του. Αυτά τα αποτελέσματα, έστρεψαν ξανά το ενδιαφέρον των κατασκευαστών στους συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου.

Οι συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου χρησιμοποιούν στο ένα ηλεκτρόδιο (το θετικό κατά τη διαδικασία της εκφόρτισης) οξυ-υδροξείδιο νικελίου και στο άλλο οξείδιο ψευδαργύρου. Όταν η μπαταρία υπερφορτίζεται, στο ηλεκτρόδιο νικελίου παράγεται οξυγόνο και στο ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου παράγεται υδρογόνο. Τα δύο αυτά αέρια μπορούν να παράγουν νερό. Αν η μπαταρία υπερεκφορτιστεί, υδρογόνο παράγεται στο ηλεκτρόδιο νικελίου και οξυγόνο στο ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου. Ο ηλεκτρολύτης στους περισσότερους συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου είναι υδατικό διάλυμα με συγκέντρωση 31% έως 35% υδροξειδίου καλίου.

Μπορούν να κατασκευαστούν σε διάφορες διατάξεις με κυριότερες την κυλινδρική και την πρισματική. Η διάταξη καθορίζει την ακριβή μορφή των ηλεκτροχημικών στοιχείων, αν και υπάρχουν βασικές ομοιότητες ως προς τη σύνθεση των ενεργών υλικών, την επιλογή των καλυμμάτων των στοιχείων, των μεταλλικών αγωγών και των βασικών κατασκευαστικών τεχνικών. Ο διαχωριστής που χρησιμοποιούν οι συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου είναι ένα πολυσύνθετο σύστημα, καθώς πρέπει να λειτουργεί ως μια «δεξαμενή» ηλεκτρολύτη και ταυτόχρονα να καθυστερεί την μετακίνηση των στοιχείων ψευδαργύρου. Για αυτό το σκοπό, συνήθως χρησιμοποιούνται πολλαπλά στρώματα μεμβρανών με βάση την κυτταρίνη. Έχουν δοκιμαστεί διάφορα υλικά, αλλά αυτό που έχει επικρατήσει είναι το σελοφάν, δηλαδή ένα φιλμ κυτταρίνης.



Εικόνα 2.11: Διατομή συσσωρευτή νικελίου-ψευδαργύρου πρισματικής διάταξης [1]

Οι συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου αποδίδουν 50-60 Wh/kg και 80-120 Wh/L περίπου και μπορούν να λειτουργήσουν κατά προσέγγιση για 500 κύκλους ζωής σε βάθος εκφόρτισης 100% και για πολλές χιλιάδες κύκλους σε χαμηλό βάθος εκφόρτισης (ποσοστό χωρητικότητας που εκφορτίζεται στη διάρκεια της χρήσης της μπαταρίας). Τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους απαριθμούνται παρακάτω.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|----------------------------------|---|
| ικανότητα γρήγορης επαναφόρτισης | σχετικά χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα |
| κλειστού τύπου-καθόλου συντήρηση | υψηλότερο κόστος από τους μολύβδου-οξέος |
| καλή ειδική ενέργεια | |
| καλή διάρκεια ζωής | |
| μικρή επίδραση στο περιβάλλον | |
| άφθονες πρώτες ύλες | |
| σχετικά χαμηλό κόστος ανά W-h | |

Πίνακας 2.13: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συσσωρευτών νικελίου-ψευδαργύρου [1]

Όπως όλα τα συστήματα συσσωρευτών, οι νικελίου-ψευδαργύρου επηρεάζονται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συνήθως, οι συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου λειτουργούν σε ένα εύρος θερμοκρασιών που κυμαίνεται από τους -10°C έως τους $+50^{\circ}\text{C}$. Οι συσσωρευτές που έχουν υποστεί κάποια βελτιστοποίηση ως προς την αντοχή τους στη θερμοκρασία μπορούν να λειτουργήσουν έως και τους -30°C ή λίγο χαμηλότερα. Στις υψηλές θερμοκρασίες, δημιουργούνται προβλήματα σχετικά με την αποτελεσματικότητα της φόρτισης των συσσωρευτών. Πάνω από τους 40°C , η απόδοση της φόρτισης μειώνεται δραματικά με αποτέλεσμα τη μείωση της χωρητικότητας των συσσωρευτών νικελίου-ψευδαργύρου. Επιπλέον, η αποθήκευσή τους για μεγάλη χρονική περίοδο σε θερμοκρασίες άνω των 50°C δεν συνίσταται, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της απόδοσής τους.

Οι συσσωρευτές νικελίου-ψευδαργύρου αποτελούν την οικονομικότερη λύση στους επαναφορτιζόμενους αλκαλικούς συσσωρευτές με μεγάλη διάρκεια ζωής. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές κίνησης, δηλαδή σε ηλεκτρικά ποδήλατα και ηλεκτρικά μηχανάκια, και γενικά σε εφαρμογές που απαιτούν βαθιά εκφόρτιση (συχνή πλήρη εκφόρτιση ή φόρτιση). Επίσης, οι μπαταρίες νικελίου-ψευδαργύρου μπορεί να αντικαταστήσουν άλλα συστήματα μπαταριών νικελίου λόγω του χαμηλότερου κόστους τους.

2.2.7 Συσσωρευτές οξειδίου αργύρου (silver-oxide)

Οι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές οξειδίου αργύρου είναι γνωστοί για την υψηλή ειδική τους ενέργεια και την πυκνότητα ισχύος. Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους του αργύρου, η χρήση τους δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη αλλά έχει

περιοριστεί σε συγκεκριμένες εφαρμογές όπου τα δύο αυτά χαρακτηριστικά είναι πρωταρχική απαίτηση. Επομένως, ο στόχος για τους συγκεκριμένους συσσωρευτές είναι να μπορέσουν να συνδυαστούν η υψηλή ενέργεια και ισχύς με την καλύτερη διάρκεια ζωής και το χαμηλό κόστος μιας εμπορικά βιώσιμης επαναφορτιζόμενης μπαταρίας.

Υπάρχουν τρεις τύποι επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών που χρησιμοποιούν ηλεκτρόδιο αργύρου: οι ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου, οι καδμίου-οξειδίου αργύρου και οι σιδήρου-οξειδίου αργύρου, οι οποίοι έχουν ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Επομένως, τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των δύο πρώτων τύπων συσσωρευτών παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|---|---|
| Συσσωρευτές ψευδαργύρου-οξειδίου αργύρου | |
| υψηλή ενέργεια ανά μονάδα βάρους και όγκου | υψηλό κόστος |
| δυνατότητα υψηλού ρυθμού εκφόρτισης | σχετικά χαμηλή διάρκεια ζωής |
| δυνατότητα μέτριου ρυθμού φόρτισης | μειωμένη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες |
| καλή διατήρηση φόρτισης | ευαίσθητοι στην υπερφόρτιση |
| επίπεδη καμπύλη τάσης εκφόρτισης | |
| λίγη συντήρηση | |
| μικρή αυτοεκφόρτιση | |
| ασφαλείς | |
| Συσσωρευτές καδμίου-οξειδίου αργύρου | |
| υψηλή ενέργεια ανά μονάδα βάρους και όγκου (περίπου το 60% των ψευδαργύρου-αργύρου) | υψηλό κόστος |
| καλή διατήρηση φόρτισης | μειωμένη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες |
| επίπεδη καμπύλη τάσης εκφόρτισης | |
| λίγη συντήρηση | |
| μη μαγνητική κατασκευή | |
| ασφαλείς | |
| Συσσωρευτές σιδήρου-οξειδίου αργύρου | |
| υψηλή ενέργεια και ισχύς | υψηλό κόστος |
| καλή διατήρηση της χωρητικότητας | απαιτείται διαχείριση του νερού και των αερίων που παράγονται |
| δυνατότητα υπερφόρτισης | δεν έχουν ακόμα πρακτική εφαρμογή |

Πίνακας 2.14: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών αργύρου [1]

Η χημική σύσταση των συσσωρευτών αργύρου διαφέρει στο ένα ηλεκτρόδιο και ανάλογα μπορεί να αποτελείται από ψευδάργυρο, κάδμιο ή σίδηρο. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο περιέχει προφανώς άργυρο και κατασκευάζεται συνήθως με θερμοσυσσωμάτωση σκόνης αργύρου πάνω σε ένα πλέγμα στήριξης. Ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικό διάλυμα με υδροξείδιο του καλίου σε συγκέντρωση 35% με 45%.

Το σύστημα του διαχωριστή των ηλεκτροδίων και η διαλυτότητα των ενεργών υλικών παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάρκεια αποθήκευσης και στη διάρκεια ζωής των συσσωρευτών. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τις ονομαστικές τιμές της διάρκειας ζωής και των κύκλων ζωής των συσσωρευτών οξειδίου αργύρου. Οι τιμές είναι ονομαστικές και αλλάζουν ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας. Οι κύκλοι ζωής αφορούν σε βαθιά εκφόρτιση (εκφόρτιση της μπαταρίας σε ποσοστό 80-100% της πλήρους φόρτισης) και συνήθως είναι περισσότεροι για μη πλήρεις εκφορτίσεις.

| | ψευδαργύρου- αργύρου υψηλών ρευμάτων | ψευδαργύρου- αργύρου | καδμίου- αργύρου | σιδήρου- αργύρου |
|-------------------------|--|-------------------------|---------------------|---------------------|
| διάρκεια αποθήκευσης | 6-18 μήνες | 1-3 χρόνια | 2-3 χρόνια | 2-4 χρόνια |
| κύκλοι ζωής | 10-50 | 100-250 | 150-1000 | 100-300 |

Πίνακας 2.15: Ονομαστικά χαρακτηριστικά (διάρκεια αποθήκευσης, κύκλοι ζωής) συσσωρευτών οξειδίου αργύρου [1]

Εξαιτίας του υψηλού κόστους του αργύρου, η πλειοψηφία των εφαρμογών των συγκεκριμένων συσσωρευτών είναι κυρίως κυβερνητικές. Η πρώτη εφαρμογή των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών αργύρου-ψευδαργύρου ήταν σε τορπίλες και αργότερα ακολούθησαν οι εφαρμογές σε βόμβες, πυραύλους, εξοπλισμό καταδύσεων και πρόσφατα σε σωστικά βαθυσκάφη. Οι συσσωρευτές αργύρου-καδμίου βρίσκουν εφαρμογές σε διαστημικό εξοπλισμό όπου απαιτούνται μη μαγνητικές ιδιότητες, αλλά και σε επίγειες εφαρμογές όπως σε τηλεπικοινωνιακό και ιατρικό εξοπλισμό.

2.2.8 Συσσωρευτές ψευδαργύρου-μαγγανίου (rechargeable alkaline)

Οι επαναφορτιζόμενοι αλκαλικοί συσσωρευτές ψευδαργύρου-διοξειδίου μαγγανίου αποτελούν εξέλιξη των πρωτογενών αλκαλικών συσσωρευτών. Ο αρχικός σχεδιασμός τους ακολουθούσε αρκετά πιστά αυτόν των κυλινδρικών πρωτογενών συσσωρευτών ψευδαργύρου-μαγγανίου και διατηρούσε τα πλεονεκτήματά τους, όπως τη μεγάλη διάρκεια ζωής, την καλή πυκνότητα ρεύματος και την ασφάλεια. Τα πλεονεκτήματα αυτών των συσσωρευτών ήταν το χαμηλό κόστος συγκριτικά με τους υπόλοιπους επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές και ότι κατασκευάζονται πλήρως φορτισμένοι με αποτέλεσμα να μην απαιτούν φόρτιση πριν από την πρώτη τους χρήση. Το μειονέκτημά τους όμως, το οποίο περιόρισε την εμπορευματοποίησή τους, ήταν ότι τα ηλεκτροχημικά στοιχεία από τα οποία αποτελούνταν οι συσσωρευτές, δεν περιόριζαν αυστηρά τον ψευδάργυρο με αποτέλεσμα να υπήρχαν περιπτώσεις κατά

τις οποίες είχαν τη δυνατότητά τους να επαναφορτίζονται. Αυτό παρατηρούταν όταν η μπαταρία εκφορτιζόταν πέρα από ένα συγκεκριμένο επίπεδο τάσης με αποτέλεσμα τη διαστολή της καθόδου. Έτσι, ήταν απαραίτητος ο έλεγχος της τάσης για να περιορίζεται η εκφόρτιση στα 1.0 με 1.1V ανά ηλεκτροχημικό στοιχείο, αναλόγως με το φορτίο και την ηλικία του συσσωρευτή. Ένας τρόπος να μειωθεί η εκφόρτιση της καθόδου ήταν μειώνοντας τη χωρητικότητα του ηλεκτροδίου του ψευδαργύρου. Αυτό όμως, οδηγούσε σε κακή ικανότητα επαναφόρτισης. Περαιτέρω μελέτες πάνω στην τεχνολογία των επαναφορτιζόμενων αλκαλικών συσσωρευτών οδήγησαν στην ανάπτυξη αξιόπιστων τεχνικών περιορισμού του ψευδαργύρου και έτσι σήμερα, οι συσσωρευτές μπορούν να εκφορτιστούν σε χαμηλότερα επίπεδα τάσης.

Οι επαναφορτιζόμενοι αλκαλικοί συσσωρευτές έχουν τη μεγαλύτερη χωρητικότητά τους κατά τον πρώτο κύκλο φόρτισης/εκφόρτισης, η οποία είναι για τους 20°C περίπου το 70% με 80% της χωρητικότητας των αντίστοιχων πρωτογενών αλκαλικών συσσωρευτών. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους συγκριτικά με τους υπόλοιπους δευτερογενείς συσσωρευτές, αλλά και τους πρωτογενείς αλκαλικούς απαριθμούνται στον πίνακα που ακολουθεί.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|---|--|
| χαμηλό αρχικό κόστος και πιθανό χαμηλό κόστος λειτουργίας | χωρητικότητα περίπου στα 2/3 των πρωτογενών συσσωρευτών, αλλά υψηλότερη από τους υπόλοιπους επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές |
| κατασκευάζονται πλήρως φορτισμένοι | περιορισμένοι κύκλοι φόρτισης/εκφόρτισης |
| καλή διατήρηση χωρητικότητας | η διαθέσιμη ενέργεια μειώνεται ταχύτατα με τη χρήση και το βάθος εκφόρτισης |
| κλειστού τύπου, δεν απαιτούν συντήρηση | υψηλότερη εσωτερική αντίσταση από τους νικελίου-καδμίου και νικελίου μετάλλου υδριδίου |
| δεν εμφανίζουν φαινόμενα μνήμης | |

Πίνακας 2.16: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών ψευδαργύρου-μαγγανίου [1]

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως το ενεργό υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου (της ανόδου, δηλαδή, κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης), το διοξείδιο του μαγγανίου ως το υλικό του θετικού ηλεκτροδίου (κάθοδος κατά την εκφόρτιση) και ένα διάλυμα υδροξειδίου του καλίου λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης. Οι δευτερογενείς συσσωρευτές ψευδαργύρου-μαγγανίου έχουν κατασκευαστεί σε διάφορα μεγέθη και διατάξεις.

2.2.9 Συσσωρευτές λιθίου (*lithium*)

Ο στόχος της εμφάνισης και της ανάπτυξης των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών λιθίου είναι να παραχθούν μπαταρίες, οι οποίες θα έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, υψηλή πυκνότητα ισχύος, καλή διάρκεια ζωής και διατήρηση της φόρτισης και όλα αυτά τα χαρακτηριστικά να τα προσφέρουν με αξιοπιστία και ασφάλεια. Πράγματι, οι συσσωρευτές λιθίου που λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζουν διάφορα πλεονεκτήματα συγκριτικά με τους συμβατικούς επαναφορτιζόμενους συσσωρευτές. Έχουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα (περίπου 150Wh/kg, 400Wh/L), υψηλότερη τάση ηλεκτροχημικού στοιχείου (περίπου έως 4V ανά στοιχείο) και καλύτερη διατήρηση φόρτισης, δηλαδή μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (περίπου 5 με 10 χρόνια). Τα πλεονεκτήματα αυτά, οφείλονται κατά ένα μεγάλο βαθμό στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του λιθίου. Από την άλλη πλευρά, οι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές λιθίου δεν έχουν την ικανότητα σε υψηλά ρεύματα και σε μερικές περιπτώσεις ούτε τους πολλούς κύκλους ζωής των συμβατικών συσσωρευτών λιθίου.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|--|---|
| υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα | λίγους κύκλους ζωής |
| υψηλή τάση | σχετικά κακή απόδοση σε υψηλά ρεύματα |
| καλή διατήρηση φόρτισης, χαμηλή αυτοεκφόρτιση | σχετικά κακή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες |
| | εξασθένιση χωρητικότητας (σε μερικούς τύπους) |
| | πιθανά προβλήματα ασφαλείας |

Πίνακας 2.17: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών λιθίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [1]

Έχουν δοκιμαστεί διάφορα υλικά και δομές για τους συσσωρευτές λιθίου προκειμένου να επιτευχθούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά λειτουργίας. Οι διάφοροι τύποι των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών λιθίου μπορούν να ταξινομηθούν στις 5 παρακάτω κατηγορίες:

1. Ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεής καθόδου, τα οποία χρησιμοποιούν στοιχεία παρεμβολής για το θετικό ηλεκτρόδιο, έναν υγρό οργανικό ηλεκτρολύτη και μεταλλικό λίθιο για το αρνητικό ηλεκτρόδιο.
2. Ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεής καθόδου, τα οποία χρησιμοποιούν στοιχεία παρεμβολής για το θετικό ηλεκτρόδιο, πολυμερή ηλεκτρολύτη και μεταλλικό λίθιο για το αρνητικό ηλεκτρόδιο.
3. Ηλεκτροχημικά στοιχεία με ανόργανο ηλεκτρολύτη, τα οποία χρησιμοποιούν το διάλυμα του ηλεκτρολύτη ή ένα στερεό ζεύγος οξειδοαναγωγής για το θετικό ηλεκτρόδιο και λίθιο για το ενεργό υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου.
4. Ηλεκτροχημικά στοιχεία με κράματα λιθίου για την άνοδο, υγρό οργανικό ή πολυμερή ηλεκτρολύτη και μία ποικιλία υλικών για την κάθοδο,

συμπεριλαμβανομένων πολυμερών. Αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιείται κυρίως σε μικρές επίπεδες μπαταρίες ή σε μπαταρίες «κέρματος».

5. Ηλεκτροχημικά στοιχεία που χρησιμοποιούν στοιχεία παρεμβολής για το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο και υγρό ή πολυμερή ηλεκτρολύτη (συσσωρευτές ιόντων λιθίου)

Η τελευταία κατηγορία, δηλαδή οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου, θα αναλυθούν ξεχωριστά στην επόμενη ενότητα λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν και της κυρίαρχης θέσης που έχουν στην αγορά των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών. Οι υπόλοιπες τέσσερις κατηγορίες παρουσιάζουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά.

| |
|--|
| Κατηγορία 1^η |
| υψηλή ειδική ενέργεια |
| ικανότητα σε μέτρια ρεύματα |
| πιθανά προβλήματα ασφαλείας |
| λίγοι κύκλοι ζωής |
| χαμηλός ρυθμός αυτοεκφόρτισης |
| Κατηγορία 2^η |
| υψηλή ενεργειακή πυκνότητα |
| ασφαλέστερη διάταξη |
| χαμηλή αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη (κακή ικανότητα σε υψηλά ρεύματα) |
| κακή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες |
| χαμηλός ρυθμός αυτοεκφόρτισης |
| Κατηγορία 3^η |
| υψηλή ενεργειακή πυκνότητα |
| ικανότητα σε υψηλά ρεύματα |
| εξαιρετικός χρόνος αποθήκευσης |
| δυνατότητα να διατηρεί την υπερφόρτιση |
| προβλήματα ασφαλείας, τοξικότητα |
| μείωση χωρητικότητας με τους κύκλους ζωής |
| Κατηγορία 4^η |
| διάταξη «κέρματος» |
| τα κράματα λιθίου θεωρούνται ασφαλέστερα από τον μεταλλικό λίθιο |
| χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα |
| κακή διάρκεια ζωής (κυρίως στις περιπτώσεις βαθιάς εκφόρτισης) |

Πίνακας 2.18: Χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών λιθίου [1]

Οι συσσωρευτές με υγρό ηλεκτρολύτη ήταν οι πρώτοι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές λιθίου που εξετάστηκαν και εμπορευματοποιήθηκαν. Οι μικρές μπαταρίες τύπου κέρματος χρησιμοποιήθηκαν σε μικρές ηλεκτρονικές συσκευές και

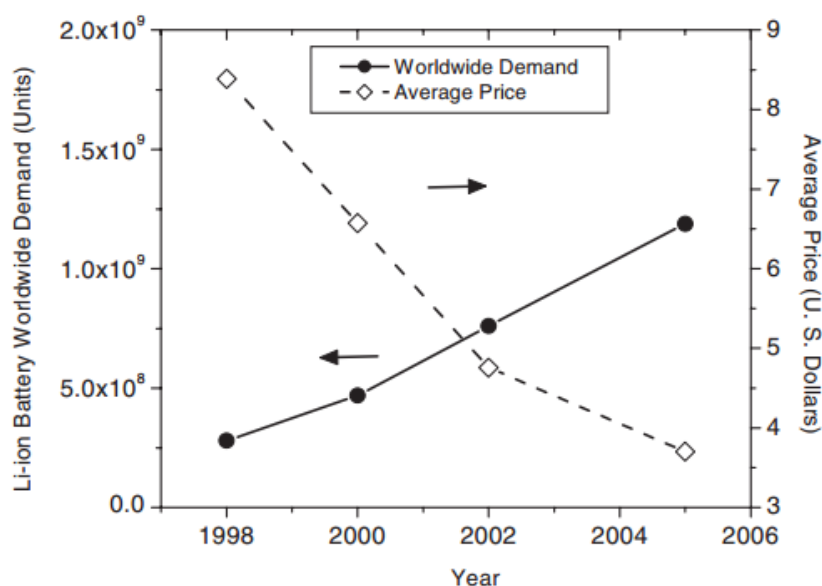
στη διατήρηση περιεχομένου μνήμης. Ωστόσο, οι συσσωρευτές αυτοί περιείχαν κράματα λιθίου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, τα οποία είναι λιγότερο δραστικά από το μεταλλικό λίθιο. Οι μικρές μπαταρίες κυλινδρικού τύπου εμφανίστηκαν σε περιορισμένη έκταση τη δεκαετία του '80 και σύντομα αποσύρθηκαν λόγω προβλημάτων ασφαλείας. Το '90 κυλινδρικοί συσσωρευτές λιθίου μεγέθους AA επανεμφανίστηκαν στην αγορά, αλλά αποσύρθηκαν ξανά με αποτέλεσμα πλέον, να χρησιμοποιούνται κυρίως μόνο συσσωρευτές τύπου «κέρματος» και άλλων μικρών διατάξεων. Έως ότου υπάρξουν εξελίξεις στην τεχνολογία των συγκεκριμένων συσσωρευτών, η χρήση τους θεωρείται ότι θα παραμείνει περιορισμένη.

Η μεταφορά, η χρήση και η απόρριψη των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών λιθίου ρυθμίζονται από διεθνείς οργανισμούς και κυβερνητικούς φορείς εξαιτίας των ανησυχιών για τα προβλήματα ασφαλείας των συσσωρευτών λιθίου, ιδιαίτερα αν προέρχονται από κακή (ηλεκτρική) χρήση.

2.2.10 Συσσωρευτές ιόντων λιθίου (lithium-ion, li-ion)

Οι επαναφορτιζόμενοι συσσωρευτές ιόντων λιθίου αποτελούνται από ηλεκτροχημικά στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούν ενώσεις παρεμβολής για το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Καθώς η μπαταρία φορτίζεται και εκφορτίζεται, θετικά ιόντα λιθίου ανταλλάσσονται μεταξύ των ηλεκτροδίων.

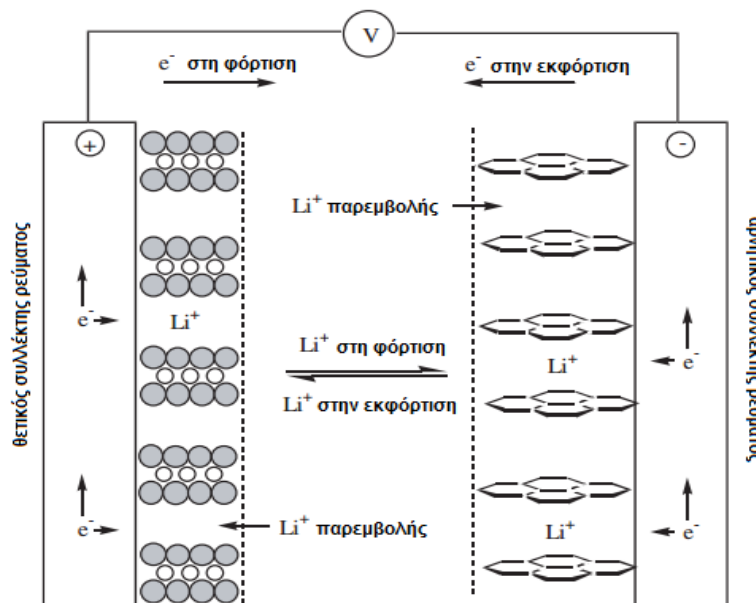
Η αγορά των συσσωρευτών ιόντων λιθίου κατάφερε μέσα σε μία δεκαετία να μεταβεί από το στάδιο της έρευνας και ανάπτυξης στην εμπορευματοποίηση, ξεπερνώντας ήδη από το έτος 1999 τις 400 εκατομμύρια πωλήσεις συσσωρευτών. Η τεχνολογία των ιόντων λιθίου έγινε ταχύτατα η πρότυπη πηγή ενέργειας για ένα ευρύ σύνολο εφαρμογών και η απόδοση των συγκεκριμένων συσσωρευτών συνεχίζει να βελτιώνεται καθώς εφαρμόζεται σε όλο και περισσότερες και πολυποίκιλες εφαρμογές. Στο παρακάτω διάγραμμα αποτυπώνεται η ζήτηση των συσσωρευτών ιόντων λιθίου, αλλά και η μείωση του κόστους τους με την πάροδο του χρόνου.



Εικόνα 2.12: Διάγραμμα ζήτησης και κόστους συσσωρευτών ιόντων λιθίου ανά έτος [1]

Τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου είναι μεταλλικό οξείδιο λιθίου για το θετικό ηλεκτρόδιο και ενώσεις γραφίτη (άνθρακα) για το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Τα υλικά αυτά είναι συνδεδεμένα με ένα μεταλλικό φύλλο συλλογής ρεύματος με συνδετικό υλικό και με ένα αγωγίμο αραιωτικό, συνήθως μαύρο άνθρακα ή γραφίτη μεγάλης επιφάνειας. Τα ηλεκτρόδια μονώνονται ηλεκτρικά με τη βοήθεια μικροπορώδους πολυαιθυλενικού ή πολυπροπυλενικού διαχωριστικού φύλλου, το οποίο περιέχει υγρό ηλεκτρολύτη και ένα στρώμα πολυμερών σε μορφή gel ή ένα στρώμα στερεού ηλεκτρολύτη, ανάλογα με τον τύπο του συσσωρευτή.

Συνήθη υλικά για το θετικό ηλεκτρόδιο είναι το οξείδιο λιθίου-κοβαλτίου και το οξείδιο λιθίου-μαγγανίου με συλλέκτη ρεύματος φύλλα αλουμινίου. Οι πρώτες μπαταρίες που εμφανίστηκαν στην αγορά χρησιμοποιούσαν οξείδιο λιθίου-κοβαλτίου το οποίο έχει καλή ηλεκτρική συμπεριφορά, παρασκευάζεται εύκολα, έχει καλές ιδιότητες ασφαλείας και μένει αρκετά ανεπηρέαστο από την υγρασία και κατά τις διάφορες διεργασίες. Το οξείδιο λιθίου-μαγγανίου χρησιμοποιήθηκε αργότερα ως υλικό του θετικού ηλεκτροδίου προσφέροντας χαμηλότερο κόστος και βελτιωμένη απόδοση. Για το αρνητικό ηλεκτρόδιο συνήθως χρησιμοποιείται γραφίτικος άνθρακας με συλλέκτη ρεύματος από χαλκό.



Εικόνα 2.13: Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροχημικής διεργασίας που λαμβάνει χώρα σε ένα στοιχείο ιόντων λιθίου [1]

Η υψηλή ειδική ενέργεια (περίπου 150 Wh/kg) και ενεργειακή πυκνότητα (περίπου 400Wh/L) των συσσωρευτών ιόντων λιθίου, τους καθιστά μία από τις καλύτερες επιλογές σε εφαρμογές όπου το βάρος και ο όγκος αποτελούν σημαντικά κριτήρια επιλογής. Επιπλέον, οι συγκεκριμένοι συσσωρευτές έχουν χαμηλό ρυθμό αυτοεκφόρτισης (περίπου 2% με 8% ανά μήνα), πολλούς κύκλους φόρτισης /εκφόρτισης (περισσότερους από 1000 κύκλους ζωής) και μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (φόρτιση: -20°C με +60°C, εκφόρτιση: -40°C με

+65°C). Συσσωρευτές με μόνο ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, τυπικά δίνουν τάση από 2.5V έως 4.2V, περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη από την τάση που δίνουν τα στοιχεία νικελίου-καδμίου και νικελίου-μετάλλου υδριδίου, με αποτέλεσμα να απαιτούνται λιγότερα ηλεκτροχημικά στοιχεία για να παραχθεί η ίδια τάση από ένα συσσωρευτή ιόντων λιθίου. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συσσωρευτών ιόντων λιθίου απαριθμούνται στον παρακάτω πίνακα.

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|--|---|
| κλειστού τύπου, δεν απαιτείται συντήρηση | μέτριο αρχικό κόστος |
| πολλοί κύκλοι ζωής | χημική αλλοίωση σε υψηλές θερμοκρασίες |
| λειτουργία σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών | χρειάζεται κύκλωμα προστασίας |
| μεγάλος χρόνος αποθήκευσης | απώλεια χωρητικότητας και θερμική διαφυγή κατά την υπερφόρτιση |
| χαμηλός ρυθμός αυτοεκφόρτισης | διαφυγή αερίων ή θερμική διαφυγή αν συνθλιβούν |
| ικανότητα γρήγορης φόρτισης | οι κυλινδρικού τύπου συνήθως έχουν χαμηλότερη πυκνότητα ισχύος από τους νικελίου καδμίου ή νικελίου-μετάλλου υδριδίου |
| ικανότητα εκφόρτισης σε μεγάλα ρεύματα και μεγάλη ισχύ | |
| υψηλή απόδοση ενέργειας | |
| υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα | |
| δεν παρουσιάζουν φαινόμενα μνήμης | |

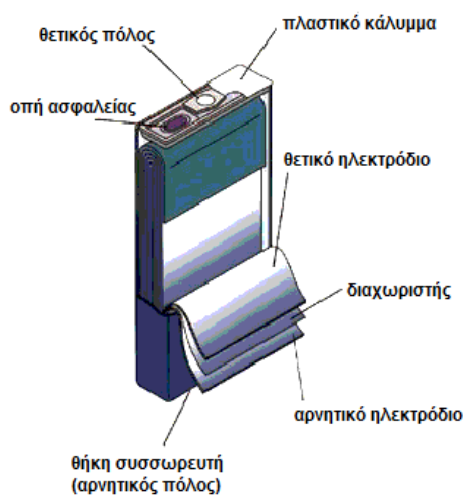
Πίνακας 2.19: Κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συσσωρευτών ιόντων λιθίου[1]

Όπως φαίνεται παραπάνω, ένα από τα μειονεκτήματα των συσσωρευτών ιόντων λιθίου είναι ότι αλλοιώνονται όταν εκφορτίζονται κάτω από τα 2V και ότι μπορεί να έχουν διαφυγή αερίων όταν υπερφορτίζονται, καθώς δεν διαθέτουν κάποιο χημικό μηχανισμό για τον έλεγχο της υπερφόρτισης. Συνήθως, οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου έχουν κυκλώματα και μηχανικές συσκευές αποσύνδεσης για να προστατεύονται από υπερφορτίσεις, υπερεκφορτίσεις και θερμοκρασιακές συνθήκες εκτός των ορίων λειτουργίας τους. Επιπλέον, οι συγκεκριμένοι συσσωρευτές χάνουν μόνιμα τη χωρητικότητά τους όταν εκτίθενται σε αυξημένες θερμοκρασίες (65°C), αν και με μικρότερο ρυθμό από αυτόν των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου και νικελίου-μετάλλου υδριδίου.

Οι πιο αξιοσημείωτες προκλήσεις για την ευρύτερη χρήση των μπαταριών ιόντων λιθίου σχετίζονται είτε με τη σταθερότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες είτε με θέματα ασφαλείας. Αν και οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου μπορούν να εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες για σύντομο διάστημα, όπως για παράδειγμα στους 70°C, ο ρυθμός αλλοίωσής τους είναι σημαντικός ήδη από τους 60°C περίπου. Οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου είναι γενικά ασφαλείς και μόνο σε περίπτωση υπερφόρτισης ή σύνθλιψης μπορεί να παρουσιαστεί διαφυγή αερίων. Ωστόσο να τονιστεί ότι για να συμβεί διαφυγή αερίων εξαιτίας υπερφόρτισης, η μπαταρία πρέπει να φορτιστεί περισσότερο από το 200% της ονομαστικής χωρητικότητάς της.

Τα προβλήματα αυτά (υπερφόρτιση, υπερεκφόρτιση, όρια θερμοκρασίας) έχουν σε μεγάλο βαθμό επιλυθεί με την ενσωμάτωση κυκλωμάτων προστασίας στους συσσωρευτές. Επιπλέον, τα κυκλώματα προστασίας μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη στάθμη των καυσίμων αλλά και να κρατούν ένα ιστορικό της λειτουργίας του συσσωρευτή. Ο ελεγκτής στα κυκλώματα προστασίας ελέγχει την τάση κάθε ηλεκτροχημικού στοιχείου ή συστοιχίας στοιχείων της μπαταρίας. Στη διάταξη περιλαμβάνεται ακόμα ένα θερμίστορ ή κάποιος άλλος θερμοστάτης για τον έλεγχο της επαναφοράς της θερμοκρασίας και μια θερμική ασφάλεια για την περίπτωση που αποτύχει η επαναφορά της θερμοκρασίας εντός των ορίων.

Έχουν κατασκευαστεί κυλινδρικοί και πρισματικοί συσσωρευτές ιόντων λιθίου. Για μικρά μεγέθη (λιγότερα από 4Ah), η πιο συχνή δομή είναι η κυλινδρική με σπειροειδής περιέλιξη των ηλεκτροδίων, ενώ για μεγάλα μεγέθη η πιο συχνή δομή είναι η πρισματική διάταξη με επίπεδες πλάκες. Οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου κατασκευάζονται στην κατάσταση εκφόρτισης και για το λόγο αυτό πρέπει να φορτίζονται πριν από την πρώτη χρήση.

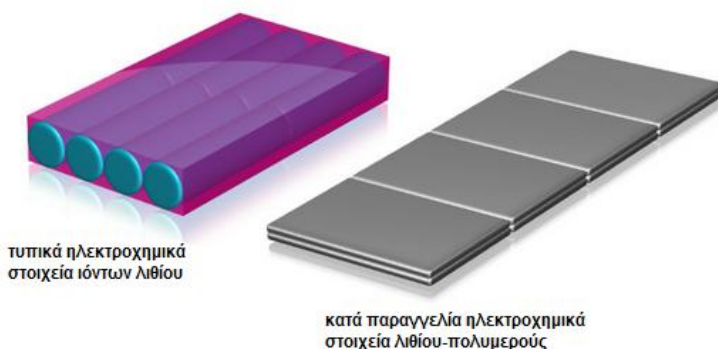


Εικόνα 2.14: Σχηματική αποτύπωση ενός πρισματικού στοιχείου ιόντων λιθίου [1]

Σήμερα, ένας πολύ διαδεδομένος τύπος συσσωρευτή ιόντων λιθίου είναι ο συσσωρευτής ιόντων λιθίου πολυμερούς ή πιο απλά λιθίου-πολυμερούς (polymer Li-ion). Στα στοιχεία λιθίου-πολυμερούς, το πορώδες διαχωριστικό φύλλο έχει αντικατασταθεί από ένα φύλλο συμπαγούς πολυμερούς υλικού, το οποίο δεν είναι αγωγίμο στον ηλεκτρισμό, αλλά επιτρέπει τη διέλευση ιόντων [13]. Οι συσσωρευτές λιθίου-πολυμερούς παρέχουν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των συσσωρευτών ιόντων λιθίου, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής ειδικής ενέργειας και ενεργειακής πυκνότητας, σε μια λεπτή δομή. Χρησιμοποιούν τα ίδια ενεργά υλικά με τους κυλινδρικούς ή πρισματικούς συσσωρευτές ιόντων λιθίου, έχουν όμως επίπεδα συνδεδεμένα ηλεκτρόδια που επιτρέπουν την κατασκευή λεπτών ηλεκτροχημικών στοιχείων.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των συσσωρευτών λιθίου-πολυμερούς είναι ότι οι κατασκευαστές μπορούν να δώσουν σχεδόν οποιοδήποτε σχήμα επιθυμούν στην

μπαταρία. Επιπλέον, παρουσιάζουν χαρακτηριστικά επιθυμητά στις εμπορικές εφαρμογές όπως χαμηλή αυτοεκφόρτιση, μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης και την ικανότητα να αντέχουν με ασφάλεια φυσική ή ηλεκτρική κακή χρήση. Λόγω όλων αυτών των πλεονεκτημάτων και του χαμηλότερου κόστους κατασκευής συγκριτικά με τους συσσωρευτές ιόντων λιθίου, οι λιθίου-πολυμερούς παράγονται σε μεγάλο βαθμό και χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε κινητά τηλέφωνα, PDAs (Personal Digital Assistant), μικρά GPS και laptops. Επίσης, μπορούν να αποτελέσουν την επόμενη γενιά μπαταριών για ηλεκτρικά οχήματα. Το κόστος ενός ηλεκτρικού αυτοκινήτου με τέτοιου τύπου μπαταρία παραμένει ιδιαίτερα υψηλό σε σχέση με το κόστος ενός βενζινοκίνητου ή πετρελαιοκίνητου αυτοκινήτου, αλλά καθώς αυξάνεται η παραγωγή και εξελίσσεται η τεχνολογία, το κόστος των συσσωρευτών λιθίου-πολυμερούς θα μειωθεί. Η Hyundai Motor Company χρησιμοποιεί τέτοιες μπαταρίες σε κάποια από τα ηλεκτρικά της μοντέλα αυτοκινήτων, ενώ τον Οκτώβριο του 2010, ένα Audi A2 κάλυψε απόσταση 600 χιλιομέτρων χωρίς επαναφόρτιση της λιθίου-πολυμερούς μπαταρίας της [14].



Εικόνα 2.15: Σύγκριση όγκου συσσωρευτών ιόντων λιθίου και λιθίου-πολυμερούς [15]

2.2.11 Σύγκριση χαρακτηριστικών λειτουργίας δευτερογενών συσσωρευτών

Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των δευτερογενών συσσωρευτών αφορούν στη φόρτιση και την εκφόρτιση, τη μετατροπή δηλαδή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική και αντίστροφα. Οι διαδικασίες αυτές πρέπει να είναι απόλυτα αντιστρέψιμες, να παρέχουν την απαιτούμενη ενέργεια και να γίνονται με τη μικρότερη δυνατή αλλοίωση η οποία περιορίζει τους κύκλους φόρτισης ενός συσσωρευτή. Χημικές αντιδράσεις, οι οποίες θα μπορούσαν να προκαλέσουν αλλοίωση των ενεργών υλικών των στοιχείων, απώλεια χρόνου ζωής ή απώλεια ενέργειας θα πρέπει να μη λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας.

Μια ποιοτική σύγκριση των διαφόρων τύπων δευτερογενών συσσωρευτών παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα. Τα διαφορετικά νούμερα που προκύπτουν σε συσσωρευτές ίδιου ηλεκτροχημικού συστήματος αποδεικνύουν την εξάρτηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας από τη δομή και το σχεδιασμό της μπαταρίας. Η κλίμακα αξιολόγησης είναι από το 1 έως το 5 (1 = το καλύτερο, 5 = το χειρότερο).

| Τύπος | | Ενεργειακή πυκνότητα | Ποκνότητα Ισχύος | Επίπεδη καμπύλη εκφόρτισης | Λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες | Διατήρηση φόρτισης | Αποδοχή φόρτισης | Απόδοση | Διάρκεια ζωής | Κόστος |
|-----------------------------------|-------------------------|----------------------|------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------|------------------|---------|---------------|--------|
| μολύβδου-οξέος | συσσωματωμένος (pasted) | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 3 | 2 | 3 | 1 |
| | σωληνοειδής | 4 | 5 | 4 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 |
| | Planté | 5 | 5 | 4 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 |
| | κλειστού τύπου | 4 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 |
| νικελίου-καδμίου | pocket | 5 | 3 | 2 | 1 | 2 | 1 | 4 | 2 | 3 |
| | sintered | 4 | 1 | 1 | 1 | 4 | 1 | 3 | 2 | 3 |
| | κλειστού τύπου | 4 | 1 | 2 | 1 | 4 | 2 | 3 | 3 | 2 |
| λιθίου | | 1 | 3 | 3 | 2 | 1 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| ιόντων λιθίου | | 1 | 2 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| νικελίου-μετάλλου υδριδίου | | 3 | 2 | 2 | 2 | 4 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| νικελίου-σιδήρου | | 5 | 5 | 4 | 5 | 5 | 2 | 5 | 1 | 3 |
| νικελίου-ψευδαργύρου | | 2 | 3 | 2 | 3 | 4 | 3 | 3 | 4 | 3 |
| ψευδαργύρου-αργύρου | | 1 | 1 | 4 | 3 | 1 | 3 | 2 | 5 | 4 |
| καδμίου-αργύρου | | 2 | 3 | 5 | 4 | 1 | 5 | 1 | 4 | 4 |
| ψευδαργύρου-μαγγανίου (αλκαλικοί) | | 2 | 4 | 5 | 3 | 1 | 4 | 4 | 5 | 2 |

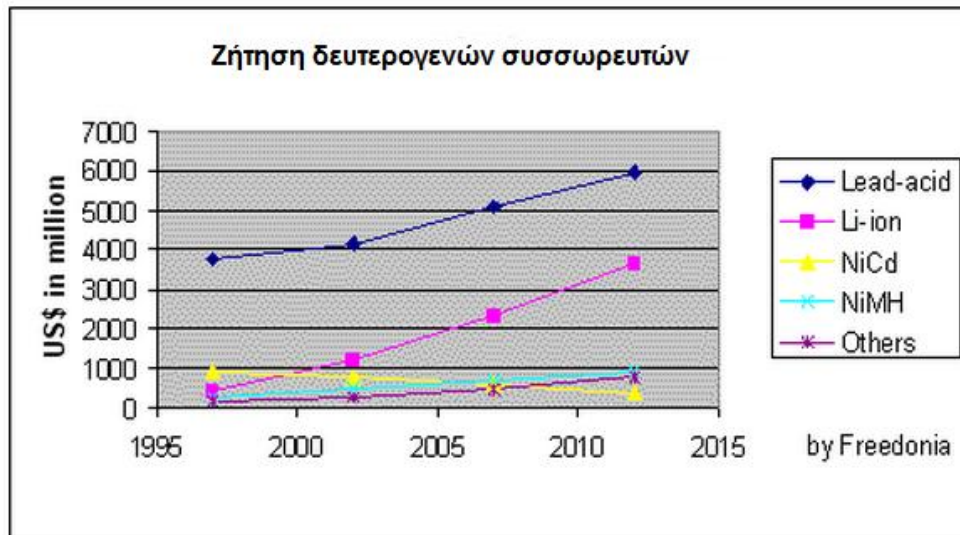
Πίνακας 2.20: Ποιοτική σύγκριση δευτερογενών συσσωρευτών [1]

Ο Πίνακας 2.21 που ακολουθεί συγκρίνει μόνο τους δημοφιλέστερους τύπους επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών, στηριζόμενος στις μέσες τιμές των εμπορικά διαθέσιμων μπαταριών.

| | μολύβδου -οξέος | νικελίου- καδμίου | νικελίου- μετάλλου υδριδίου | αλκαλικοί | ιόντων λιθίου | λιθίου- πολυμερούς |
|--|----------------------------|------------------------------|--|------------------|--------------------------|-------------------------------|
| κύκλοι ζωής (έως 80% της χωρητικότητας) | 50 με 300 | 1500 | 300 με 500 | 50 | 500 με 1000 | 300 με 500 |
| χρόνος ταχείας φόρτισης | 8 με 16 ώρες | τυπικά 1 ώρα | 2 με 4 ώρες | 2 με 3 ώρες | 2 με 4 ώρες | 2 με 4 ώρες |
| αντοχή στην υπερφόρτιση | υψηλή | μέτρια | χαμηλή | μέτρια | πολύ χαμηλή | χαμηλή |
| αυτοεκφόρτιση/ μήνα | 5% | 20% | 30% | 0.3% | 10% | ~10% |
| ονομαστική τάση στοιχείου | ~2V | 1.25V | 1.25V | 1.5V | 3.6V | 3.6V |
| όρια θερμοκρασίας (για την εκφόρτιση) | -20 με 60°C | -40 με 60°C | -20 με 60°C | 0 με 65°C | -20 με 60°C | 0 με 60°C |
| συντήρηση | 3 με 6 μήνες | 30 με 60 ημέρες | 60 με 90 ημέρες | δεν απαιτούν | δεν απαιτούν | δεν απαιτούν |
| έτος εμπορευματοποι- ησης | 1970 | 1950 | 1990 | 1992 | 1991 | 1999 |

Πίνακας 2.21: Σύγκριση δημοφιλέστερων δευτερογενών συσσωρευτών [16]

Όσον αφορά στη ζήτηση μεταξύ των διαφόρων τύπων δευτερογενών συσσωρευτών, οι μπαταρίες μολύβδου-οξέως έχουν κυριαρχήσει στην αγορά τα τελευταία χρόνια και αναμένεται να συνεχίσουν να παρουσιάζουν μια σταθερή αύξηση στη ζήτηση (κυρίως λόγω της χρήσης τους από τις αυτοκινητοβιομηχανίες). Αντίθετα, η ζήτηση των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου μειώθηκε και οι συγκεκριμένες μπαταρίες τείνουν να αντικαθίσταται από τις νικελίου-μετάλλου υδριδίου.



Εικόνα 2.16: Διάγραμμα ζήτησης επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών [17]

2.3 Κυψέλες καυσίμου

Άλλη μία κατηγορία συσσωρευτών μπορούν να θεωρηθούν οι κυψέλες καυσίμου. Η διαφορά των κυψελών καυσίμου από τους υπόλοιπους συσσωρευτές έγκειται στο ότι τα ενεργά υλικά των κυψελών καυσίμου δεν είναι αναπόσπαστο μέρος της συσκευής όπως στους συσσωρευτές, αλλά προστίθενται από μία εξωτερική πηγή όταν χρειάζεται ενέργεια. Έτσι, οι κυψέλες καυσίμου είναι δυνατόν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια συνεχώς, αρκεί τα ηλεκτρόδια να τροφοδοτούνται με ενεργά υλικά. Η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική γίνεται από την αντίδραση ενός αερίου ή υγρού καυσίμου με οξυγόνο. Όπως οι συσσωρευτές, έτσι και οι κυψέλες καυσίμου, απαρτίζονται από δύο ηλεκτρόδια και από τον ηλεκτρολύτη ανάμεσά τους. Το ένα ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται με αέριο ή υγρό καύσιμο και το άλλο με οξυγόνο, ενώ τόσο τα ηλεκτρόδια όσο και ο ηλεκτρολύτης δεν πρέπει να αλλοιώνονται από την αντίδραση που συντελείται.

Η απλούστερη κυψέλη καυσίμου λειτουργεί με υδρογόνο και οξυγόνο. Το οξυγόνο αντλείται από τον αέρα και το υδρογόνο περιέχεται σε ένα συμπιεσμένο δοχείο. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα καύσιμα όπως υδρογονάνθρακες (για παράδειγμα φυσικό αέριο), αλκοόλες (για παράδειγμα μεθανόλη), προπάνιο και βουτάνιο.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές κυψελών καυσίμου με διαφορετικά πλεονεκτήματα η κάθε μία που βρίσκουν εφαρμογή από αυτοκίνητα και γεννήτριες μεγάλης ισχύος έως σε διαστημόπλοια, όπου η απόδοση και η αξιοπιστία έχουν μεγάλη σημασία. Μερικές από αυτές τις παραλλαγές αναφέρονται συνοπτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

| Τύπος κυψέλης καυσίμου | Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα | Εφαρμογές | Κατάσταση |
|---|---|--|--|--|
| Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (P.E.M.F.C.) | συμπαγής σχεδίαση, σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής, γρήγορη εκκίνηση, λειτουργία σε χαμηλή θερμοκρασία, βαθμός απόδοσης 50%, χρήση από μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες | υψηλό κόστος, βαρύς βοηθητικός εξοπλισμός, περίπλοκη απομάκρυνση παραγόμενου νερού & θερμότητας | κίνηση (λεωφορεία, αυτοκίνητα), φορητή ισχύς, μεσαία με μεγάλη σταθερή παραγωγή ισχύος (σπίτια, βιομηχανίες) | ευρέως ανεπτυγμένο, περιορισμένη παραγωγή, πολλά υποσχόμενη τεχνολογία |
| Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (A.F.C.) | χαμηλό κόστος κατασκευής & λειτουργίας, δε χρειάζεται βαρύ συμπιεστή, γρήγορη χημική αντίδραση καθόδου | μεγάλο μέγεθος, χρειάζεται καθαρό υδρογόνο & οξυγόνο, χρήση διαβρωτικού υγρού ηλεκτρολύτη | επίγειες μεταφορές (γερμανικά υποβρύχια) διαστημόπλοια (NASA) | πρώτης γενιάς τεχνολογία, ανανεωμένο ενδιαφέρον λόγω χαμηλού κόστους |
| Κυψέλες καυσίμου με τετηγμένα ανθρακικά άλατα (M.C.F.C) | υψηλή απόδοση, χρησιμοποιεί θερμότητα για λειτουργία τουρμπίνων (συμπαράγωγή) | περιορισμένη διάρκεια ζωής, αστάθεια ηλεκτρολύτη (μίγματα ανθρακικού καλίου & ανθρακικού λιθίου) | μεγάλης ισχύος γεννήτριες | καλή ανάπτυξη, ημι-εμπορευματοποιημένοι |
| Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (P.A.F.C.) | εμπορικά διαθέσιμοι, χρησιμοποιεί θερμότητα για συμπαραγωγή, επιεικής σε καύσιμα | χαμηλή απόδοση, υψηλό κόστος καταλύτη (λευκόχρυσος) | μεσαίας με μεγάλης ισχύος γεννήτριες | ανταγωνίζεται τα P.E.M.F.C. |
| Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (S.O.F.C.) | υψηλή απόδοση, επιεικής σε καύσιμα, χρησιμοποιεί απευθείας φυσικό αέριο, χρησιμοποιεί θερμότητα για συμπαραγωγή | υψηλή θερμοκρασία, υψηλό κόστος, χαμηλή ειδική ισχύς, προβλήματα οξείδωσης | μεσαίας με μεγάλης ισχύος γεννήτριες | η πιο νέα τεχνολογία, σημαντική ανακάλυψη για έρευνα |
| Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (D.M.F.C.) | συμπαγής σχεδίαση, δε χρειάζεται συμπιεστή ή υγροποιητή, χρησιμοποιεί απευθείας μεθανόλη σε υγρή μορφή | περίπλοκη δομή, αργή απόκριση στο φορτίο, χαμηλή απόδοση (20%) | κατάλληλο για φορητές και σταθερές εφαρμογές | εργαστηριακά πρότυπα |

Πίνακας 2.22: Τύποι κυψελών καυσίμου, πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα, εφαρμογές [18]

Κεφάλαιο 3

Μοντελοποίηση συστημάτων συσσωρευτών

Ερευνητές σε όλο τον κόσμο αναπτύσσουν πληθώρα μοντέλων συσσωρευτών ακολουθώντας διαφορετική προσέγγιση και βαθμούς πολυπλοκότητας. Προσπαθούν να αποδώσουν τη συμπεριφορά των διαφόρων συστημάτων συσσωρευτών για συγκεκριμένο σκοπό, που μπορεί να ποικίλει από το σχεδιασμό του ίδιου του συσσωρευτή, τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του και την πρόβλεψη της απόδοσής του μέχρι τη προσομοίωση ενός ολόκληρου συστήματος.

Στο κεφάλαιο αυτό, γίνεται αναφορά σε μερικές από τις δεκάδες μελέτες ερευνητών που σχετίζονται με τη συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών. Σε κάθε αναφορά δίνεται έμφαση αποκλειστικά ή κυρίως στα κυκλώματα προσομοίωσης των συσσωρευτών και παραλείπονται οι λεπτομέρειες και οι αναλύσεις των υπόλοιπων στοιχείων της έρευνας, όσο αυτό είναι δυνατό.

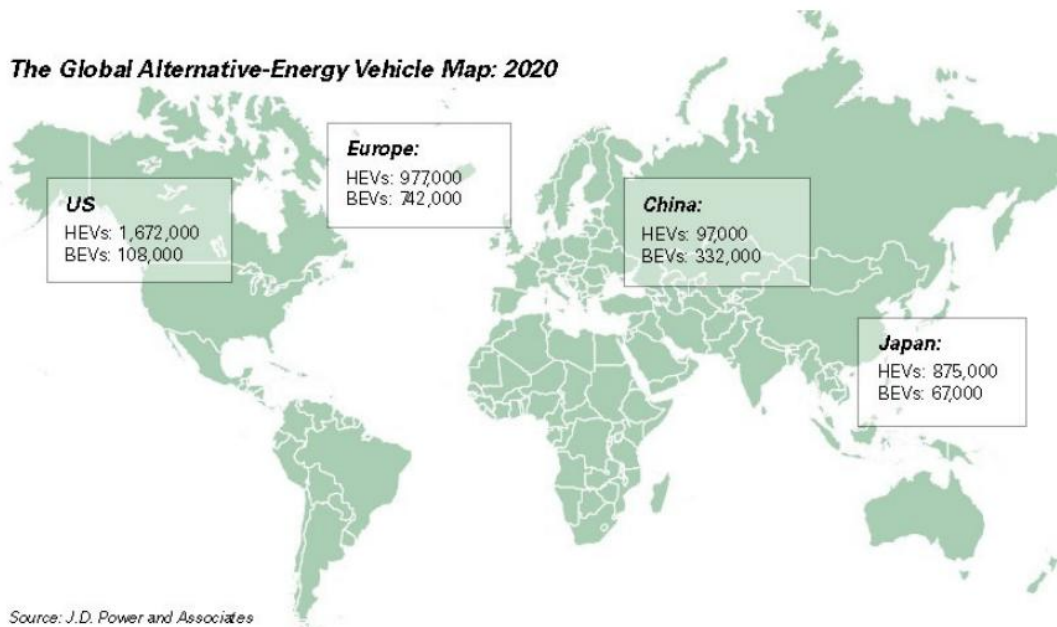
Η οργάνωση του κεφαλαίου και ο χωρισμός των υποενοτήτων του έγινε με βάση το προτεινόμενο μοντέλο του συσσωρευτή και τον τομέα της εφαρμογής του. Η αναζήτηση και η ανάλυση των μελετών επικεντρώθηκε κυρίως σε συσσωρευτές με εφαρμογή σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα, χωρίς όμως αυτό να είναι δεσμευτικό.

3.1 Ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα

Όλο και περισσότερα ανησυχητικά στοιχεία προκύπτουν σχετικά με την καταστροφή του περιβάλλοντος και την εξάντληση της ενέργειας. Οι σύγχρονες βιομηχανικές οικονομίες στηρίζονται σε μεγάλο βαθμό στα ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, αυτή η μη ανανεώσιμη μορφή ενέργειας εξαντλείται με αισθητό ρυθμό με αποτέλεσμα οι εναλλακτικές ενέργειες να παίζουν τον κύριο ρόλο στην βιώσιμη ανάπτυξη των ανθρώπων και των κοινωνιών. Επιπλέον, η κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων μέσω του φαινομένου του θερμοκηπίου επιδεινώνει τις κλιματικές αλλαγές που συντελούνται σε παγκόσμιο επίπεδο. Κάτω υπό αυτές τις συνθήκες, έχουν υπάρξει μεγάλες αλλαγές στην τροφοδότηση ενέργειας, καθώς όλο και περισσότερες ανανεώσιμες μορφές ενέργειας, όπως η αιολική και η ηλιακή, διεισδύουν στα ηλεκτρικά δίκτυα. Ταυτόχρονα, εκπροσωπώντας την πλευρά της κατανάλωσης ενέργειας, τα ηλεκτρικά οχήματα θεωρούνται μια φιλική προς το περιβάλλον και οικονομικά αποδοτική εναλλακτική των συμβατικών οχημάτων.

Τα τελευταία χρόνια, κυβερνήσεις σε όλο τον κόσμο δίνουν μεγάλη σημασία στην ανάπτυξη των ηλεκτρικών οχημάτων. Για παράδειγμα, η αμερικάνικη κυβέρνηση έχει ξεκινήσει μια σειρά κινήτρων τόσο για τις αυτοκινητοβιομηχανίες όσο και για τους καταναλωτές με σκοπό την προώθηση της αγοράς ηλεκτρικών και υβριδικών οχημάτων. Τα αποτελέσματα της ανάπτυξης της συγκεκριμένης αγοράς θα φανούν το 2015 με 2017 με εκτιμώμενες πωλήσεις 1 με 1.5 εκατομμυρίων plug-in υβριδικών οχημάτων (δηλαδή υβριδικών οχημάτων που έχουν τη δυνατότητα να φορτίζονται και μέσω σύνδεσης στο δίκτυο). Επίσης, και η Κίνα δίνει μεγάλη έμφαση στην αγορά ηλεκτρικών οχημάτων ως μιας στρατηγικής σημασίας αναδυόμενη

βιομηχανία και σκοπεύει να αναπτύξει αστικά, δημόσια και ιδιωτικά, συγκοινωνιακά δίκτυα με ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή, στα τέλη του 2008, σε συνεργασία με την Ευρωπαϊκή Τράπεζα Επενδύσεων παρουσίασαν την Ευρωπαϊκή Πρωτοβουλία «Πράσινων» Αυτοκινήτων (European Green Cars Initiative) με αρχικό προϋπολογισμό 5 δισεκατομμύρια ευρώ [19].



Εικόνα 3.1: Παγκόσμιος χάρτης πρόβλεψης ηλεκτρικών (BEV) και υβριδικών (HEV) οχημάτων για το 2020 [19]

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, γίνεται κατανοητή η ιδιαίτερη βαρύτητα που έχει δοθεί στην έρευνα και την ανάπτυξη της τεχνολογίας των ηλεκτρικών, υβριδικών και plug-in υβριδικών οχημάτων και ιδίως στην τεχνολογία που έχει άμεση ή έμμεση σχέση με τους συσσωρευτές τους.

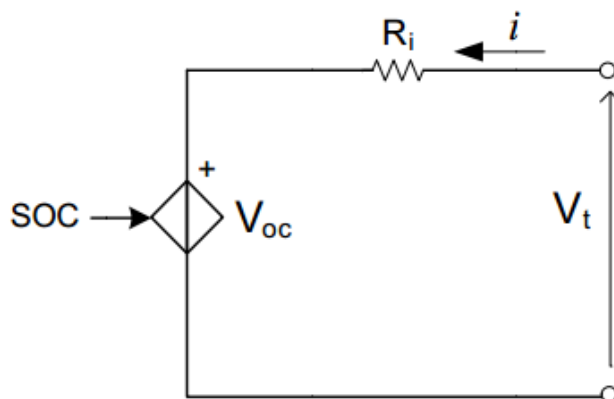
Παρακάτω, παρουσιάζονται τρεις μελέτες που σχετίζονται με τη καμπύλη ζήτησης και την πρόβλεψη της κατάστασης φόρτισης των συσσωρευτών που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα αντίστοιχα, καθώς και μια διαφορετική προσέγγιση για την τροφοδότηση ενός υβριδικού οχήματος.

3.1.1 Καμπύλη ζήτησης και πρόβλεψη της κατάστασης φόρτισης (SOC)

Μελέτη της καμπύλης ζήτησης των συσσωρευτών που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά οχήματα κάτω από διαφορετικές συνθήκες φόρτισης [20]

Στη συγκεκριμένη μελέτη, η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται έχει σκοπό τη μοντελοποίηση μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας ηλεκτρικού οχήματος (EV) για τη μελέτη της καμπύλης ζήτησης κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Ο τύπος της μπαταρίας που έχει επιλεγεί είναι ιόντων λιθίου, εξαιτίας των νέων τάσεων και εξελίξεων στον τομέα των ηλεκτρικών οχημάτων. Σύμφωνα με έρευνες αγοράς που έχουν γίνει, εκτιμάται ότι έως το 2015, περισσότερο από το 70% των ηλεκτρικών οχημάτων θα

χρησιμοποιούν συσσωρευτές ιόντων λιθίου. Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται, απεικονίζεται παρακάτω.



Εικόνα 3.2: Μοντέλο συσσωρευτή ηλεκτρικού οχήματος [20]

Το κυκλωματικό ισοδύναμο αποτελείται από μία ελεγχόμενη πηγή τάσης V_{OC} σε σειρά με την ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση R_i του ηλεκτροχημικού στοιχείου του συσσωρευτή. Η τάση V_t είναι η τάση στους ακροδέκτες της μπαταρίας. Η μόνη μεταβλητή του συστήματος είναι η SOC (state of charge, κατάσταση φόρτισης), η οποία ορίζεται από τον τύπο:

$$SOC = \frac{Q}{Q_{nom}} \quad (1)$$

όπου:

Q είναι η πραγματική χωρητικότητα που είναι αποθηκευμένη στη μπαταρία, (Ah)

Q_{nom} είναι η ονομαστική χωρητικότητα της μπαταρίας, (Ah)

Εάν εξαιρέσουμε την απόδοση του συσσωρευτή κατά τη φόρτιση, η κατάσταση φόρτισης SOC συναρτήσει του χρόνου γίνεται:

$$\frac{dSOC}{dt} = \frac{i}{Q_{nom}} \quad (2)$$

όπου i είναι το ρεύμα φόρτισης/εκφόρτισης.

Η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} της μπαταρίας σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$V_{OC}(Q) = V_o - \frac{K \cdot Q_{nom}}{Q_{nom} - Q} + A \cdot e^{(-B \cdot Q)} \quad (3)$$

όπου:

A είναι το εκθετικό εύρος ζώνης (V)

B είναι η εκθετική αντίστροφη χρονική σταθερά (Ah)⁻¹

V_o είναι η σταθερή τάση της μπαταρίας (V)

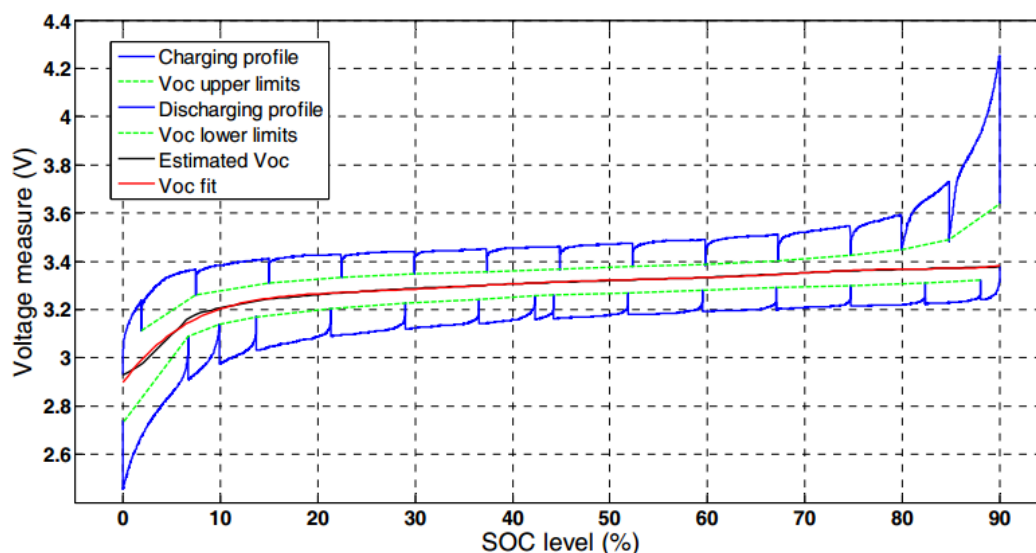
K είναι η πόλωση της τάσης (V)

Είναι προφανές από την τελευταία σχέση (3) ότι η τάση του συσσωρευτή είναι συνάρτηση της πραγματικής χωρητικότητας Q , η οποία είναι μία άλλη έκφραση της κατάστασης χωρητικότητας SOC, σύμφωνα με τη σχέση (2). Η τάση V_t στους ακροδέκτες της μπαταρίας προκύπτει εύκολα, εάν προσθέσουμε στη (3) την πτώση τάσης που προκαλείται λόγω της εσωτερικής αντίστασης του συσσωρευτή.

$$V_t = V_{OC} + i \cdot R_i \quad (4)$$

Η πτώση τάσης θεωρείται θετική κατά τη διάρκεια της φόρτισης και αρνητική κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης. Η εσωτερική αντίσταση του συσσωρευτή αναγράφεται στα datasheets του κατασκευαστή.

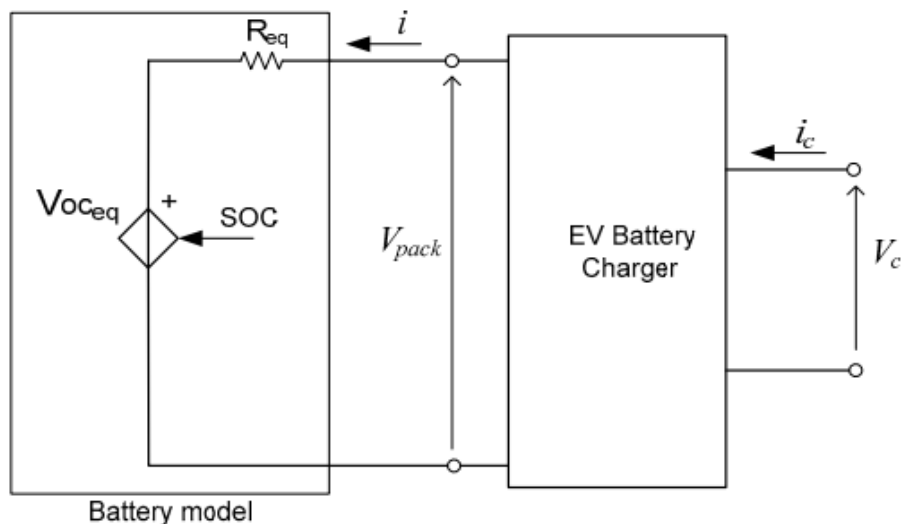
Στη συγκεκριμένη μελέτη, οι ερευνητές εκτέλεσαν δύο προσομοιώσεις. Στην πρώτη προσομοίωση, σκοπός ήταν η εύρεση της τάσης της μπαταρίας συναρτήσει της SOC, καθώς και η αξιολόγηση των καμπυλών φόρτισης και εκφόρτισης που έδινε ο κατασκευαστής. Οι καμπύλες που προέκυψαν απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 3.3: Αξιολόγηση καμπυλών τάσης ενός EV συσσωρευτή ιόντων λιθίου [20]

Κατά τη διάρκεια της φόρτισης παρατηρείται μία ταχεία αύξηση της τάσης στο διάστημα μεταξύ 85% και 90% της κατάστασης φόρτισης SOC. Δεδομένου ότι για να έχει ένας συσσωρευτής καλή διάρκεια ζωής απαιτείται ένα ελάχιστο επίπεδο SOC 20%, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το παράθυρο 20%-90% της SOC είναι ένα κατάλληλο ενεργειακό εύρος για τους συσσωρευτές των ηλεκτρικών οχημάτων. Η φόρτιση ενός συσσωρευτή ηλεκτρικού οχήματος πάνω από το 90% έχει δείξει ότι συμβάλλει στην ταχύτερη φθορά του, ενώ επίσης και η εκφόρτιση του συσσωρευτή κάτω από το 20% της SOC είναι καλό να αποφεύγεται.

Η δεύτερη προσομοίωση αποτελεί το κυρίως θέμα της μελέτης και αφορά στη φόρτιση μιας μπαταρίας ενός ηλεκτρικού οχήματος. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται παρακάτω.



Εικόνα 3.4: Μοντέλο συσσωρευτή EV κατά τη διάρκεια της φόρτισης [20]

Το μοντέλο της μπαταρίας αντιστοιχεί στο κυκλωματικό ισοδύναμο που περιγράφηκε προηγουμένως, ενώ εδώ έχει προστεθεί και ο φορτιστής. Στην πλευρά του δικτύου της τάσης, ο φορτιστής τροφοδοτείται με τάση V_C και απορροφά ρεύμα i_c κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Στην πλευρά του συσσωρευτή, τα V_{pack} και i αντιστοιχούν στην τάση και το ρεύμα, αντίστοιχα, που απορροφά ο συσσωρευτής. Οι παράμετροι V_{OCeq} και R_{eq} είναι η ισοδύναμη τάση και αντίσταση, αντίστοιχα, του συσσωρευτή. Στηριζόμενοι στα αποτελέσματα ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου του συγκεκριμένου τύπου συσσωρευτή, εξάγονται αποτελέσματα για τις διάφορες παραμέτρους μιας πραγματικής μπαταρίας ηλεκτρικού οχήματος. Αναφορικά με τη ζήτηση, ένας συσσωρευτής αποτελούμενος από 110 ηλεκτροχημικά στοιχεία, τάσης 3.2V και χωρητικότητας 40Ah συνδεδεμένα σε σειρά, χρειάζεται τάση 352V.

| Parameter name | Unit | Value |
|--|----------|-------|
| Nominal EV battery energy, E_{nom} | kWh | 14 |
| Nominal EV battery cell voltage, V_{nom} | V | 3.2 |
| Nominal EV battery voltage, V_B | V | 352 |
| Nominal EV battery capacity, Q_{nom} | Ah | 40 |
| Equivalent resistive impedance, R_{eq} | Ω | 1.1 |

Πίνακας 3.1: Πίνακας παραμέτρων συσσωρευτή EV [20]

Αναλόγως τη μέθοδο της φόρτισης που χρησιμοποιείται, μπορούν να παρουσιαστούν αλλαγές στη ζήτηση ενός συσσωρευτή ηλεκτρικού οχήματος. Ο φορτιστής μοντελοποιήθηκε ως ένας μονοφασικός AC/DC converter με απόδοση η , και οι δύο διαφορετικές μέθοδοι φόρτισης που δοκιμάστηκαν αφορούσαν η πρώτη (CC-CV) σε σταθερό ρεύμα στην πλευρά της μπαταρίας έως ότου φθάσει στη μέγιστη τάση και σταθερή τάση έως ότου η μπαταρία φορτιστεί πλήρως, και η δεύτερη (CP-CV) σε σταθερή ισχύ έως ότου φθάσει στη μέγιστη τάση και στη συνέχεια σταθερή τάση έως ότου επιτευχθεί επίπεδο SOC 100%.

Η μελέτη έδειξε ότι η φόρτιση ενός συσσωρευτή με τη μέθοδο CC-CV διαρκεί λιγότερο από ότι με τη μέθοδο CP-CV, ενώ και οι δύο τρόποι φόρτισης παρουσιάζουν γραμμική κατάσταση φόρτισης έως περίπου το 95% της SOC. Από την άλλη πλευρά, στη μέθοδο CC-CV φάνηκε ότι απαιτείται ένα επιπλέον φορτίο της τάξης του 11.4% όταν η μπαταρία εισέρχεται στην περιοχή της σταθερής τάσης (CV). Αυτό εγείρει ανησυχίες σχετικά με τους περιορισμούς των δικτύων της τάσης σε αστικές περιοχές. Η μέθοδος φόρτισης CP-CV εξασφαλίζει ότι το καθορισμένο επίπεδο ισχύος δεν θα ξεπεραστεί.

Τέλος, η προσομοίωση της φόρτισης της μπαταρίας πραγματοποιήθηκε άλλη μία φορά, χρησιμοποιώντας συντελεστή απόδοσης $n=0.88\%$ (στην πρώτη περίπτωση, ο συντελεστής απόδοσης αγνοήθηκε). Τα αποτελέσματα έδειξαν ίδιας μορφής καμπύλες ζήτησης, ωστόσο ο χρόνος φόρτισης αυξήθηκε κατά 14%.

Ένας νέος αλγόριθμος πρόβλεψης σε πραγματικό χρόνο της κατάστασης φόρτισης μιας μπαταρίας μολύβδου-οξέος VRLA (valve regulated lead-acid battery, ρυθμιζόμενη με βαλβίδα) για υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα [21]

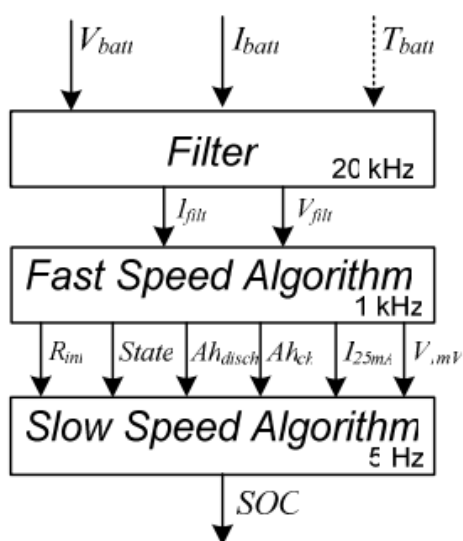
Ένα υβριδικό ηλεκτρικό όχημα (HEV) λειτουργεί με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού κινητήρα σε συνδυασμό με ένα κινητήρα εσωτερικής καύσης. Η μείωση της κατανάλωσης καυσίμου του υβριδικού ηλεκτρικού οχήματος σχετίζεται άμεσα με τη γνώση της κατάστασης φόρτισης (SOC) της μπαταρίας. Ένα σύγχρονο σύστημα καταγραφής των ενδείξεων της μπαταρίας ενός υβριδικού ηλεκτρικού οχήματος πρέπει να παρέχει ένα έξυπνο σύστημα διαχείρισης της ενέργειας περιλαμβάνοντας πληροφορίες για την ικανότητα εκκίνησης του οχήματος, τη μέγιστη ισχύ εκφόρτισης και τη μέγιστη απορρόφηση ρεύματος φόρτισης κατά την πέδηση με ανατροφοδότηση. Εξαιτίας όμως της μη γραμμικότητας του συσσωρευτή, χρειάζεται να προσδιοριστεί μια μεταβλητή που θα σχετίζεται με τις παραπάνω πληροφορίες. Η μεταβλητή αυτή, είναι η κατάσταση φόρτισης SOC. Η σημαντικότερη προϋπόθεση στην εκτίμηση της SOC είναι το σφάλμα της μεθόδου να περιορίζεται κάτω από το 5%.

Σε κάποιες μελέτες, η μοντελοποίηση του συσσωρευτή πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού κυκλώματος με παραμέτρους R, C , το οποίο τροφοδοτείται από μεταβαλλόμενη τάση που αντιστοιχεί στην τάση ανοιχτοκύκλωσης. Οι τιμές των R, C διαφέρουν στη φόρτιση και την εκφόρτιση. Το μοντέλο αυτό, το οποίο διαφέρει από αυτό που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη μελέτη, όπως θα δούμε παρακάτω, έχει το μειονέκτημα ότι είναι κατάλληλο μόνο για την προσομοίωση των δυναμικών χαρακτηριστικών ενός συσσωρευτή για μικρά χρονικά διάστημα και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αξιόπιστη εκτίμηση της κατάστασης φόρτισης.

Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί τα φίλτρα Kalman για την υλοποίηση μιας προσαρμοστικής μεθόδου εκτίμησης της SOC. Τα φίλτρα Kalman έχουν τη βάση τους στην αριθμητική περιγραφή του συστήματος ενός συσσωρευτή. Η προσαρμοστικότητα της μεθόδου στηρίζεται στη σύγκριση των εκτιμώμενων τιμών με τη παρατηρούμενη συμπεριφορά του συσσωρευτή. Η σύγκριση, ωστόσο, δεν είναι

πάντα δυνατή. Στις διάφορες μελέτες που χρησιμοποίησαν τη μέθοδο των φίλτρων Kalman, συμπεραίνεται ότι η μέθοδος αποτελεί μία καλή λύση για τη μακροπρόθεσμη εκτίμηση της SOC. Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος μειονεκτεί καθώς απαιτεί ένα ακριβές μοντέλο των δυναμικών των ηλεκτροχημικών στοιχείων, τα οποία μεταβάλλονται με την ηλικία του συσσωρευτή. Τέλος, χρειάζεται πολύ χρόνο για να φθάσει σε μικρά σφάλματα και οι υπολογισμοί που χρησιμοποιεί απαιτούν ισχυρούς επεξεργαστές, αυξάνοντας έτσι το κόστος των μελετών.

Εδώ, προτείνεται ένας καινούριος αλγόριθμος. Ο προτεινόμενος αλγόριθμος εκτίμησης της κατάστασης φόρτισης αποτελείται από τρία μέρη: ένα φίλτρο, έναν αλγόριθμο fast speed και ένα αλγόριθμο slow speed.



Εικόνα 3.5: Block διάγραμμα του αλγορίθμου πρόβλεψης της SOC [21]

Το πρώτο μέρος του αλγορίθμου είναι ένα φίλτρο το οποίο αποκόπτει το θόρυβο υψηλής συχνότητας που συναντάται στο περιβάλλον των οχημάτων.

Το δεύτερο μέρος, είναι ο αλγόριθμος fast speed με συχνότητα 1kHz για να ανιχνεύει με μεγάλη ακρίβεια την εσωτερική αντίσταση του συσσωρευτή και να μετρά την ολοκλήρωση του ρεύματος κατά τις μεταβατικές περιόδους (εκκίνησης ή υπερτροφοδότησης του κινητήρα). Ο σκοπός του fast speed αλγορίθμου είναι:

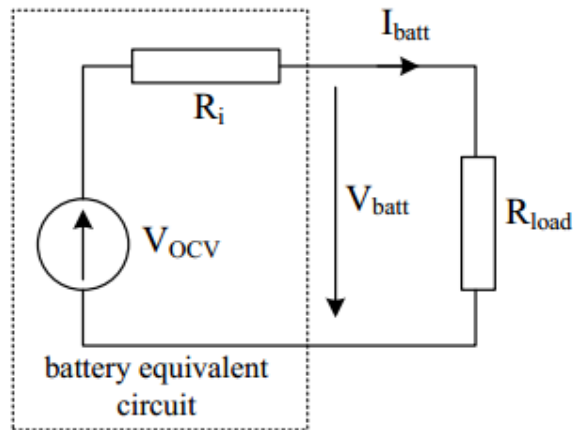
- να «φιλτράρει» την τάση και το ρεύμα
- να υπολογίζει με τη μέθοδο ολοκλήρωσης του ρεύματος τα αμπερώρια που φορτίστηκαν ή εκφορτίστηκαν
- να εκτιμά την εσωτερική αντίσταση του συσσωρευτή
- να υπολογίζει την απόδοση του συσσωρευτή
- να ανιχνεύει αν το ρεύμα είναι σταθερό ή όχι.

Όλα τα παραπάνω μεγέθη δίνονται ως είσοδοι στο low speed αλγόριθμο.

Η ακρίβεια της μέτρησης της εσωτερικής αντίστασης εξαρτάται από τη μεταβολή του ρεύματος (di/dt). Για μεγάλη κλίση ρεύματος ($di/dt=40A/ms$) η

εσωτερική αντίσταση υπολογίζεται με μεγάλη ακρίβεια, ενώ για μικρές μεταβολές ($di/dt=5A/ms$), η ακρίβεια επηρεάζεται από λάθη έως και 35%.

Η απόδοση της μπαταρίας στα συμβατικά οχήματα είναι γενικά υψηλή διότι η μπαταρία συνήθως λειτουργεί με χαμηλό ρυθμό εκφόρτισης και σπανίως με υψηλό. Στα υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα ωστόσο, οι μεγάλες μεταβολές είναι συχνές, ειδικά στην αστική οδήγηση, με αποτέλεσμα η εκτίμηση της SOC του συσσωρευτή μέσω της ολοκλήρωσης του ρεύματος να είναι λανθασμένη. Για την βελτιστοποίηση της εκτίμησης χρειάζεται να ληφθεί υπόψη η απόδοση του συσσωρευτή του HEV. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται το παρακάτω κύκλωμα μοντελοποίησης της μπαταρίας.



Εικόνα 3.6: Μοντέλο VRLA συσσωρευτή υβριδικού ηλεκτρικού οχήματος [21]

Ο συσσωρευτής που μοντελοποιήθηκε είναι μολύβδου-οξέος με ρυθμιζόμενη βαλβίδα (VRLA) 12V και χωρητικότητα 55Ah. Η εσωτερική του αντίσταση R_i κυμαίνεται μεταξύ [8-20mΩ].

Η απόδοση του συσσωρευτή δίνεται από τον τύπο:
$$n_{batt} = \frac{R_{load}}{R_i + R_{load}}$$

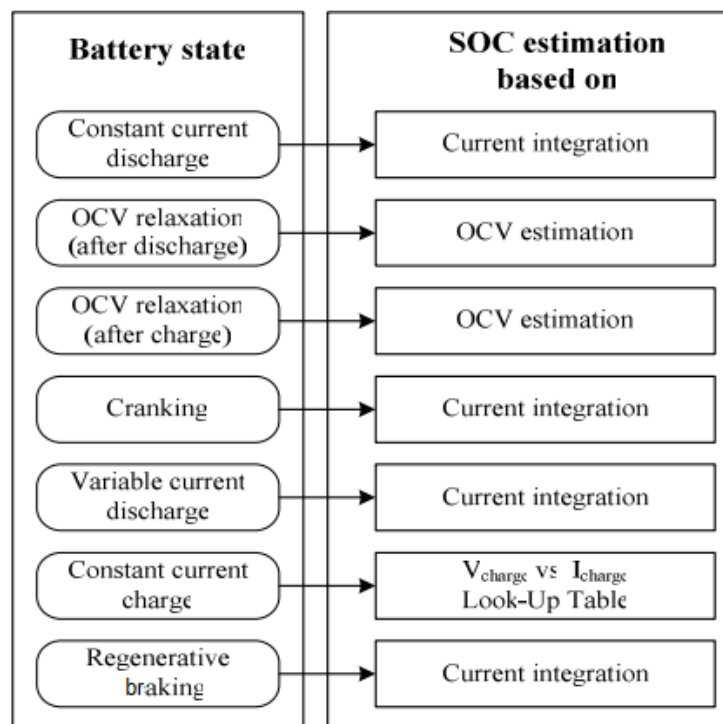
Ο τύπος της απόδοσης δείχνει ότι σε χαμηλό ρυθμός εκφόρτισης, για παράδειγμα 12.5A, η αντίσταση φορτίου R_{load} είναι περίπου 1Ω και επομένως η απόδοση είναι 99.1%. Στην περίπτωση υψηλού ρυθμού εκφόρτισης, για παράδειγμα 200A, η R_{load} είναι περίπου 0.05Ω, το οποίο σημαίνει απόδοση στα 83.3%. Γενικά, μπορεί να διαπιστωθεί ότι η απόδοση της μπαταρίας μειώνεται όταν το ρεύμα τροφοδότησης αυξάνεται. Ωστόσο, ακόμα και σε μεγάλα φορτία, η απόδοση του συσσωρευτή θεωρείται καλή.

Το τρίτο μέρος του αλγορίθμου, ο slow speed αλγόριθμος, σκοπό έχει την αναγνώριση της φάσης λειτουργίας της μπαταρίας για την εφαρμογή στη συνέχεια της κατάλληλης μεθόδου πρόβλεψης της SOC που θα έχει το μικρότερο σφάλμα. Η διάρκεια ενός κύκλου λειτουργίας ενός συσσωρευτή έχει διαχωριστεί στα παρακάτω 7 στάδια λειτουργίας:

- **Σταθερό ρεύμα εκφόρτισης:** χαρακτηρίζεται από σταθερό ρεύμα εκφόρτισης και μικρή μεταβολή της τάσης για χαμηλού ρυθμού εκφορτίσεις.

- **Χαλάρωση (relaxation) της τάσης ανοιχτοκύκλωσης (OCV) μετά τη φόρτιση και μετά την εκφόρτιση:** σε αυτά τα στάδια, το ρεύμα του συσσωρευτή είναι πολύ μικρό (περίπου μηδενικό) και η χαλάρωση της τάσης γίνεται έως ότου φθάσει στην κατάσταση ισορροπίας
- **Εκκίνηση κινητήρα (cranking):** ο κινητήρας εσωτερικής καύσης για την ασφαλή εκκίνησή του χρειάζεται μεγάλη ροπή με αποτέλεσμα να τραβά υψηλό ρεύμα από το συσσωρευτή
- **Μεταβλητό ρεύμα εκφόρτισης:** σε αυτό το στάδιο, το ρεύμα εκφόρτισης δεν είναι σταθερό ούτε υψηλό
- **Φόρτιση σταθερού ρεύματος:** το ρεύμα μπορεί να είναι 5A ή 10A
- **Πέδηση με ανατροφοδότηση (regenerative braking):** χαρακτηρίζεται από μεγάλες μεταβολές του ρεύματος του συσσωρευτή

Κάθε στάδιο λειτουργίας έχει τη δική του μέθοδο πρόβλεψης της κατάστασης φόρτισης. Οι αντιστοιχίες σταδίου-μεθόδου απαριθμούνται παρακάτω.



Εικόνα 3.7: Αντιστοιχία κατάστασης συσσωρευτή και μεθόδου πρόβλεψης της SOC [21]

Με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω, οι ερευνητές της συγκεκριμένης μελέτης μοντελοποίησαν ένα κύκλωμα συσσωρευτή και έφτιαξαν έναν νέο αλγόριθμο πρόβλεψης της κατάστασης φόρτισης μιας μπαταρίας υβριδικού οχήματος. Στηριζόμενος στις καμπύλες ρεύματος-τάσης της μπαταρίας, ο αλγόριθμος επιλέγει μία από τις τέσσερις υπάρχουσες μεθόδους για την εκτίμηση της κατάστασης φόρτισης του συσσωρευτή, η οποία θα δώσει το βέλτιστο αποτέλεσμα. Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συσσωρευτή 48Vdc και 55Ah (σύνολο-πακέτο τεσσάρων συσσωρευτών), απέδειξαν ότι ο αλγόριθμος πληροί το κριτήριο του σφάλματος έως

5% στην εκτίμηση της SOC. Τα πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου αλγορίθμου είναι η καλή ακρίβεια, το μικρό κόστος υπολογισμού, η αξιοπιστία και η ταχύτητα.

3.1.2 Υβριδικό σύστημα τροφοδότησης για ηλεκτρικά οχήματα

Μία κυψέλη καυσίμου υδρογόνου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (H₂ PEM) και μία μπαταρία υψηλής ενεργειακής πυκνότητας: υβριδική πηγή ενέργειας ενός αστικού ηλεκτρικού οχήματος [22]

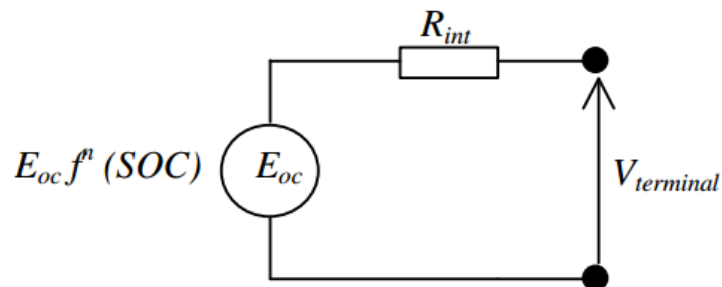
Στο συγκεκριμένο paper, εξετάζεται η χρήση κυψελών καυσίμου υδρογόνου με σκοπό την επέκταση της αυτονομίας ενός ηλεκτρικού οχήματος, του οποίου η κύρια πηγή ενέργειας προέρχεται από ένα συσσωρευτή υψηλής ενεργειακής πυκνότητας. Παρουσιάζονται τα μοντέλα προσομοίωσης των κυψελών καυσίμου και του συσσωρευτή και αξιολογείται η συνδυασμένη λειτουργία τους για τυπικές αστικές και προαστιακές οδικές διαδρομές. Οι στόχοι της έρευνας είναι να εξεταστούν οι πρωταρχικές τεχνικές δυσκολίες που σχετίζονται με την μελλοντική εμπορική εφαρμογή της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου στα συστήματα κίνησης των ηλεκτρικών οχημάτων. Έτσι, στα πλαίσια της έρευνας και για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, το όχημα αναφοράς είναι ένα λονδρέζικο ταξί που τροφοδοτείται από ένα σύστημα ενέργειας αποτελούμενο από δύο υψηλής μέγιστης ισχύος (32kW) και υψηλής θερμοκρασίας μπαταρίες ZEBRA και από κυψέλες καυσίμου υδρογόνου πολυμερισμένης μεμβράνης (H₂ PEM) 6kW (2x 3kW). Η υβριδική πηγή ενέργειας του οχήματος επιτρέπει στις κυψέλες καυσίμου PEM να λειτουργούν κυρίως σε σταθερή ισχύ και σε επίπεδα ισχύος που σχετίζονται με τη βέλτιστη απόδοση μετατροπής της ενέργειας των καυσίμων, ενώ η μπαταρία αφορά στα μέγιστα φορτία, στην ανάκτηση της ενέργειας για την πέδηση του οχήματος και στην παροχή του μεγαλύτερου μέρους της ζήτησης ενέργειας. Επομένως, οι κυψέλες καυσίμου συμβάλλουν κυρίως στην αύξηση της αυτονομίας του οχήματος.

Ένα κύριο πλεονέκτημα των οχημάτων που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου είναι η ανάπτυξη «καθαρότερων», πιο ενεργειακά αποτελεσματικών αυτοκινήτων, φορτηγών και λεωφορείων, τα οποία μπορούν αρχικά να λειτουργούν με συμβατικά καύσιμα μέσω τοπικής αναμόρφωσης, ενώ διαθέτουν την τεχνολογική βάση για μια μελλοντική κίνηση σε ανανεώσιμα και εναλλακτικά καύσιμα, όπως μεθανόλη, αιθανόλη, φυσικό αέριο και τελικά να στραφούν προς το υδρογόνο. Καθώς οι κυψέλες καυσίμου στηρίζονται στη χημεία και όχι στην καύση (όπως οι κινητήρες εσωτερικής καύσης), οι εκπομπές των κυψελών καυσίμου δυνητικά είναι πολύ λιγότερες από εκείνες του καθαρότερου καυσαερίου. Από την άλλη μεριά, οι κυψέλες καυσίμου στα συστήματα κίνησης έχουν βασικά λειτουργικά μειονεκτήματα τα οποία σχετίζονται με τη ρύθμιση της τάσης και την αδυναμία τους να δέχονται την κινητική ενέργεια του οχήματος κατά τη διάρκεια της πέδησης.

Όσον αφορά στους συσσωρευτές που χρησιμοποιεί η συγκεκριμένη έρευνα, η τεχνολογία των συσσωρευτών ZEBRA, τους καθιστά ένα σημαντικό υποψήφιο για την τροφοδότηση των μελλοντικών ηλεκτρικών οχημάτων. Οι συσσωρευτές ZEBRA έχουν περίπου 2.5 φορές μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τους συσσωρευτές

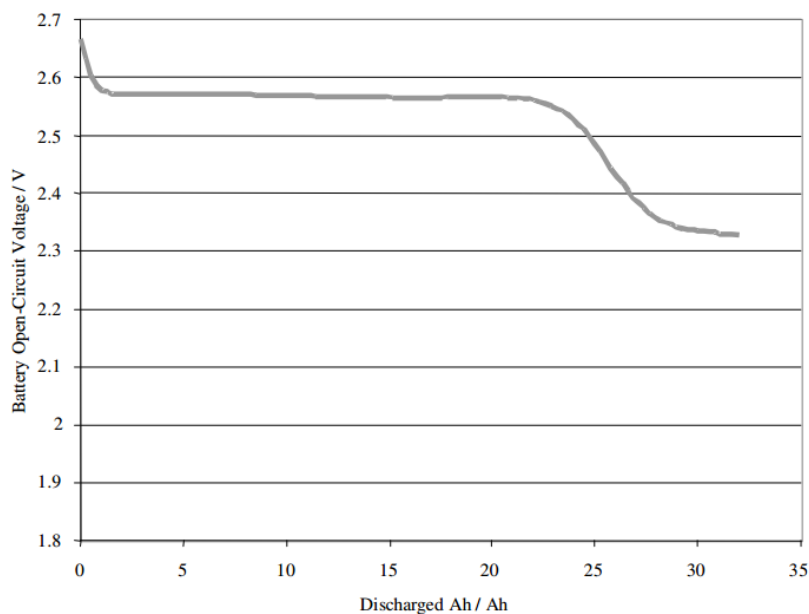
μολύβδου-οξέος (και 50% μεγαλύτερη από τους νικελίου-μετάλλου υδριδίου, NiMH), έχουν καλή πυκνότητα ισχύος για την επιτάχυνση και την απορρόφηση της ανατροφοδοτούμενης πέδησης, δεν απαιτούν συντήρηση, είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί στη θερμοκρασία, ασφαλείς και επίσης, το σημαντικότερο ίσως πλεονέκτημα για τις αυτοκινητοβιομηχανίες, έχουν χαμηλό κόστος κατασκευής. Έως τώρα, οι συγκεκριμένοι συσσωρευτές έχουν χρησιμοποιηθεί από τη Mercedes, τη BMW, την Opel, τη VW, τη Renault, τη Fiat και κάποιες ακόμα αυτοκινητοβιομηχανίες.

Η λειτουργία κίνησης ενός ηλεκτρικού οχήματος χαρακτηρίζεται από υψηλή ισχύ εκφόρτισης και φόρτισης για την επιτάχυνση και επιβράδυνση αντίστοιχα, του οχήματος. Καθώς η μπαταρία είναι αυτή που τροφοδοτεί το σύστημα κίνησης του οχήματος, η ρύθμιση της τάσης της μπαταρίας με το ρεύμα του φορτίου αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα κατά τη μοντελοποίηση του συσσωρευτή. Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της μπαταρίας απεικονίζεται παρακάτω.



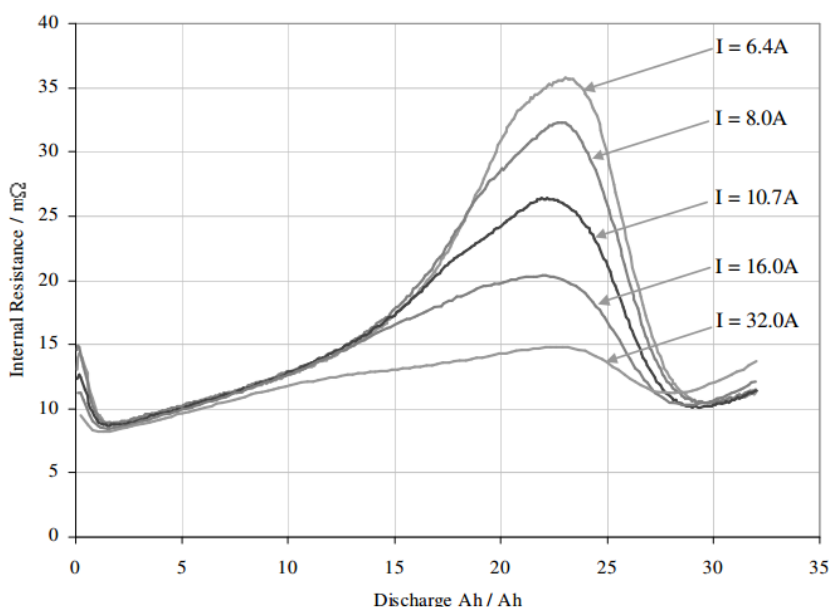
Εικόνα 3.8: Ισοδύναμο κύκλωμα συσσωρευτή [22]

Το ίδιο κυκλωματικό ισοδύναμο χρησιμοποιήθηκε και για τη μοντελοποίηση ενός συσσωρευτή μολύβδου-οξέος 12V με σκοπό να γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο συστημάτων συσσωρευτών ηλεκτρικών οχημάτων.



Εικόνα 3.9: Τάση ανοιχτοκύκλωσης ηλεκτροχημικού στοιχείου συσσωρευτή [22]

Η τάση ανοιχτοκύκλωσης του συσσωρευτή εξαρτάται από την κατάσταση φόρτισης (SOC) ή από τα αμπερώρια εκφόρτισης (Ah) και είναι ανεξάρτητη από το ρεύμα του φορτίου. Η εσωτερική αντίσταση R_{int} του συσσωρευτή προσδιορίστηκε πειραματικά και βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση των αμπερωρίων εκφόρτισης (Ah) και του ρυθμού του ρεύματος φόρτισης/εκφόρτισης.



Εικόνα 3.10: Εσωτερική αντίσταση ηλεκτροχημικού στοιχείου συσσωρευτή [22]

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, εξετάστηκαν τέσσερις περιπτώσεις για την αξιολόγηση του προτεινόμενου συστήματος τροφοδότησης. Στην πρώτη περίπτωση, εξήχθησαν αποτελέσματα για τους συσσωρευτές ZEBRA και στη δεύτερη για ένα συσσωρευτή μολύβδου-οξέος ίδιας μάζας, με σκοπό τη σύγκρισή τους. Στην τρίτη περίπτωση, η σύγκριση των διαφορετικών συσσωρευτών έγινε με παράμετρο να είναι ίδιου όγκου, ενώ στην τέταρτη περίπτωση, η οποία πραγματοποιήθηκε απλά από ενδιαφέρον, οι συσσωρευτές είχαν την ίδια ονομαστική ενέργεια. Τα αποτελέσματα τονίζουν καθαρά την υπεροχή των συσσωρευτών ZEBRA σε θέματα που σχετίζονται με τη μάζα και τον όγκο των μπαταριών, δείχνοντας αυξημένη αυτονομία 2.4 φορές για ίδια μάζα και 1.4 φορές για ίδιο όγκο. Αξιολογώντας τα παραπάνω αποτελέσματα υπό το πρίσμα της τροφοδότησης ενός οχήματος, η μείωση της μάζας του αυτοκινήτου είναι από τους πρωταρχικούς στόχους, καθώς αυτό επηρεάζει άμεσα τη μέγιστη ισχύ του συστήματος κίνησης. Σημαντικός είναι και ο παράγοντας του όγκου, ωστόσο στο συγκεκριμένο παράδειγμα του ταξί, δεν έπαιξε ιδιαίτερο ρόλο. Αξίζει να αναφερθεί ότι η προσομοίωση του συσσωρευτή μολύβδου-οξέος έγινε με την υπόθεση μιας σταθερής θερμοκρασίας 20°C. Κάτι τέτοιο σε ένα πραγματικό όχημα, συνεπάγεται την ύπαρξη ενός συστήματος ρύθμισης της θερμοκρασίας, το οποίο δε συνυπολογίστηκε στον όγκο και τη μάζα.

Άλλες δύο περιπτώσεις αξιολόγησαν το προτεινόμενο υβριδικό σύστημα τροφοδότησης για κυψέλες καυσίμου 2kW και 4kW αντίστοιχα. Και οι δύο, έδειξαν το πλεονέκτημα της πρόσθετης πηγής ενέργειας των κυψελών καυσίμου στην επέκταση της αυτονομίας και των ωρών λειτουργίας του οχήματος, χαρακτηριστικά επιθυμητά για κάποιο στόλο ταξί.

Συνοψίζοντας, η συγκεκριμένη μελέτη έδειξε ότι ο συνδυασμός κυψελών καυσίμου και συσσωρευτών είναι συμπληρωματικός για τέτοιες απαιτήσεις λειτουργίας, επεκτείνοντας την αυτονομία και ελαχιστοποιώντας τη μάζα των εγκατεστημένων κυψελών καυσίμου. Από την έρευνα φάνηκε η χρησιμότητα του συνδυασμού συστημάτων ενέργειας και ισχύς για την κίνηση ηλεκτρικών οχημάτων.

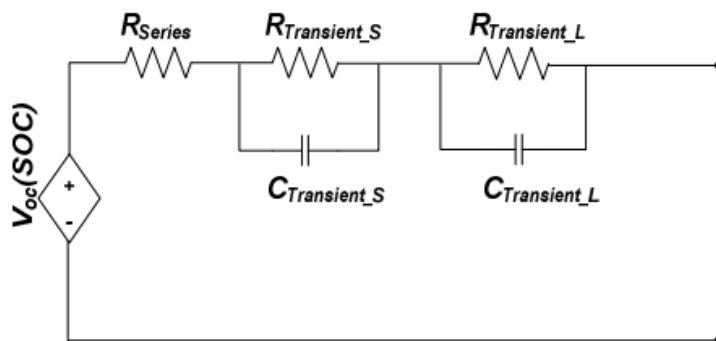
3.1.3 Σταθμοί ταχείας φόρτισης ηλεκτρικών οχημάτων

Οι δυναμικές επιπτώσεις των σταθμών ταχείας φόρτισης ηλεκτρικών οχημάτων στα ενεργά δίκτυα διανομής [23]

Η συγκεκριμένη μελέτη επικεντρώνεται στις δυναμικές επιπτώσεις που έχει η διαδικασία ταχείας φόρτισης των συσσωρευτών των ηλεκτρικών οχημάτων (EV) στα δίκτυα διανομής στα οποία έχουν διεισδύσει μεσαίας κλίμακας αιολικές πηγές ενέργειας. Αρχικά, προτείνεται το μοντέλο προσομοίωσης του συσσωρευτή ταχείας φόρτισης για την ανάλυση της δυναμικής του ευστάθειας. Στη συνέχεια, σχεδιάζονται μέθοδοι ελέγχου του AC-DC ανορθωτή και του DC-DC μετατροπέα των σταθμών φόρτισης έτσι ώστε να καλύπτουν τις απαιτήσεις της ταχείας φόρτισης και τελικώς, χρησιμοποιούνται διαφορετικές προσομοιώσεις για να διερευνηθούν οι επιπτώσεις στη δυναμική ευστάθεια των παρακείμενων δικτύων διανομής και των ενσωματωμένων αιολικών πηγών ενέργειας.

Αυτή τη στιγμή, υπάρχουν δύο μέθοδοι φόρτισης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να φορτιστούν οι συσσωρευτές EV. Συγκεκριμένα, υπάρχει ο συμβατικός τρόπος και η ταχεία φόρτιση. Με τη συμβατική φόρτιση, ένας συσσωρευτής φορτίζεται με ρυθμό έντασης 16-18A (για 100Ah) και χρειάζεται κατά μέσο όρο 8-10 ώρες για πλήρη φόρτιση. Αντίθετα, στην ταχεία φόρτιση ο συσσωρευτής φορτίζεται με ρυθμό έντασης 40-60A (για 100Ah), δηλαδή 3 με 4 φορές υψηλότερο. Η μέθοδος της ταχείας φόρτισης έκανε πραγματικότητα τη δυνατότητα ενός ταξιδιού με ηλεκτρικό όχημα και τείνει να κυριαρχήσει στους σταθμούς φόρτισης ηλεκτρικών οχημάτων.

Το προτεινόμενο μοντέλο συσσωρευτή ιόντων λιθίου (Li-ion) που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της ευστάθειας απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα και στηρίζεται στο μοντέλο των Chen, Mora, που αναφέρεται αναλυτικά στη συνέχεια του κεφαλαίου.



Εικόνα 3.11: Προτεινόμενο ισοδύναμο κύκλωμα συσσωρευτή LI-ion [23]

Στα ηλεκτρικά οχήματα, η απαιτούμενη τάση και χωρητικότητα προκύπτει τοποθετώντας πολλαπλά ηλεκτροχημικά στοιχεία σε σειρά και παράλληλα. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία που είναι διατεταγμένα εν σειρά καθορίζουν την τάση εξόδου του συσσωρευτή, ενώ τα παράλληλα στοιχεία καθορίζουν τη μέγιστη αποδεκτή ένταση του ρεύματος. Η συνολική χωρητικότητα του συσσωρευτή δίνεται από τη σχέση:

$$C_t = C_i \cdot n_s \cdot n_p$$

όπου

C_i είναι η χωρητικότητα ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου (Ah)

n_s είναι ο αριθμός των εν σειρά ηλεκτροχημικών στοιχείων

n_p είναι ο αριθμός των παράλληλων στοιχείων

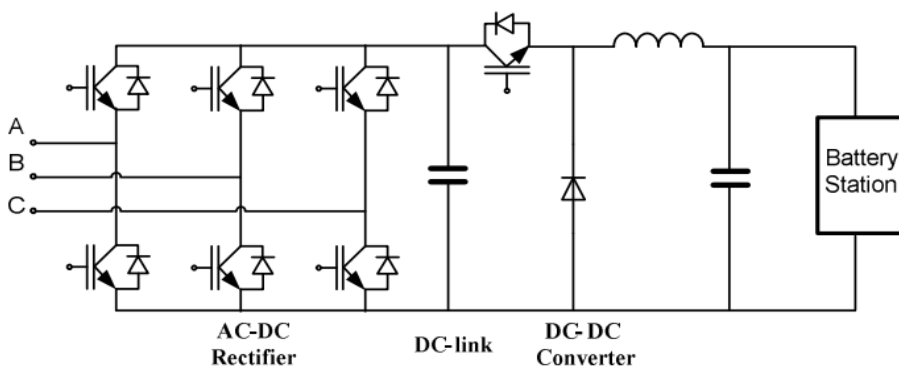
Η συνολική ενέργεια του συσσωρευτή είναι:

$$E = C_i \cdot n_s \cdot n_p \cdot V_t = C_t \cdot V_t \quad [\text{KWh}]$$

όπου

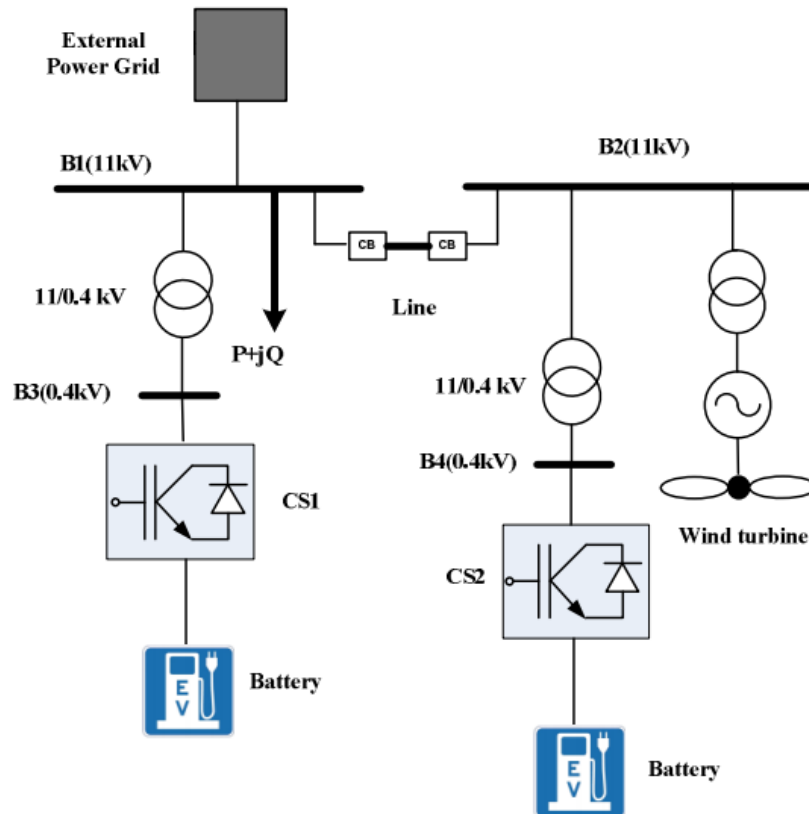
V_t είναι η ονομαστική τάση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου (V)

Οι σταθμοί ταχείας φόρτισης ηλεκτρικών οχημάτων συνήθως αποτελούνται από ένα AC-DC ανορθωτή, ο οποίος χρησιμοποιείται για τη σύνδεση του σταθμού με το δίκτυο διανομής και ένα DC-DC μετατροπέα, συνδεδεμένο σε σειρά με τον ανορθωτή για να επιτευχθεί η ονομαστική DC τάση.



Εικόνα 3.12: Δομή ενός σταθμού ταχείας φόρτισης [23]

Στη συγκεκριμένη μελέτη, υποτίθεται ότι 10 ηλεκτρικά οχήματα φορτίζονται ταυτόχρονα στον ίδιο σταθμό, με αποτέλεσμα η συνολική χωρητικότητα να είναι το άθροισμα των ονομαστικών χωρητικοτήτων των 10 αυτών EVs. Καθώς σε μια πραγματική περίπτωση, μερικοί ιδιοκτήτες οχημάτων θα φορτίσουν τα οχήματά τους μέχρι την εξάντληση της ενέργειας, στην περίπτωση που μελετάται, υποτίθεται μια αρχική κατάσταση φόρτισης (SOC) 20%. Στην προσομοίωση συνδέεται επίσης, μια ανεμογεννήτρια 400kW, όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί. Τα CS1 και CS2 είναι οι δύο σταθμοί ταχείας φόρτισης.



Εικόνα 3.13: Διάταξη του συστήματος προσομοίωσης [23]

Τελικώς, μελετώνται οι επιπτώσεις στο δίκτυο για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις (ταυτόχρονη φόρτιση και στους δύο σταθμούς στα 2.5s, και δύο περιπτώσεις τριφασικών σφαλμάτων). Οι επιπτώσεις στην τάση και το ρεύμα του δικτύου διανομής παρουσιάζονται μέσα από διαγράμματα τάσης και ρεύματος που προέκυψαν από την προσομοίωση του δικτύου στο πρόγραμμα MATLAB και τα οποία υπάρχουν αναλυτικά στο συγκεκριμένο paper [23].

3.2 Μοντέλο συσσωρευτή των M.Chen και G.A.Mora

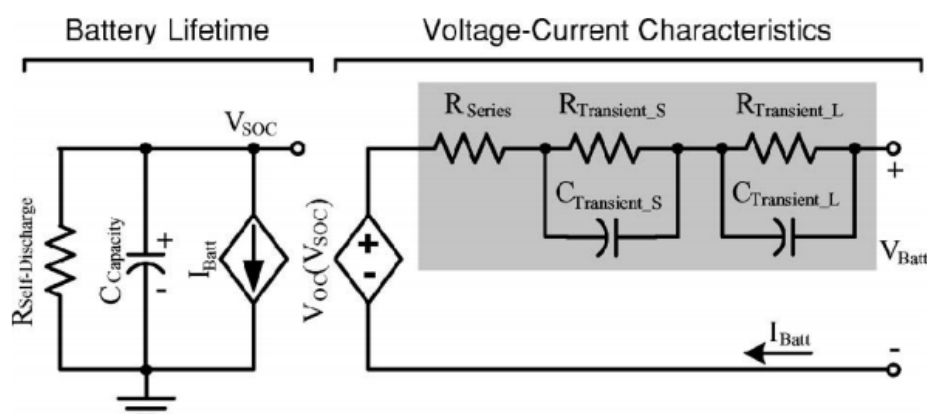
Οι Chen και Mora δημοσίευσαν τον Ιούνιο του 2006 τα αποτελέσματα μιας έρευνάς τους για τη μοντελοποίηση των συσσωρευτών. Κατάφεραν να προτείνουν ένα ακριβές και κατανοητό ηλεκτρικό κύκλωμα το οποίο προσομοιώνει όλα τα δυναμικά χαρακτηριστικά ενός συσσωρευτή. Το μοντέλο αυτό αποτέλεσε τη βάση για πολλές προσομοιώσεις σε διάφορες έρευνες και για αυτό αξίζει να παρουσιαστεί.

Μοντέλο συσσωρευτή ικανό να προβλέπει με ακρίβεια το χρόνο λειτουργίας του και τη χαρακτηριστική I-V [24]

Στη συγκεκριμένη μελέτη προτείνεται ένα ακριβές και κατανοητό μοντέλο συσσωρευτή, το οποίο εξηγεί όλα τα δυναμικά χαρακτηριστικά της μπαταρίας, από τη μη γραμμική τάση ανοιχτού κυκλώματος και την εξάρτηση της χωρητικότητας από το ρεύμα, τη θερμοκρασία, τον αριθμό του κύκλου ζωής και το χρόνο αποθήκευσης έως τη μεταβατική απόκριση. Στη συνέχεια, από πειραματικά δεδομένα συσσωρευτών νικελίου-μετάλλου υδριδίου (NiMH) και πολυμερών ιόντων λιθίου, αξιολογείται το απλοποιημένο μοντέλο, το οποίο αγνοεί τις επιδράσεις της αυτοεκφόρτισης, του αριθμού του κύκλου ζωής και της θερμοκρασίας, οι οποίες δεν είναι σημαντικές σε χαμηλής ισχύος εφαρμογές τροφοδοτούμενες από συσσωρευτές ιόντων λιθίου.

Το μοντέλο ενός συσσωρευτή ικανό να προβλέπει το χρόνο λειτουργίας και τη χαρακτηριστική I-V, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το σχεδιασμό κυκλωμάτων και συστημάτων που θα έχουν γνώση της ενέργειάς τους, για τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας τους, για την πρόβλεψη του χρόνου λειτουργίας (χωρίς να μεσολαβήσει φόρτιση) των συσσωρευτών για διαφορετικά φορτία και για τη βελτίωση της απόδοσής τους. Το εξεταζόμενο μοντέλο προβλέπει όλες τις σημαντικές ιδιότητες και είναι συμβατό με συσσωρευτές μολύβδου-οξέος, νικελίου-καδμίου, νικελίου-μετάλλου υδριδίου, ιόντων λιθίου, πολυμερών ιόντων λιθίου και άλλους ηλεκτροχημικούς συσσωρευτές. Με μικρές αλλαγές, το μοντέλο μπορεί επίσης να εφαρμοστεί σε κυψέλες καυσίμου και άλλες πηγές ενέργειας.

Το προτεινόμενο ισοδύναμο κύκλωμα του συσσωρευτή απεικονίζεται παρακάτω.



Εικόνα 3.14: Προτεινόμενο μοντέλο ηλεκτρικού συσσωρευτή από τους Chen, Mora [24]

Στα αριστερά του κυκλώματος, η χωρητικότητα $C_{Capacity}$ και η εξαρτημένη από ρεύμα πηγή ρεύματος προσομοιώνουν τη χωρητικότητα, δηλαδή την κατάσταση φόρτισης (SOC), και το χρόνο λειτουργίας της μπαταρίας. Το κύκλωμα RC στα δεξιά προσομοιώνει τη μεταβατική απόκριση. Η εξαρτημένη από τάση πηγή τάσης χρησιμοποιείται για να εκφραστεί η μη γραμμική σχέση της τάσης ανοιχτοκύκλωσης και της SOC. Η αντίσταση σειράς R_{Series} και τα δύο παράλληλα κυκλώματα RC χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της απόκρισης της μπαταρίας στα μεταβατικά φορτία σε μια συγκεκριμένη κατάσταση φόρτισης (SOC) και δίνονται συναρτήσει της SOC. Η R_{Series} ευθύνεται για τη στιγμιαία πτώση τάσης του συσσωρευτή, ενώ οι $R_{Transient_S}$, $C_{Transient_S}$ και $R_{Transient_L}$, $C_{Transient_L}$ αποτελούν τις σταθερές χρόνου (Short time και Long time) της βηματικής απόκρισης.

Για την αξιολόγηση της προσομοίωσης του παραπάνω μοντέλου απαιτείται η σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα συσσωρευτών NiMH και πολυμερών Li-ion. Η σύγκριση έδειξε ότι το προτεινόμενο ηλεκτρικό μοντέλο προβλέπει με ακρίβεια (με σφάλμα μέσα στο 0.4%) το χρόνο λειτουργίας του συσσωρευτή και την απόκριση της τάσης (με σφάλμα 30mV) για οποιοδήποτε φορτίο. Επίσης, βρέθηκε σε πάνω από 10 συσσωρευτές πολυμερών Li-ion η μεταβολή του χρόνου λειτουργίας με 2% σφάλμα και 30mV σφάλμα τάσης για κατάσταση φόρτισης SOC από το 10% έως το 100%.

Επομένως, το μοντέλο προσομοίωσης του συσσωρευτή προσφέρει σε κατασκευαστές κυκλωμάτων και συστημάτων, τη δυνατότητα να βελτιώσουν την απόδοση του συστήματος και να παρατείνουν το χρόνο λειτουργίας της μπαταρίας σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Ιδιαίτερα χρήσιμο είναι για βηματοδότες, όπου η εκφόρτιση του συσσωρευτή ή η δυσλειτουργία του κυκλώματος θέτει σε κίνδυνο ανθρώπινες ζωές.

3.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας και χωρητικότητας

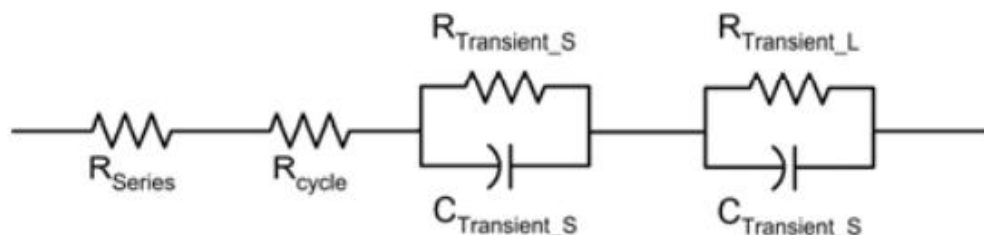
Ένα δυναμικό μοντέλο συσσωρευτή ιόντων λιθίου για τις επιδράσεις της θερμοκρασίας και της μείωσης της χωρητικότητας [25]

Η έρευνα αυτή επικεντρώνεται στη δυναμική προσομοίωση ενός συσσωρευτή Li-ion για τη διερεύνηση των χαρακτηριστικών του και την παρατήρηση των αλλαγών στην τάση εξόδου του κάτω από διαφορετικές θερμοκρασίες φόρτισης/εκφόρτισης και συνθήκες σχετιζόμενες με τον κύκλο ζωής του συσσωρευτή.

Για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των συσσωρευτών ιόντων λιθίου, έχουν αναπτυχθεί πολλά και διάφορα μοντέλα προσομοίωσης, που ωστόσο παρά την επιτυχία τους από αρκετές απόψεις, τα περισσότερα από αυτά παρουσιάζουν συγκεκριμένα μειονεκτήματα. Κάποια δε λαμβάνουν υπόψη τη μεταβατική κατάσταση, άλλα αφορούν μόνο σε συγκεκριμένη κατάσταση φόρτισης (SOC) και άλλα δεν μπορούν να προβλέψουν το χρόνο λειτουργίας του συσσωρευτή. Το μοντέλο που πρότειναν οι Chen και Mora, και το οποίο παρουσιάστηκε προηγουμένως, μπορεί να προβλέψει τόσο το χρόνο λειτουργίας όσο και τη

χαρακτηριστική I-V, όμως δε λαμβάνει υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας αλλά και τη μείωση της χωρητικότητας με τη χρήση της μπαταρίας.

Η θερμική συμπεριφορά των συσσωρευτών Li-ion είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη διάρκεια ζωής του συσσωρευτή και για λόγους ασφάλειας. Επιπλέον, σημαντική είναι και η επίδραση της μείωσης της χωρητικότητας τόσο στην πρόβλεψη με ακρίβεια των κύκλων ζωής του συσσωρευτή όσο και στον καθορισμό της υπόλοιπης διαθέσιμης χωρητικότητας. Στη συγκεκριμένη έρευνα, επομένως, χρησιμοποιείται το μοντέλο των Chen, Mora στο οποίο προστίθενται οι παράγοντες της θερμοκρασίας και της μείωσης της χωρητικότητας.



Εικόνα 3.15: Διάταξη προσομοίωσης της ισοδύναμης εσωτερικής αντίστασης του συσσωρευτή [25]

Ο τροποποιημένος (σε σχέση με το μοντέλο των Chen, Mora) κλάδος του κυκλώματος για την προσομοίωση της εσωτερικής αντίστασης του συσσωρευτή παρουσιάζεται παραπάνω. Το νέο ηλεκτρικό στοιχείο R_{cycle} που προστίθεται στην αντίσταση σειράς χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει την αύξηση που παρουσιάζει η αντίσταση του συσσωρευτή, καθώς αυξάνεται ο αριθμός του κύκλου ζωής στον οποίο «βρίσκεται» ο συσσωρευτής και προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$R_{cycle} = k_3 \times N^{1/2}$$

όπου

k_3 είναι ο συντελεστής της αλλαγής της R_{cycle} , οποίος βρέθηκε να είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας ($\Omega/cycle^{1/2}$)

N είναι ο αριθμός του κύκλου.

Τα κυκλώματα RC προσομοιώνουν τις μεταβατικές καταστάσεις της εσωτερικής αντίστασης.

Το φαινόμενο της μείωσης της χωρητικότητας, το οποίο είναι μη αντιστρέψιμο, οφείλεται στο χρόνο, στη θερμοκρασία και τον αριθμό του κύκλου λειτουργίας του συσσωρευτή. Γενικά, ένας συσσωρευτής θεωρείται χρήσιμος όταν φθάνει στο 80% της αρχικής του χωρητικότητας. Έτσι, η μοντελοποίηση της φθίνουσας χωρητικότητας είναι σημαντική για την πρόβλεψη της εναπομένουσας διάρκειας ζωής του συσσωρευτή. Η μη αντιστρέψιμη απώλεια της χωρητικότητας σχετίζεται με την αλλοίωση της μπαταρίας και συμβαίνει είτε αυτή είναι μη ενεργή (“calendar life” losses) είτε χρησιμοποιείται (“cycle life” losses). Και οι δύο μορφές απωλειών θεωρούνται γραμμικές με το χρόνο και αυξάνονται δραματικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επομένως, η επίδραση της θερμοκρασίας πρέπει να ληφθεί υπόψη στη μοντελοποίηση της μείωσης της χωρητικότητας. Οι απώλειες

“calendar life” και “cycle life” διαμορφώνουν έναν παράγοντα διόρθωσης της χωρητικότητας για τον καθορισμό της εναπομένουσας.

Ο παράγοντας διόρθωσης χωρητικότητας (CCF) υπολογίζεται:

$$CCF = 1 - (Calendar\ life\ losses + Cycle\ life\ losses)$$

ενώ η εναπομένουσα χωρητικότητα δίνεται από τη σχέση:

$$C_{usable} = C_{initial} \times CCF$$

όπου

C_{usable} είναι η διαθέσιμη (εναπομένουσα) χωρητικότητα του συσσωρευτή (Ah)

$C_{initial}$ είναι η αρχική χωρητικότητα (Ah)

Η τάση εξόδου του συσσωρευτή δίνεται από τον τύπο:

$$V_{bat} = V_{OC} - i_{bat} \cdot Z_{eq} + \Delta E(T)$$

όπου

V_{OC} είναι η τάση ανοιχτού κυκλώματος (V)

i_{bat} είναι το ρεύμα του συσσωρευτή (A)

Z_{eq} είναι η ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση (Ω)

$\Delta E(T)$ είναι η διόρθωση του δυναμικού λόγω της θερμοκρασίας (V)

Η κατάσταση φόρτισης του συσσωρευτή (SOC) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$SOC = SOC_{init} - \int (i_{bat} / C_{usable}) dt$$

όπου

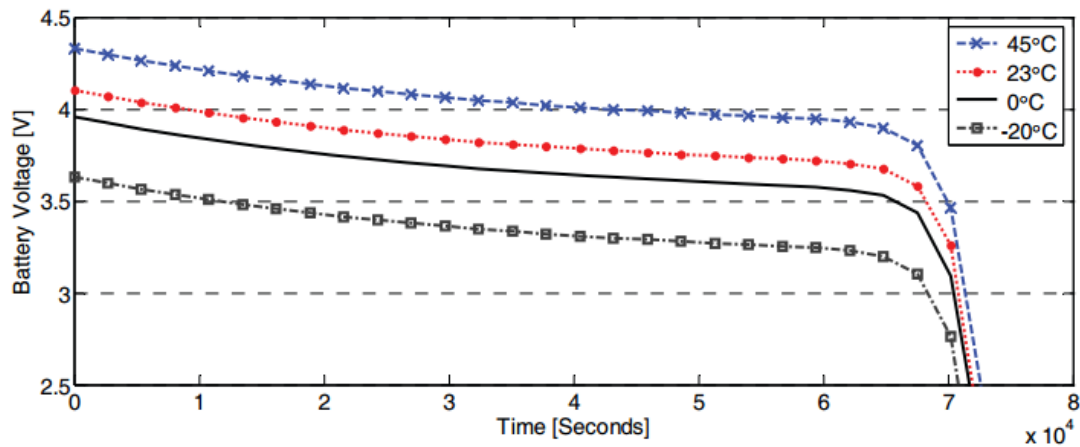
SOC_{int} είναι η αρχική κατάσταση φόρτισης του συσσωρευτή

Η προσομοίωση του παραπάνω προτεινόμενου μοντέλου έγινε στο περιβάλλον MATLAB/Simulink και ο έλεγχος του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή διαφορετικών συνθηκών θερμοκρασίας, κύκλου ζωής και καταστάσεων φόρτισης/εκφόρτισης. Στη συνέχεια ακολουθούν δύο πίνακες που συγκεντρώνουν τα αποτελέσματα της έρευνας.

| Temperature [$^{\circ}$ C] | Battery runtime [sec] (0.1 A) | Battery runtime [sec] (0.5 A) | Battery runtime [sec] (1 A) |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| -20 | 70858 | 13504 | 5392 |
| 0 | 71685 | 13528 | 5430 |
| 23 | 72014 | 13532 | 5434 |
| 45 | 72671 | 13547 | 5448 |

Πίνακας 3.2: Πίνακας τιμών για διαφορετικά ρεύματα εκφόρτισης και διαφορετικές θερμοκρασίες [25]

Ο συνολικός χρόνος λειτουργίας του συσσωρευτή παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστος από αλλαγές στη θερμοκρασία, ωστόσο η θερμοκρασία επηρεάζει την τάση του, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 3.16: Διάγραμμα του χρόνου λειτουργίας του συσσωρευτή για συνθήκες εκφόρτισης 0.1A και διαφορετικές θερμοκρασίες [25]

Όμως, εάν ληφθεί υπόψη η μείωση της χωρητικότητας για διαφορετικούς κύκλους ζωής του συσσωρευτή, ο χρόνος λειτουργίας του αλλάζει δραματικά. Αυτό διαπιστώνεται παρατηρώντας τον παρακάτω πίνακα αποτελεσμάτων για θερμοκρασία αναφοράς 23°C.

| Cycle Number | Battery runtime [sec] (0.1 A) | Battery runtime [sec] (0.5 A) | Battery runtime [sec] (1 A) |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 10 | 70771 | 12717 | 5016 |
| 100 | 67254 | 11232 | 4395 |
| 300 | 61767 | 9792 | 3662 |
| 600 | 51799 | 7996 | 2821 |

Πίνακας 3.3: Πίνακας τιμών για διαφορετικά ρεύματα εκφόρτισης και διαφορετικό αριθμό κύκλου (στους 23°C) [25]

Από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης φαίνεται καθαρά ότι τα δυναμικά χαρακτηριστικά της μπαταρίας επηρεάζονται σημαντικά από το ρυθμό φόρτισης/εκφόρτισης, τη θερμοκρασία και τη μείωση της χωρητικότητας. Καθώς όλες οι καμπύλες της προσομοίωσης συμπίπτουν με τα αποτελέσματα άλλων ερευνών, προκύπτει ότι το προτεινόμενο μοντέλο που παρουσιάστηκε είναι ακριβές και μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

3.3 Υβριδικό μοντέλο συσσωρευτών

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα συσσωρευτών για την κατανόηση των χαρακτηριστικών τους και του τρόπου λειτουργίας τους. Γενικά, υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες μοντελοποίησης συσσωρευτών: τα ηλεκτροχημικά, τα αναλυτικά, τα στοχαστικά και τα ηλεκτρικά μοντέλα. Τα ηλεκτροχημικά μοντέλα, τα οποία χρησιμοποιούν πολύπλοκους, μη γραμμικούς υπολογισμούς για να περιγράψουν με ακρίβεια τις χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του συσσωρευτή, είναι αυτά με τη μεγαλύτερη ακρίβεια. Ωστόσο, απαιτούν λεπτομερή γνώση των χημικών διεργασιών, έχουν μεγάλη πολυπλοκότητα και πολλούς υπολογισμούς με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η διαμόρφωσή τους και να μη συνίσταται για πραγματικού χρόνου προσομοιώσεις.

Τα αναλυτικά μοντέλα είναι απλοποιημένα ηλεκτροχημικά μοντέλα που μπορούν να καταγράψουν τη μη γραμμική επίδραση της χωρητικότητας του συσσωρευτή και να προβλέψουν το χρόνο λειτουργίας του. Ένα τέτοιο μοντέλο είναι το κινητικό μοντέλο (Kinetic Battery Model, KiBaM), το οποίο αρχικώς αναπτύχθηκε για τη μοντελοποίηση των χημικών διεργασιών μεγάλων συσσωρευτών μολύβδου-οξέος μέσω μιας κινητικής διαδικασίας.

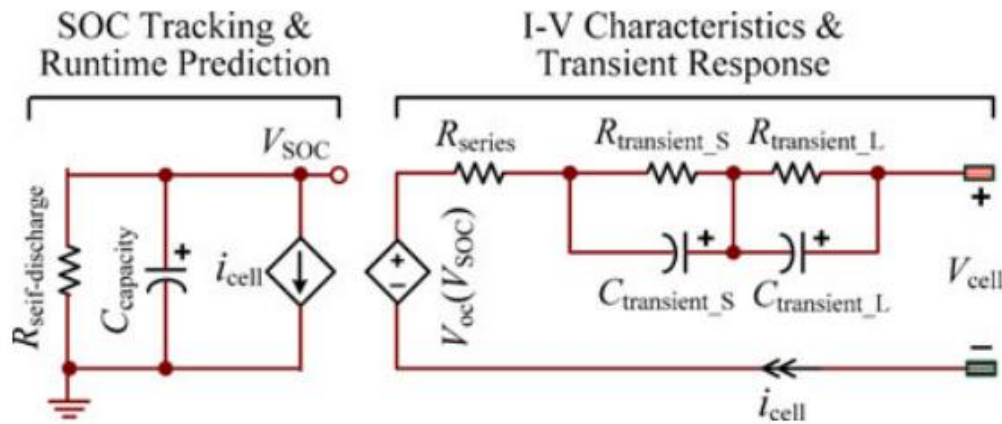
Το στοχαστικό μοντέλο επικεντρώνεται κυρίως στη μοντελοποίηση του φαινομένου της ανάκτησης.

Τέλος, τα ηλεκτρικά μοντέλα στηρίζονται σε ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα για την καταγραφή των χαρακτηριστικών I-V των συσσωρευτών, χρησιμοποιώντας πηγές ρεύματος και τάσης, πυκνωτές και αντιστάσεις. Κάποια από αυτά, μπορούν επίσης να παρακολουθήσουν την κατάσταση φόρτισης (SOC) και να προβλέψουν το χρόνο λειτουργίας. Όσα μοντέλα έχουν εξεταστεί έως τώρα, είναι ηλεκτρικά μοντέλα. Ο συνδυασμός των παραπάνω κατηγοριών, οδηγεί στην ανάπτυξη υβριδικών μοντέλων [26].

Ένα υβριδικό μοντέλο συσσωρευτή ικανό να συλλαμβάνει τα δυναμικά χαρακτηριστικά του κυκλώματος και τη μη γραμμική επίδραση της χωρητικότητας [26]

Στη συγκεκριμένη μελέτη, προτείνεται ένα νέο υβριδικό μοντέλο συσσωρευτή το οποίο στηρίζεται σε ένα ηλεκτρικό μοντέλο και στο KiBaM. Το KiBaM έχει τη δυνατότητα να καταγράφει τις μη γραμμικές επιδράσεις της χωρητικότητας όπως το φαινόμενο της ανάκτησης και το φαινόμενο της rate capacity, για την ακριβή παρακολούθηση της SOC και την πρόβλεψη του χρόνου λειτουργίας. Επομένως, το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί να καταγράφει τα δυναμικά χαρακτηριστικά του ηλεκτρικού κυκλώματος του συσσωρευτή και τη μη γραμμική συμπεριφορά του σε οποιαδήποτε κατάσταση λειτουργίας. Εφαρμόζεται σε οποιαδήποτε ηλεκτροχημική μπαταρία, όπως στις μολύβδου-οξέος, νικελίου-καδμίου (NiCd), νικελίου-μετάλλου υδριδίου (NiMH) και ιόντων λιθίου (Li-ion).

Το ηλεκτρικό μοντέλο που χρησιμοποιείται, είναι αυτό που πρότειναν οι Chen, Mora για την πρόβλεψη της χαρακτηριστικής I-V και του χρόνου λειτουργίας, και το οποίο παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα.



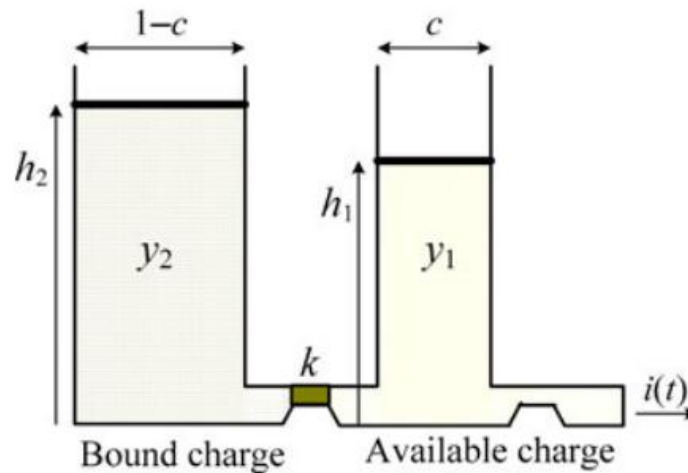
Εικόνα 3.17: Το ηλεκτρικό μοντέλο των Chen, Mora στο οποίο στηρίζεται το προτεινόμενο υβριδικό [26]

Το μοντέλο αυτό αναφέρεται σε ένα μόνο ηλεκτροχημικό στοιχείο. Το RC κύκλωμα στα αριστερά χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της κατάστασης φόρτισης και την πρόβλεψη του χρόνου λειτουργίας. Συγκεκριμένα, η αντίσταση αυτοεκφόρτισης $R_{\text{self-discharge}}$ χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των απωλειών ενέργειας λόγω της αυτοεκφόρτισης και ο πυκνωτής C_{capacity} για την απεικόνιση της αποθηκευμένης φόρτισης. Το ρεύμα της πηγής i_{cell} είναι το ρεύμα φόρτισης/εκφόρτισης του στοιχείου του συσσωρευτή. Η τάση κατά μήκος του πυκνωτή V_{SOC} κυμαίνεται μεταξύ 0V και 1V (0% SOC και 100% SOC αντίστοιχα) και απεικονίζει την ποσοτική κατάσταση φόρτισης του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Η ελεγχόμενη πηγή τάσης από τάση $V_{\text{oc}}(V_{\text{SOC}})$, χρησιμοποιείται για να συνδέσει την κατάσταση φόρτισης SOC με την τάση ανοιχτοκύκλωσης V_{oc} . Το κύκλωμα στα δεξιά και οι μαθηματικές σχέσεις που προκύπτουν, αναλύθηκαν προηγουμένως στην υποενότητα 3.2.

Αυτό το ηλεκτρικό κύκλωμα έχει τη δυνατότητα να καταγράφει με ακρίβεια τα δυναμικά χαρακτηριστικά του συσσωρευτή, όπως την τάση ανοιχτού κυκλώματος, την τάση εξόδου, τη μεταβατική απόκριση και την αυτοεκφόρτιση. Ωστόσο, δεν καλύπτει τη μη γραμμική συμπεριφορά της χωρητικότητας εξαιτίας της χρήσης του σταθερού πυκνωτή C_{capacity} για την απεικόνιση της διαθέσιμης χωρητικότητας που απομένει στο συσσωρευτή.

Η μη γραμμική συμπεριφορά της χωρητικότητας ενός συσσωρευτή οφείλεται στα φαινόμενα recovery και rate capacity. Σύμφωνα με το φαινόμενο της rate capacity, λιγότερη ποσότητα φόρτισης μπορεί να απορροφηθεί από το συσσωρευτή όταν αυξάνεται το ρεύμα εκφόρτισης. Ωστόσο, η μη διαθέσιμη ποσότητα φόρτισης εξαιτίας των μεγάλων ρευμάτων εκφόρτισης, παραμένει στο συσσωρευτή εάν η θερμική διαφυγή είναι μηδενική. Η μη διαθέσιμη φόρτιση θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά από το συσσωρευτή μετά από περιόδους με μηδενικό ή χαμηλό ρεύμα εκφόρτισης. Αυτό είναι το recovery effect.

Ένα από τα μοντέλα που μπορεί να συλλαμβάνει τη μη γραμμική συμπεριφορά που παρουσιάζει η χωρητικότητα των συσσωρευτών (φαινόμενα recovery και rate capacity), είναι το κινητικό μοντέλο KiBaM. Το KiBaM περιγράφει τις χημικές διεργασίες του συσσωρευτή μέσω μιας κινητικής διαδικασίας. Υποθέτει ότι ένας συσσωρευτής έχει δύο «πηγάδια» φόρτισης, στα οποία η φόρτιση διανέμεται με ρυθμό χωρητικότητας c ($0 < c < 1$). Το διαθέσιμο πηγάδι (available charge well) φορτίζει απευθείας το φορτίο, ενώ το δεσμευμένο πηγάδι (bound charge well) τροφοδοτεί μόνο το διαθέσιμο μέσω μιας βαλβίδας k . Ο ρυθμός της φόρτισης που «ρέει» από το ένα πηγάδι προς το άλλο, εξαρτάται από το k και τη διαφορά του ύψους των δύο πηγαδιών h_1 και h_2 , όπου το h_1 αναπαριστά την κατάσταση φόρτισης του συσσωρευτή (SOC). Η μπαταρία είναι πλήρως εκφορτισμένη όταν το h_1 είναι 0.



Εικόνα 3.18: Το κινητικό μοντέλο συσσωρευτή (KiBaM) [26]

Ο ρυθμός φόρτισης των δύο πηγαδιών εκφράζεται από τις σχέσεις:

$$\frac{dy_1(t)}{dt} = -i(t) + k[h_2(t) - h_1(t)]$$

$$\frac{dy_2(t)}{dt} = -k[h_2(t) - h_1(t)]$$

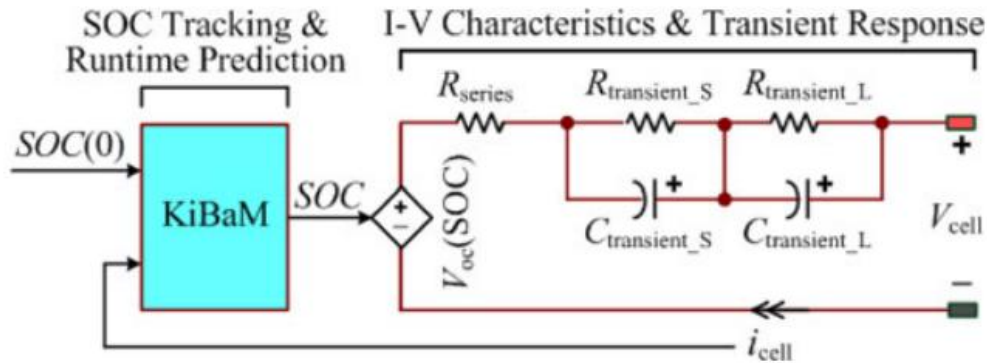
όπου y_1 και y_2 είναι η συνολική φόρτιση του διαθέσιμου και του δεσμευμένου πηγαδιού, αντίστοιχα. Ισχύει:

$$h_1 = y_1/c \quad \text{και} \quad h_2 = y_2/(1 - c)$$

Όταν ο συσσωρευτής εκφορτίζεται με ρεύμα $i(t)$, η διαθέσιμη φόρτιση μειώνεται γρηγορότερα συγκριτικά με τη δεσμευμένη και η διαφορά του ύψους των δύο πηγαδιών αυξάνεται. Όταν το ρεύμα σταματά ή μειώνεται, η φόρτιση ρέει από το δεσμευμένο πηγάδι προς το διαθέσιμο έως ότου $h_1 = h_2$. Επομένως, κατά τη διάρκεια μιας περιόδου αδράνειας του συσσωρευτή ή ενός φορτίου που απαιτεί μικρό ρεύμα, είναι διαθέσιμη μεγαλύτερη ποσότητα φόρτισης στο διαθέσιμο πηγάδι σε σχέση με τις περιπτώσεις όπου φορτία μεγάλου ρεύματος εφαρμόζονται συνεχόμενα. Αυτή η διαπίστωση εξηγεί πλήρως τα φαινόμενα recovery και rate capacity.

Επομένως, το KiBaM είναι ικανό να καταγράφει τις μη γραμμικές επιδράσεις της χωρητικότητας. Ωστόσο, απαιτείται η σχεδίαση και ενός άλλου μοντέλου (ηλεκτρικού) για την πρόβλεψη των δυναμικών χαρακτηριστικών I-V.

Το προτεινόμενο υβριδικό μοντέλο της συγκεκριμένης μελέτης βελτιώνει το ηλεκτρικό κύκλωμα της Εικόνας 3.17 αντικαθιστώντας το αριστερό κύκλωμα RC με μια μονάδα που στηρίζεται στο KiBaM.



Εικόνα 3.19: Προτεινόμενο υβριδικό μοντέλο συσσωρευτή [27]

Το προτεινόμενο υβριδικό μοντέλο του συσσωρευτή μπορεί να καταγράφει αναλυτικά τη συμπεριφορά του συσσωρευτή, με μεγαλύτερη ακρίβεια από εκείνη του ηλεκτρικού μοντέλου, καθώς συνδυάζει τα δυναμικά χαρακτηριστικά με τις επιδράσεις της χωρητικότητας. Επιπλέον, το υβριδικό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πραγματικού χρόνου εφαρμογές καθώς έχει χαμηλότερο υπολογιστικό κόστος. Στο προτεινόμενο μοντέλο ισχύει:

$$SOC(t) = \frac{C_{available}(t)}{C_{max}} = SOC_{initial} - \frac{1}{C_{max}} \left[\int i_{cell}(t) dt + C_{unavailable}(t) \right]$$

Τα R_{series} , $R_{Transient_S}$, $C_{Transient_S}$ και $R_{Transient_L}$, $C_{Transient_L}$ είναι όλα συναρτήσεις της SOC. Έχουν προσεγγιστικά σταθερή τιμή στο [20-100%] της SOC και αυξάνονται εκθετικά όταν η SOC κυμαίνεται κάτω από ένα επίπεδο [20-0%].

Η διαθέσιμη χωρητικότητα, δηλαδή η χωρητικότητα που υπάρχει στο συσσωρευτή δίνεται από τη σχέση:

$$C_{available}(t) = C_{initial} - I(t) - C_{unavailable}(t)$$

όπου

$$I(t) = \int i_{cell}(t) dt$$

Η $C_{unavailable}$ προκύπτει από το KiBaM.

Το προτεινόμενο υβριδικό μοντέλο προσομοιώθηκε στο MATLAB/Simulink για συσσωρευτή με ένα μόνο ηλεκτροχημικό στοιχείο και για συσσωρευτή με 6 ηλεκτροχημικά στοιχεία χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικά στοιχεία 3.7V, 860mAh πολυμερών Li-ion αλλά και 1.2Ah, 12V συσσωρευτή μολύβδου-οξέος. Τα

αποτελέσματα και τα διαγράμματα που προέκυψαν από την προσομοίωση παρουσιάζονται αναλυτικά στη δημοσιευμένη μελέτη και αποδεικνύουν την ακρίβεια του υβριδικού μοντέλου.

Το μοντέλο λόγω της ακρίβειάς του μπορεί να προσαρμοστεί και να έχει πολλές εφαρμογές και μεγάλη χρησιμότητα. Μία από αυτές, είναι στους συσσωρευτές κίνησης των ηλεκτρικών και plug-in υβριδικών οχημάτων. Σύμφωνα με συγκεκριμένη μελέτη [27], στην οποία χρησιμοποιείται το υβριδικό μοντέλο, μοντελοποιήθηκε σύστημα συσσωρευτών πολλών ηλεκτροχημικών στοιχείων, το οποίο μπορεί αυτόματα να «αυτοδιαμορφωθεί» σύμφωνα με τη δυναμική ζήτηση φορτίου/αποθήκευσης και την κατάσταση κάθε στοιχείου. Το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί επίσης, να «αυτο-διορθώσει» κάποιο σφάλμα ή μη φυσιολογική συμπεριφορά στη λειτουργία ενός ή και πολλών ηλεκτροχημικών στοιχείων και να βελτιωθεί μόνο του για να πετύχει βέλτιστη απόδοση στην μετατροπή της ενέργειας του οχήματος.

3.4 Εφαρμογές battery-to-grid

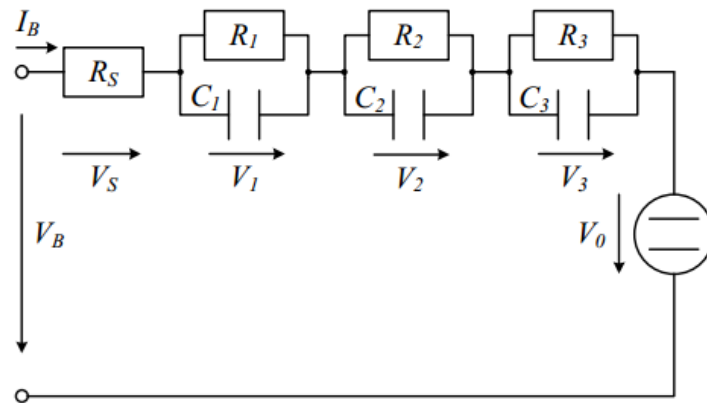
Τα έξυπνα δίκτυα είναι το μέλλον της ενέργειας τροφοδότησης και για αυτό κερδίζουν όλο και μεγαλύτερη προσοχή. Μεταξύ άλλων, δύο σημαντικοί λόγοι για την έρευνα πάνω στα έξυπνα δίκτυα είναι η μεγαλύτερη αυτοματοποίηση και η μεγαλύτερη ευελιξία στις δυναμικές αλλαγές της τροφοδότησης και της ζήτησης. Για την πραγματοποίηση των στόχων αυτών, είναι απαραίτητη η βελτίωση της επικοινωνίας μεταξύ φορτίων και πηγών και η ανάπτυξη εικονικών μονάδων παραγωγής. Οι εικονικές μονάδες παραγωγής (Virtual Power Plants) είναι μια εικονική συγκέντρωση πολλών διεσπαρμένων γεννητριών όπως είναι μια φωτοβολταϊκή εγκατάσταση, μια ανεμογεννήτρια ή μια μικρή μονάδα συμπαραγωγής ενέργειας με θερμότητα. Ακόμα και οι συσσωρευτές θα μπορούσαν να συνδεθούν εικονικά και να αντιμετωπιστούν είτε ως φορτία είτε ως πηγές ενέργειας. Σύμφωνα με συγκεκριμένες μελέτες, οι συσσωρευτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας για τη ρύθμιση της συχνότητας ή τη μείωση του φορτίου αιχμής. Μία ειδική περίπτωση αυτής της χρήσης του συσσωρευτή με το δίκτυο είναι η battery-to-grid [28].

Για να μειωθεί το κόστος των ηλεκτρικών και υβριδικών οχημάτων, τα 2/3 του οποίου οφείλονται στο κόστος των συσσωρευτών που χρησιμοποιούν, έχουν αναπτυχθεί δύο μέθοδοι. Η μία μέθοδος ονομάζεται battery-to-grid (B2G) και αφορά στην επαναχρησιμοποίηση των συσσωρευτών κίνησης των ηλεκτρικών οχημάτων και των plug-in υβριδικών οχημάτων όταν αυτοί παύουν να καλύπτουν τις απαιτήσεις των EVs. Τότε, μέσω της σύνδεσής τους στο ηλεκτρικό δίκτυο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διανεμημένα υποσυστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Η δεύτερη μέθοδος ονομάζεται vehicle-to-grid (V2G) και αφορά στη χρησιμοποίηση των συσσωρευτών των ηλεκτρικών οχημάτων, όταν αυτά δε χρησιμοποιούνται. Μέσω του interface του φορτιστή αναγνωρίζονται από το δίκτυο οι διαθέσιμοι για χρήση συσσωρευτές [29].

Ένα δυναμικό μοντέλο συσσωρευτή για προσομοίωση εφαρμογών battery-to-grid [28]

Η συγκεκριμένη έρευνα παρουσιάζει ένα μαθηματικό μοντέλο της αντίστασης ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου (συγκεκριμένα του LiFePO_4 με γραφίτη για υλικό των ηλεκτροδίων) για την δυναμική προσομοίωση της τάσης του. Η προσέγγιση του μοντέλου στηρίζεται στο ισοδύναμο κύκλωμα του συσσωρευτή.

Η συμπεριφορά ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου εξαρτάται από τις διαφορετικές καταστάσεις της μπαταρίας, όπως για παράδειγμα είναι η κατάσταση φόρτισης (SOC), η θερμοκρασία και το ρεύμα. Το ηλεκτρικό κύκλωμα στο οποίο στηρίζεται το προτεινόμενο μαθηματικό μοντέλο της έρευνας απεικονίζεται στη συνέχεια.



Εικόνα 3.20: Ισοδύναμο κύκλωμα συσσωρευτή [28]

Η ωμική συμπεριφορά των συστατικών της μπαταρίας μοντελοποιείται στο κύκλωμα από την αντίσταση σειράς R_S , ενώ οι εξαρτημένες από το χρόνο υπερτάσεις μοντελοποιούνται από τα τρία κυκλώματα RC. Η ιδανική πηγή τάσης V_0 αναπαριστά την τάση ανοιχτού κυκλώματος του συσσωρευτή ενώ V_B είναι η τάση εξόδου της μπαταρίας.

Μια αλλαγή της κατεύθυνσης του ρεύματος κατά τη διάρκεια της φόρτισης του συσσωρευτή οδηγεί σε μια συνεχόμενη μετάθεση της καμπύλης της τάσης φόρτισης $V_{0,ch}$ στην καμπύλη της τάσης εκφόρτισης $V_{0,dc}$ και αντίστροφα. Αυτό είναι το φαινόμενο της υστέρησης της τάσης ανοιχτοκύκλωσης V_0 .

Όταν ρεύμα εκφόρτισης εφαρμόζεται στο συσσωρευτή, η τάση V_0 (OCV) δίνεται από τη σχέση:

$$V_{hys,dc} = \alpha^2 \cdot V_{0,ch} + (1 - \alpha^2) \cdot V_{0,dc}$$

ενώ η τάση ανοιχτοκύκλωσης (OCV) συμπεριφέρεται διαφορετικά μετά τη φόρτιση:

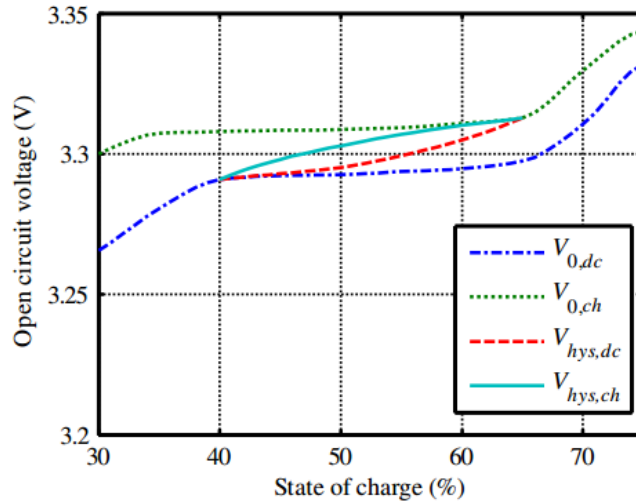
$$V_{hys,ch} = (2\alpha - \alpha^2) \cdot V_{0,ch} + [1 - (2\alpha - \alpha^2)] \cdot V_{0,dc}$$

Ο παράγοντας α μοντελοποιεί τη μετάθεση από την καμπύλη εκφόρτισης σε αυτή της φόρτισης και δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{1}{\Delta Q_{transf}} \cdot \int I_B dt, \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Το $\alpha=0$ αντιστοιχεί σε 100% SOC, ενώ το $\alpha=1$ αντιστοιχεί σε 0% SOC.

Ο παράγοντας ΔQ_{transf} ελέγχει την ποσότητα της φόρτισης στην οποία πρέπει να φορτιστεί ή να εκφορτιστεί ο συσσωρευτής για να γίνει ο παράγοντας α από 0, 1 και αντίστροφα. Το ΔQ_{transf} υπολογίζεται πειραματικά.



Εικόνα 3.21: Γραφική αναπαράσταση του μοντέλου υστέρησης της τάσης ανοιχτού κυκλώματος στο [40%-65%] της SOC [28]

Η κατάσταση φόρτισης του συσσωρευτή υπολογίζεται από τη σχέση:

$$SOC_B(t) = \frac{1}{C_B} \int I_B dt + SOC_B(t_0)$$

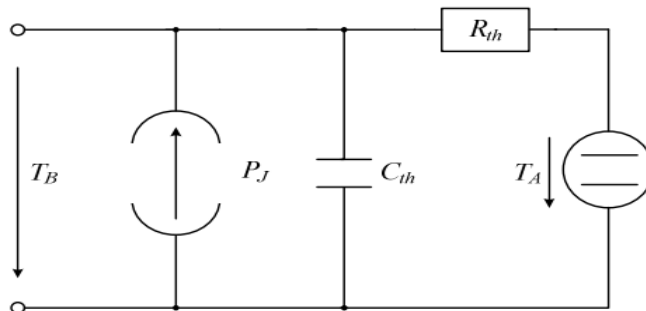
όπου

C_B είναι η ονομαστική χωρητικότητα του συσσωρευτή (Ah)

I_B είναι το ρεύμα (A)

$SOC_B(t_0)$ είναι η αρχική κατάσταση φόρτισης

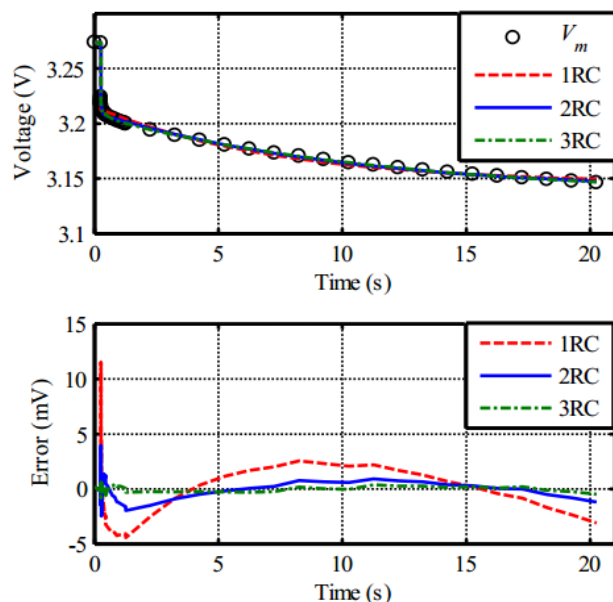
Ακόμα, χρειάζεται και η μοντελοποίηση της θερμοκρασίας T_B του συσσωρευτή. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται το παρακάτω μοντέλο.



Εικόνα 3.22: Κυκλωματικό ισοδύναμο της θερμοκρασίας του συσσωρευτή [28]

Η χωρητικότητα C_{th} προσομοιώνει την αλλαγή της θερμοκρασίας του ηλεκτροχημικού στοιχείου εξαιτίας της αλλαγής στη θερμική ενέργεια. Η θερμική αντίσταση R_{th} καθορίζει τη ροή θερμότητας που προκαλείται από τη διαφορά της θερμοκρασίας του ηλεκτροχημικού στοιχείου και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος T_A .

Με βάση τις παραπάνω περιγραφές των κυκλωμάτων, αλλά και των μαθηματικών μοντέλων που περιγράφονται στη συγκεκριμένη μελέτη, πραγματοποιούνται tests με σκοπό τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής και θερμικής συμπεριφοράς των ηλεκτροχημικών στοιχείων. Τελικώς, ελέγχονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με πειραματικά δεδομένα.



Εικόνα 3.23: Σύγκριση πειραματικής τάσης (V_m) και της τάσης προσομοίωσης και το απόλυτο σφάλμα τους [28]

Όπως διακρίνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα, το απόλυτο σφάλμα του προτεινόμενου μοντέλου μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των RC κυκλωμάτων. Ωστόσο, όσο αυξάνεται ο αριθμός των RC αυξάνεται και η πολυπλοκότητα του συστήματος με αποτέλεσμα, η κάθε προσομοίωση αναλόγως του χρόνου και της ακρίβειας που απαιτεί να καθορίζει και τον αριθμό των RC κυκλωμάτων.

Επίσης, εξετάστηκε η μη γραμμικότητα της εξάρτησης των παραμέτρων του συγκεκριμένου μοντέλου για ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών καταστάσεων λειτουργίας όπως η κατάσταση φόρτισης, η θερμοκρασία, το ρεύμα, καθώς και η τάση ανοιχτού κυκλώματος φόρτισης και εκφόρτισης. Τόσο η στατική όσο και η δυναμική συμπεριφορά της τάσης εξόδου του συσσωρευτή προσομοιώθηκε με μεγάλη ακρίβεια.

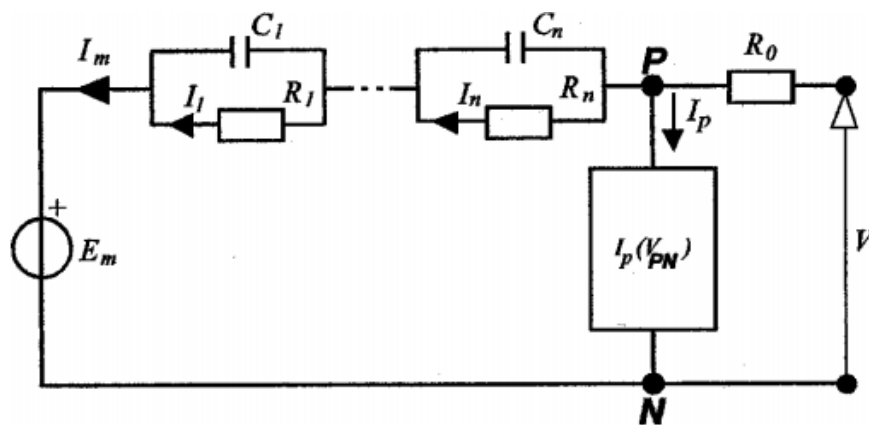
Το μοντέλο που παρουσιάστηκε, μπορεί να λειτουργήσει σε εφαρμογές πραγματικού χρόνου και καθώς είναι προσαρμοστικό μπορεί επίσης να ληφθεί υπόψη στη μοντελοποίηση και η ηλικία του συσσωρευτή. Αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο πολλών εφαρμογών συναφών με τα έξυπνα δίκτυα και τις εφαρμογές B2G. Για παράδειγμα, μπορεί να βελτιώσει τη σχεδίαση των συστημάτων των συσσωρευτών (ειδική ενέργεια και ισχύς, έλεγχος θερμοκρασίας) και να συμβάλλει στην ανάπτυξη αλγορίθμων που σχετίζονται με τα συστήματα διαχείρισής τους.

3.5 Μοντελοποίηση συσσωρευτών μολύβδου-οξέος (lead-acid)

Από συγκεκριμένους ερευνητές, έχει δοθεί ιδιαίτερη βαρύτητα στη μοντελοποίηση των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, κυρίως εξαιτίας της χρήσης των συσσωρευτών στα συμβατικά οχήματα και επομένως της μεγάλης παραγωγής τους, η οποία καθιστά σημαντική τη γνώση των χαρακτηριστικών τους και τις προοπτικές βελτιστοποίησής τους. Δύο από τις μελέτες που έχουν δημοσιευθεί, παρουσιάζονται εδώ.

Δυναμικά μοντέλα συσσωρευτών μολύβδου-οξέος [30], [31]

Στις δύο αυτές έρευνες γίνεται αναφορά στον προσδιορισμό των μοντέλων και των παραμέτρων που διέπουν τα κυκλώματα μοντελοποίησης των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος. Το προτεινόμενο μοντέλο απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 3.24: Κυκλωματικό ισοδύναμο για τη μοντελοποίηση της φόρτισης και της εκφόρτισης των συσσωρευτών μολύβδου-οξέος [30]

Η μοντελοποίηση του συσσωρευτή αποτελείται από το ισοδύναμο κύκλωμα και τις εξισώσεις που αντιπροσωπεύουν τη διαδικασία της φόρτισης και της θέρμανσης του ηλεκτρολύτη:

$$Q_e(t) = \int_0^t -I_m(\tau) d\tau$$

$$C_\theta \frac{d\theta}{dt} = \frac{\theta - \theta_e}{R_\theta} + P_s$$

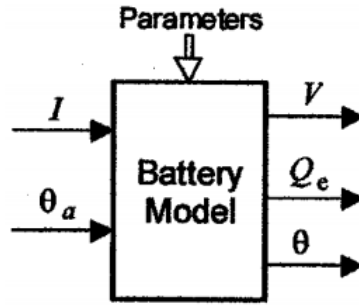
όπου

Q_e είναι η “extracted” φόρτιση, δηλαδή η φόρτιση που «αφαιρέθηκε» από έναν πλήρως φορτισμένο συσσωρευτή (όταν $t=0$)

C_θ , R_θ είναι η θερμική χωρητικότητα και η θερμική αντίσταση, αντίστοιχα

P_s είναι η θερμότητα που αναπτύχθηκε εντός του συσσωρευτή εξαιτίας της μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμική ή αντίστροφα

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων χρησιμοποιούνται το ρεύμα I και η θερμοκρασία περιβάλλοντος θ_a ως είσοδοι, ενώ η τάση του συσσωρευτή, η φόρτιση Q_e και η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη ως έξοδοι του παρακάτω μοντέλου.



Εικόνα 3.25: Γραφική περιγραφή της αλληλεπίδρασης του μοντέλου του συσσωρευτή με το περιβάλλον [30]

Η χωρητικότητα του συσσωρευτή προσδιορίζεται στο μοντέλο σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$C(I, \theta)_{I, \theta = \text{const}} = \frac{K_c C_{0*} \left(1 + \frac{\theta}{-\theta_f}\right)^\varepsilon}{1 + (K_c - 1) \left(\frac{I}{I^*}\right)^\delta}$$

όπου

θ είναι η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη (μετρούμενη σε °C), η οποία θεωρείται σταθερή στο εσωτερικό του συσσωρευτή κατά την εκφόρτιση, ενώ όλα τα υπόλοιπα στοιχεία είναι παράμετροι της χωρητικότητας του συσσωρευτή που πρέπει να προσδιοριστούν (K_c , C_{0*} , θ_f , ε , δ , I^*).

Η κατάσταση φόρτισης (SOC) και το βάθος της εκφόρτισης (depth-of-charge, DOC) του συσσωρευτή δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

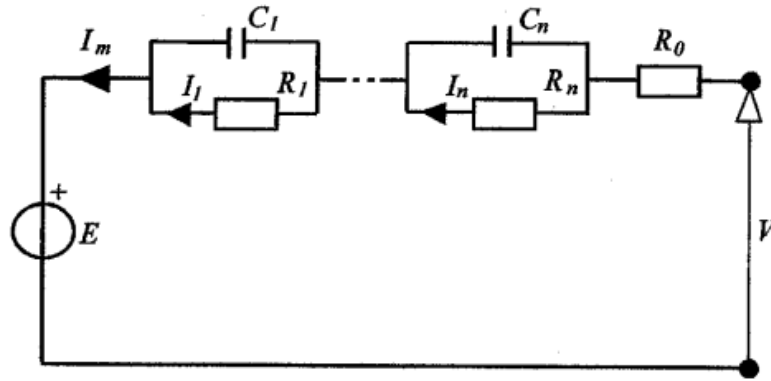
$$SOC = 1 - \frac{Q_e}{K_c C_{0*}}$$

$$DOC = 1 - \frac{Q_e}{C(I_{avg}, \theta)}$$

όπου

$C = C(I_{avg}, \theta)$ είναι η χωρητικότητα συναρτήσει του μέσου ρεύματος και της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη, η οποία κατά τον προσδιορισμό των παραμέτρων πρέπει να συνδέεται άμεσα με αυτά τα δύο υπολογίσιμα μεγέθη [31].

Ο εγκάρσιος κλάδος PN του προτεινόμενου κυκλώματος, επηρεάζει τη μοντελοποίηση του συσσωρευτή μόνο κατά τη φόρτιση (και μάλιστα στο τέλος αυτής), με αποτέλεσμα να παραλείπεται σε περιπτώσεις δοκιμών όπου ενδιαφέρει μόνο η εκφόρτιση. Επομένως, το ισοδύναμο προτεινόμενο κύκλωμα κατά τη διαδικασία της εκφόρτισης είναι το παρακάτω απλοποιημένο.

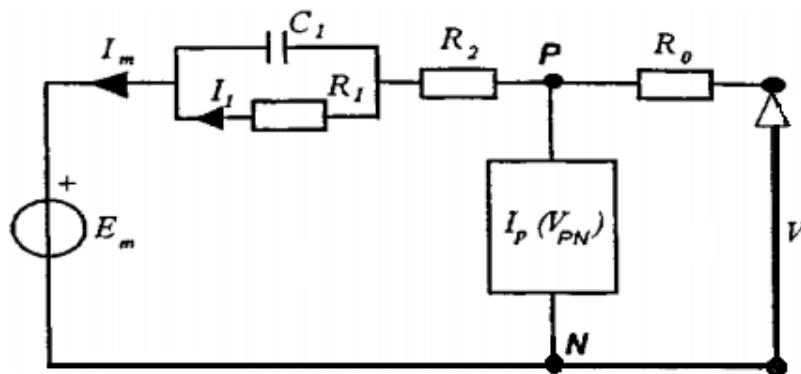


Εικόνα 3.26: Ισοδύναμο κύκλωμα κατά τη διαδικασία της εκφόρτισης [30]

Τα R_k , C_k των κλάδων RC του ισοδύναμου κυκλώματος είναι συναρτήσεις της κατάστασης φόρτισης του συσσωρευτή (SOC) και της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη. Σύμφωνα με αυτή τη μοντελοποίηση της διαδικασίας της εκφόρτισης του συσσωρευτή μολύβδου-οξέος, απλοποιείται πολύ ο προσδιορισμός των παραμέτρων.

Τα προτεινόμενα μοντέλα συσσωρευτών διαφέρουν μεταξύ τους από το πλήθος των κυκλωμάτων RC που χρησιμοποιούν. Τα RC κυκλώματα σχετίζονται με τη μεταβατική απόκριση του συσσωρευτή. Στη συγκεκριμένη έρευνα [30], πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μεταβατικής απόκρισης της τάσης του συσσωρευτή για μοντέλα με 1,2 και 3 κυκλώματα RC. Είναι προφανές ότι όσο πιο περίπλοκα είναι τα μοντέλα προσομοίωσης, τόσο δυσκολότερος είναι ο προσδιορισμός των παραμέτρων τους. Τελικά, συμπεραίνεται από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν, ότι ο αριθμός των τριών κυκλωμάτων RC δίνει ικανοποιητική ακρίβεια και είναι περιττή η χρήση περισσότερων των τριών RC κλάδων.

Επίσης, στην έρευνα [31] προτείνεται σύμφωνα με τα παραπάνω, το μοντέλο τρίτης τάξης που θεωρείται ένα από τα πιο κατάλληλα μοντέλα προσομοίωσης για γενική χρήση.



Εικόνα 3.27: Μοντέλο τρίτης τάξης για γενικές προσομοιώσεις συσσωρευτών [31]

Το προτεινόμενο μοντέλο τρίτης τάξης έχει ικανοποιητική ακρίβεια για τις περισσότερες εφαρμογές, ενώ για ειδικές περιπτώσεις μπορεί να αποτελέσει τη βάση για την παραγωγή άλλων μοντέλων προσομοίωσης.

Οι παράμετροι υπολογίζονται και αξιολογούνται από εργαστηριακούς ελέγχους ή χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του κατασκευαστή των συσσωρευτών.

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα – Μελλοντικές Τάσεις

4.1 Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική, έγινε μια βιβλιογραφική καταγραφή των διαφόρων τύπων συσσωρευτών, ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν (πρωτογενείς ή δευτερογενείς), ενώ παρουσιάστηκαν περιληπτικά τόσο οι εφεδρικοί συσσωρευτές (reserve batteries), ουσιαστικά μια υποκατηγορία των πρωτογενών μπαταριών, όσο και οι κυψέλες καυσίμου. Αφού αρχικά, επεξηγήθηκε η αρχή λειτουργίας κάθε συσσωρευτή και παρουσιάστηκαν τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται, έγινε κατανοητό ότι λόγω της ποσότητας των συσσωρευτών που υπάρχουν, του πλήθους των εφαρμογών, αλλά κυρίως λόγω των δυνατοτήτων των ενεργών υλικών κάθε συσσωρευτή, είναι αναγκαία η μοντελοποίησή τους για το σωστό σχεδιασμό τους και την καλύτερη λειτουργία τους.

Μέσα από την αναζήτηση στη διεθνή βιβλιογραφία, επιλέχθηκαν και παρουσιάστηκαν μερικά papers, τα οποία πρότειναν μοντέλα που προσομοίωναν χαρακτηριστικά της λειτουργίας των συσσωρευτών, με σκοπό είτε την πρόβλεψη βασικότερων παραμέτρων, όπως η κατάσταση φόρτισης του συσσωρευτή, οι χαρακτηριστικές I-V και η επίδραση της θερμοκρασίας, είτε το βαθμό επιρροής των συσσωρευτών μέσω κυρίως της φόρτισής τους, στα παρακείμενα ηλεκτρικά δίκτυα (σταθμοί ταχείας φόρτισης, εφαρμογές battery-to-grid).

Τελικά, μέσα από τα συμπεράσματα και τις αξιολογήσεις των προτεινόμενων μοντέλων, διαφαίνεται η σημασία που έχει η μοντελοποίηση των συσσωρευτών για την περαιτέρω εξέλιξή τους και την κάλυψη των σύγχρονων αναγκών, είτε αυτές αφορούν στην αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας σε ηλεκτρονικές φορητές συσκευές ή ακόμα και στα ηλεκτρικά δίκτυα, είτε αφορούν στην εξέλιξη, βελτιστοποίηση και μείωση του κόστους των μη συμβατικών οχημάτων (ηλεκτρικών, υβριδικών και plug-in).

Η μοντελοποίηση των συσσωρευτών μπορεί να στηριχθεί σε ηλεκτροχημικά, αναλυτικά, στοχαστικά και ηλεκτρικά μοντέλα ή ακόμα και σε συστήματα που συνδυάζουν περισσότερους από έναν τύπους μοντέλων (υβριδικά). Επίσης, η μοντελοποίηση παίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές battery-to-grid και vehicle-to-grid, δηλαδή στην (αντίστροφη) επικοινωνία των συσσωρευτών των ηλεκτρικών οχημάτων με το δίκτυο. Οι εφαρμογές αυτές μπορούν να επιτρέψουν την ανάπτυξη νέων επιχειρηματικών μοντέλων όσον αφορά στην παροχή ενέργειας από τα ηλεκτρικά δίκτυα και να συμβάλλουν στην ομαλή (επερχόμενη) διεύθυνση των μη συμβατικών οχημάτων στα δίκτυα διανομής.

4.2 Μελλοντικές τάσεις

Οι συσσωρευτές είναι ένα πολύ σημαντικό τεχνολογικό επίτευγμα. Ο σύγχρονος τρόπος ζωής θα ήταν αδύνατος χωρίς αυτούς. Ωστόσο, καθώς η τεχνολογία των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών, των ηλεκτρικών και υβριδικών οχημάτων αλλά και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, προχωράει με ταχύτατους ρυθμούς, οι συσσωρευτές ως το βασικότερο, ίσως, μέσο αποθήκευσης ενέργειας θα πρέπει να έχουν ανάλογο ρυθμό ανάπτυξης για να καλύψουν τις αυξανόμενες απαιτήσεις.

Εκτιμάται ότι η παγκόσμια ζήτηση συσσωρευτών (πρωτογενών και δευτερογενών) θα αυξηθεί κατά 4,8% ετησίως μέχρι το 2014 με την παγκόσμια βιομηχανία συσσωρευτών να υπολογίζεται σε 86.2 δισεκατομμύρια δολάρια. Η Κίνα θα συνεχίσει να αποτελεί τη μεγαλύτερη αγορά, ενώ η Ινδία θα παρουσιάσει τη μεγαλύτερη αύξηση στις πωλήσεις μπαταριών [32].

Παρά τα ενθαρρυντικά οικονομικά στοιχεία, οι ερευνητές αναζητούν συνεχώς νέους συνδυασμούς χημικών στοιχείων που θα δώσουν συσσωρευτές με καλύτερα χαρακτηριστικά, ενώ έχουν αναπτυχθεί και νέες τεχνολογίες που θα μπορούσαν να λειτουργήσουν σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας από κοινού με τους συσσωρευτές ή ακόμα και να τους αντικαταστήσουν.

4.2.1 Κυρίαρχοι τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων

Οι συσσωρευτές ιόντων λιθίου (Li-ion) έχουν τις μεγαλύτερες πιθανότητες για μελλοντική ανάπτυξη και βελτιστοποίηση. Αν και υπάρχουν και άλλα πολύ αξιόλογα συστήματα συσσωρευτών, όπως οι συσσωρευτές νικελίου-καδμίου (NiCd), νικελίου-μετάλλου υδριδίου (NiMH) και μολύβδου-οξέος (lead-acid) που προσφέρουν εξαιρετική ισχύ (εξαιτίας της μικρής εσωτερικής τους αντίστασης), συγκριτικά με τους Li-ion, είναι μεγάλοι και βαριοί. Επιπλέον, οι νικελίου-καδμίου και μολύβδου-οξέος περιέχουν τοξικά μέταλλα και άρα είναι ασύμβατοι με ένα καθαρό ενεργειακά μέλλον.

Πιο συγκεκριμένα, όσο αφορά στις εφαρμογές που απαιτούν υψηλή πυκνότητα ισχύος, κυρίαρχη θέση μεταξύ των ηλεκτροχημικών συσσωρευτών, έχουν οι συσσωρευτές ιόντων-λιθίου (Li-ion), οι νικελίου-καδμίου (NiCd), καθώς και ο σχετικά πιο άγνωστος τύπος: ο νατρίου-θείου (NaS) [33].

Ο συσσωρευτής νατρίου-θείου είναι ένας νεότερος τύπος επαναφορτιζόμενου συσσωρευτή, αλλά λόγω των χαρακτηριστικών του, ιδιαίτερα σημαντικός. Οι συσσωρευτές νατρίου-θείου (NaS) χρησιμοποιούν υγρό νάτριο και θείο. Είναι συσσωρευτές με μεγάλη διάρκεια ζωής, υψηλή απόδοση και υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Λειτουργούν μόνο σε θερμοκρασίες 300-350°C περίπου και για αυτό είναι κατάλληλοι για μεγάλου μεγέθους σταθερές εφαρμογές, όπως είναι η αποθήκευση της ενέργειας των ηλεκτρικών δικτύων. Για παράδειγμα, το 2010 σε μια πόλη του Texas, κατασκευάστηκε ο μεγαλύτερος συσσωρευτής NaS για να τροφοδοτεί την πόλη με ηλεκτρική ενέργεια όταν το δίκτυο τροφοδότησης δεν

λειτουργεί. Επίσης, οι συσσωρευτές νατρίου-σιδήρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαστημικές εφαρμογές αλλά και ως συσσωρευτές κίνησης ηλεκτρικών οχημάτων. Χρησιμοποιήθηκε συσσωρευτής NaS στο όχημα επίδειξης “Ecostar” της Ford το 1991, ωστόσο η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας του προκάλεσε κάποια προβλήματα στην εφαρμογή του και το όχημα δε βγήκε ποτέ στην παραγωγή [34].

Επίσης, και οι συσσωρευτές zebra (Na-NiCl_2) ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται σχετικά πρόσφατα. Εφευρέθηκαν το 1985 και το 2009 ήταν υπό κατασκευή για περισσότερο από 20 χρόνια. Ο συσσωρευτής zebra λειτουργεί στους 245°C και χρησιμοποιεί τετηγμένο νάτριο για το αρνητικό ηλεκτρόδιο, ενώ το θετικό ηλεκτρόδιο είναι νικέλιο κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης και χλωριούχο νικέλιο κατά τη φόρτιση. Αρκετές αυτοκινητοβιομηχανίες χρησιμοποιούν τα τελευταία χρόνια τους συσσωρευτές Zebra στα ηλεκτρικά οχήματα που κατασκευάζουν. Το 2011, οι ταχυδρομικές υπηρεσίες των Η.Π.Α. ανακοίνωσαν ότι δοκιμάζουν πλήρως ηλεκτρικά κινούμενα vans για τις παραδόσεις των δεμάτων, ένα από τα οποία χρησιμοποιεί συσσωρευτή Zebra.

Όταν οι συσσωρευτές Zebra δε χρησιμοποιούνται, συνήθως διατηρούνται μόνιμως σε υψηλή θερμοκρασία έτσι ώστε να παραμένει το νάτριο λιωμένο και να είναι έτοιμοι για χρήση. Εάν σταματήσει η λειτουργία τους και αφεθούν να στερεοποιηθούν, η αναθέρμανσή τους διαρκεί περίπου 12 ώρες έως ότου να φθάσουν στην επιθυμητή θερμοκρασία και να είναι πλήρως φορτισμένοι. Μετά την παύση της λειτουργίας μιας πλήρως φορτισμένης μπαταρίας Zebra, αυτή χάνει αρκετή από την ενέργειά της και στερεοποιείται μέσα σε 3 με 4 ημέρες [35].

4.2.2 Μπαταρίες ροής (flow batteries)

Η συγκεκριμένη τεχνολογία μπαταριών ουσιαστικά αποτελείται από δύο «δεξαμενές» ηλεκτρολυτών, μέσω των οποίων οι ηλεκτρολύτες ρέουν στο ηλεκτροχημικό στοιχείο, το οποίο αποτελείται από την κάθοδο, την άνοδο και μια διαχωριστική μεμβράνη. Η ενεργειακή πυκνότητα αυτών των συστημάτων εξαρτάται αποκλειστικά από την ποσότητα του ηλεκτρολύτη που έχει αποθηκευτεί, ενώ η πυκνότητα ισχύος εξαρτάται από το ρυθμό των αντιδράσεων των ηλεκτροδίων στην άνοδο και την κάθοδο. Σήμερα, οι τρεις κύριοι τύποι των μπαταριών ροής είναι οι μπαταρίες πολθειούχου βρωμιδίου (PSB), οι VRB (vanadium redox) και οι μπαταρίες ψευδαργύρου-βρωμίου (ZnBr) [33]. Τα παραπάνω συστήματα μπαταριών έχουν τη δυνατότητα παροχής μεγάλων ποσών ισχύος, αλλά και τη δυνατότητα συνεχούς απόδοσης ενέργειας για μεγάλα χρονικά διαστήματα έως και 10 ώρες. Δεν υφίστανται αυτοεκφόρτιση καθώς οι ηλεκτρολύτες είναι αποθηκευμένοι χωριστά και δεν μπορούν να αντιδράσουν, ενώ μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν [36].

Τα συστήματα μπαταριών ροής ψευδαργύρου-δημήτριου (cerium-zinc, CeZn) είναι σχετικά καινούρια στην αγορά συσσωρευτών και προσφέρουν μεγαλύτερη τάση ($\sim 2\text{V}$ τάση ηλεκτροχημικού στοιχείου) και αυξημένη πυκνότητα ισχύος.

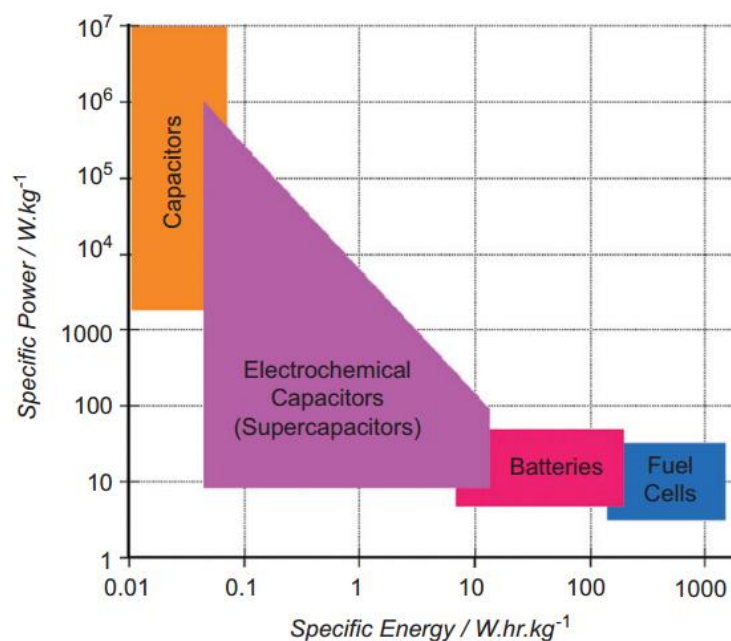
Η ανάπτυξη μπαταριών ροής με υψηλή πυκνότητα ισχύος και ενέργειας θα αυξήσει την προσαρμοστικότητα και άρα και την πολλαπλή χρήση των συγκεκριμένων συστημάτων. Οι μπαταρίες ροής ίσως να προσφέρουν μια

εναλλακτική των κυψελών καυσίμου υδρογόνου στις περιπτώσεις όπου οι κυψέλες υδρογόνου συνδυάζονται με ανεμογεννήτριες σε αυτόνομα συστήματα (off-grid applications) [33].

4.2.3 Υπερπυκνωτές (Super-capacitors)

Η ανάπτυξη των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη βελτιστοποίηση των υλικών των ηλεκτροδίων (προσαρμοσμένα στον επιλεγμένο ηλεκτρολύτη) και των ηλεκτρολυτών [33]. Οι υπερπυκνωτές (super-capacitors ή ultra-capacitors) αποτελούνται από δύο αγωγικά υλικά (συνήθως μεταλλικές πλάκες) τα οποία είναι επικαλυμμένα με ενεργό άνθρακα και εμβαπτισμένα σε κάποιο ηλεκτρολύτη. Η μία μεταλλική πλάκα περιέχει θετικά ιόντα, ενώ η άλλη αρνητικά. Όταν εφαρμοστεί τάση στον υπερπυκνωτή, συσσωρεύονται στην επιφάνεια της θετικής πλάκας τα αρνητικά ιόντα, και στην αρνητική τα θετικά. Έτσι, είναι σαν να υπάρχουν δύο πυκνωτές μαζί.

Οι υπερπυκνωτές χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλότερη ειδική ισχύ και πολύ χαμηλότερη ειδική ενέργεια σε σχέση με τους συνηθισμένους συσσωρευτές [6]. Η τεχνολογία τους καλύπτει ουσιαστικά το κενό που υπάρχει ανάμεσα στους συσσωρευτές και τους πυκνωτές, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί.



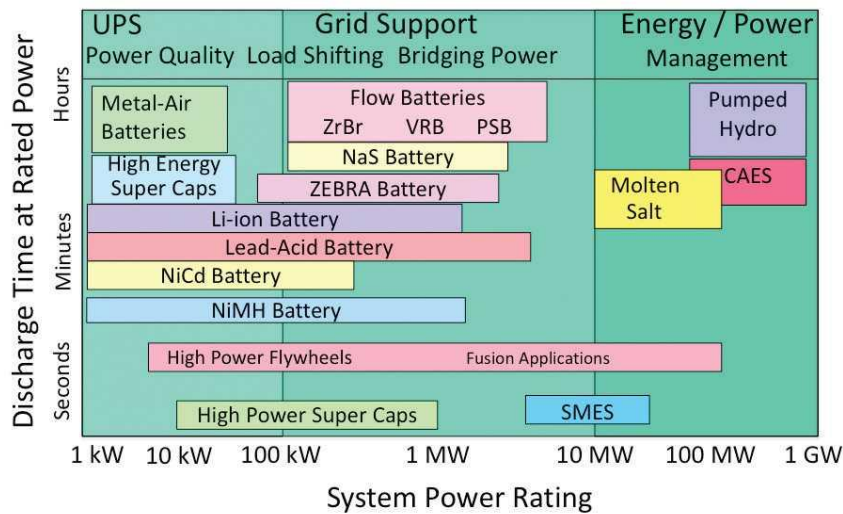
Εικόνα 4.1: Διάγραμμα σύγκρισης υπερπυκνωτών, συσσωρευτών και κυψελών καυσίμου [33]

Για αυτό το λόγο, οι υπερπυκνωτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υβριδικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας για να συμπληρώνουν τους συσσωρευτές και να παρέχουν κατά περιόδους ενέργεια που δεν θα μπορούσε να προέλθει από τις μπαταρίες. Επομένως, είναι αναγκαίο να τονιστεί ότι οι υπερπυκνωτές δεν προσφέρουν μια εναλλακτική των συσσωρευτών, αλλά συνεργάζονται για να πλεονεκτήσουν έναντι των συμβατικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας [33].

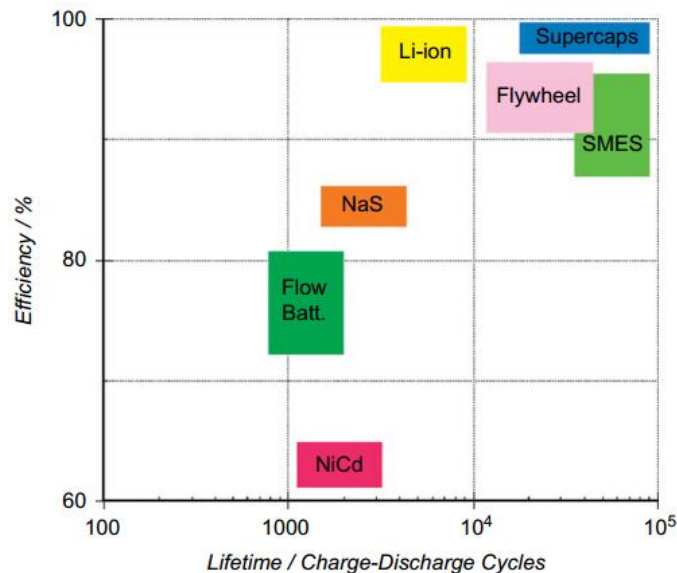
Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υβριδικά οχήματα και σε οχήματα κυψελών καυσίμου που βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο [6].

Γενικά, υπάρχουν πολλά ακόμα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας με πολύ θετικές προοπτικές. Τα παρακάτω δύο διάγραμμα είναι ενδεικτικά των επιλογών που υπάρχουν στην αποθήκευση της ενέργειας και συνοψίζουν τα διάφορα συστήματα αποθήκευσης που έχουν επικρατήσει έως τώρα και αναμένεται να επικρατήσουν (τα περισσότερα από αυτά) και στο μέλλον ανάλογα με το χρόνο εκφόρτισης και την απόδοσή τους.

Energy Storage Options



Εικόνα 4.2: Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται και το χρόνο εκφόρτισης [37]



Εικόνα 4.3: Σύγκριση απόδοσης-κύκλων ζωής συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας [37]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] David Linden, Thomas B. Reddy, “Handbook of Batteries”, McGraw-Hill, 3rd ed., New York, 2002
- [2] Isidor Buchmann, “Batteries in a portable world”, Cadex Electronics Inc, 2nd ed.
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_the_battery
- [4] <http://batteryuniversity.com/learn/>
- [5] Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος Larousse Britannica, Πάπυρος, τόμος 37
- [6] http://www.vt.teithe.gr/t/tkosmanis/files/EVs/CHAPTER_3_energy_sources.pdf
- [7] http://web.mit.edu/evt/summary_battery_specifications.pdf
- [8] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/>
- [9] <http://www.barden-uk.com/battery-introduction.html>
- [10] <http://www.kraftelektronik.se/product/batteries>
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Memory_effect
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%E2%80%93cadmium_battery
- [13] <http://jkon.aeromodelling.gr/ninter-073e.htm>
- [14] https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_polymer_battery
- [15] <http://www.batteryfaq.net/battery-news/lithium-polymer-batteries-are-perfect-for-electronic-devices-1503.html>
- [16] http://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries
- [17] http://batteryuniversity.com/learn/article/battery_statistics
- [18] http://batteryuniversity.com/learn/article/fuel_cell_technology
- [19] R. Shi, X.P. Zhang, D.C. Kong, N. Deng and P.Y. Wang, “Dynamic Impacts of Fast-charging Stations for Electric Vehicles on Active Distribution Networks”, Innovative Smart Grid Technologies - Asia (ISGT Asia), 2012 IEEE
- [20] Francesco Marra, Guang Ya Yang, Chresten Træholt, Esben Larsen, Claus Nygaard Rasmussen, and Shi You, “Demand Profile Study of Battery Electric Vehicle under Different Charging Options”, Power and Energy Society General Meeting, 2012 IEEE
- [21] V. Coroban, I. Boldea and F. Blaabjerg, “A Novel On-line State-of-Charge Estimation Algorithm for Valve Regulated Lead-Acid Batteries used in Hybrid Electric Vehicles”, Electrical Machines and Power Electronics, 2007. ACEMP '07. International Aegean Conference

- [22] N. Schofield, H. T. Yap and C. M. Bingham, “A H₂ PEM Fuel Cell and High Energy Dense Battery Hybrid Energy Source for an Urban Electric Vehicle”
- [23] R. Shi, X.P. Zhang, D.C. Kong, N. Deng and P.Y. Wang, “Dynamic Impacts of Fast-charging Stations for Electric Vehicles on Active Distribution Networks”, Innovative Smart Grid Technologies - Asia (ISGT Asia), 2012 IEEE
- [24] Min Chen and Gabriel A. Rincón-Mora, “Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I–V Performance”, IEEE Transactions of Energy Conversion, vol.21, No. 2, June 2006
- [25] O. Erdinc, B. Vural and M. Uzunoglu, “A dynamic lithium-ion battery model considering the effects of temperature and capacity fading”, Clean Electrical Power, 2009 International Conference
- [26] Taesic Kim and Wei Qiao, “A Hybrid Battery Model Capable of Capturing Dynamic Circuit Characteristics and Nonlinear Capacity Effects”, IEEE Transactions of Energy Conversion, vol.26, No. 4, December 2011
- [27] Taesic Kim, Wei Qiao and Liyan Qu, “Power Electronics-Enabled Self-X Multicell Batteries: A Design Toward Smart Batteries”, IEEE Transactions of Power Electronics, vol. 27, No. 11, November 2012
- [28] Clemens Guenther, Joaquin Klee Barillas, Stefan Stumpp and Michael A. Danzer, “A Dynamic Battery Model for Simulation of Battery-to-grid Applications”, Innovative Smart Grid Technologies (ISGT Europe), 2012, 3rd IEEE PES International Conference and Exhibition, Berlin
- [29] Robert Hein, Paul R. Kleindorfer and Stefan Spinler, “Valuation of electric vehicle batteries in vehicle-to-grid and battery-to-grid systems”, Technological Forecasting and Social Change, Volume 79, Issue 9, November 2012, Pages 1654–1671
- [30] Stefano Barsali and Massimo Ceraolo, “Dynamical Models of Lead-Acid Batteries: Implementation Issues”, IEEE Transactions of Energy Conversion, vol.17, No. 1, March 2002
- [31] Massimo Ceraolo, “New Dynamical Models of Lead–Acid Batteries”, IEEE Transactions of Power Systems, vol. 15, no. 4, November 2000
- [32] <http://www.freedoniagroup.com/>
- [33] Peter J. Hall and Euan J. Bain, “Energy-storage technologies and electricity generation”, Energy Policy 36 (2008), Pages 4352–4355
- [34] http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium%E2%80%93sulfur_battery
- [35] https://en.wikipedia.org/wiki/Molten_salt_battery#Na-NiCl2
- [36] Γρηγόριος Γ. Κώτσης, «Μοντελοποίηση συσσωρευτών τύπου VRB και εφαρμογή τους σε υβριδικό σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας», διπλωματική εργασία, Αθήνα, Οκτώβριος 2012, σελίδες 51-54
- [37] <http://energystoragetrends.blogspot.gr/2010/11/u.html>