

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ
ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΜΙΧΑΛΗΣ ΒΑΣΣΙΟΣ
ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΤΣΑΓΚΡΩΝΗΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΝΙΚΟΛΑΟΣ Λ. ΑΣΗΜΟΜΥΤΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΗΣ

ΠΑΤΡΑ 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μελέτη αποτελεί Πτυχιακή Εργασία η οποία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και έχει ως αντικείμενο, την παρουσίαση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των μπαταριών, καθώς και την παράθεση βασικών διαδικασιών ανακύκλωσης αυτών.

Είναι δεδομένο ότι η ανάπτυξη της τεχνολογίας στον ενεργειακό χώρο είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την έρευνα, η οποία σχετίζεται με την παραγωγή και την χρησιμοποίηση της ηλεκτρικής ενέργειας. Με βάση το εύρος των εφαρμογών αλλά και την πολυπλοκότητα των διαδικασιών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, μια συνολική αποτίμηση των παραπάνω διεργασιών θα ξέφευγε από τους σκοπούς της παρούσης εργασίας. Ως εκ τούτου το ενδιαφέρον μας θα εστιασθεί, σε μια κατηγορία όπου η ηλεκτρική ενέργεια βρίσκει σημαντική και διαρκή εφαρμογή και αυτή είναι η περίπτωση των φορητών στηλών ηλεκτρικής ενέργειας, οι οποίες είναι ευρύτερα γνωστές ως μπαταρίες.

Στα πλαίσια αυτά γίνεται αρχικά μια σύντομη παρουσίαση των γεγονότων τα οποία οδήγησαν στην ανάπτυξη των μπαταριών, ενώ παραθέτονται χρήσιμα στοιχεία σχετικά με τα χαρακτηριστικά λειτουργίας αυτών. Στην συνέχεια οι μπαταρίες διαχωρίζονται και κατηγοριοποιούνται, ενώ ταυτόχρονα αναλύεται η λειτουργία των σημαντικότερων τύπων μπαταριών. Τέλος αναπτύσσονται βασικές διεργασίες ανακύκλωσης, ενώ αξιολογείται η σημασία και το όφελος από αυτές.

Ολοκληρώνοντας τον πρόλογο αυτό, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κ. Νικόλαο Ασημομύτη, Χημικό, Εργαστηριακό Συνεργάτη του Τ.Ε.Ι. Πάτρας για την ανάθεση και την επίβλεψη του όλου θέματος, καθώς και τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κ. Κωνσταντίνο Πίκιο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος και κ. Ιωάννη Γιαννάκη, Μηχανολόγο Μηχανικό, Εργαστηριακό Συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολογίας, για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις.

Μιχάλης Βάσσιος
Παναγιώτης Τσαγκρώνης
Πάτρα Φεβρουάριος 2011

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα πτυχιακή εργασία αναπτύσσονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των μπαταριών, ενώ αναλύονται τα βασικά πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα τα οποία πηγάζουν από τη χρήση τους. Επιπλέον παραθέτονται οι βασικές διαδικασίες ανακύκλωσης.

Με δεδομένο ότι η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί μια αξιόπιστη και ιδιαίτερα φιλική για τον άνθρωπο επιλογή, ένα πλήθος συσκευών και μηχανημάτων τα οποία κατανέμονται σε όλο το φάσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, βασίζονται στην λειτουργία τους στη χρησιμοποίηση αυτής. Για διάφορους λόγους η ανάγκη ανάπτυξης και χρησιμοποίησης φορητών στηλών ηλεκτρικής ενέργειας, ή μπαταριών όπως είναι ευρύτερα γνωστές, αποτελεί μία επιλογή η οποία βοηθά στην περαιτέρω αύξηση των ωφελημάτων από τη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας.

Στα πλαίσια αυτά παρουσιάζεται το θέμα της Πτυχιακής Εργασίας, το οποίο αναπτύσσεται σε 7 κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται μια ιστορική αναδρομή αναφορικά με τα σημαντικότερα γεγονότα κατά την εξέλιξη της μπαταρίας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι αρχές λειτουργίας των μπαταριών. Παρουσιάζονται τα μεγέθη τα οποία λαμβάνονται υπόψη για τον καθορισμό της επίδοσης μιας μπαταρίας και οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη λειτουργία ενός γαλβανικού στοιχείου και κατά συνέπεια μιας μπαταρίας. Τέλος διαχωρίζονται οι βασικές κατηγορίες μπαταριών.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται συγκριτική παρουσίαση, των γενικών χαρακτηριστικών βασικών πρωτογενών και δευτερογενών μπαταριών, καθώς και των αντίστοιχων ηλεκτροχημικών στοιχείων. Ταυτόχρονα δίνεται έμφαση στους παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την επιλογή μιας μπαταρίας.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναπτύσσονται τα χαρακτηριστικά των πρωτογενών μπαταριών και αναλύεται πως επηρεάζεται η επίδοση μιας πρωτογενούς μπαταρίας από την επίδραση διαφόρων παραγόντων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι δευτερογενείς μπαταρίες και κατά αντιστοιχία με το τέταρτο κεφάλαιο, δίνεται μια σχετικά σύντομη παρουσίαση των

παραγόντων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την ομαλή λειτουργία μιας μπαταρίας.

Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στις διαδικασίες ανακύκλωσης των μπαταριών, παρουσιάζονται τα γενικά οφέλη από αυτήν, αναπτύσσεται το νομικό πλαίσιο που υπάρχει τη δεδομένη χρονική στιγμή και παρουσιάζονται βασικές διαδικασίες ανακύκλωσης μπαταριών.

Στο έβδομο κεφάλαιο αναπτύσσονται γενικές αρχές και στοιχεία σχετικά με την τυποποίηση και την ύπαρξη προτύπων στις μπαταρίες.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	1
2. ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ	
2.1 Γενικές αρχές λειτουργίας.....	10
2.2 Θερμοδυναμικοί παράμετροι.....	13
2.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά ηλεκτροχημικών στοιχείων και μπαταριών.....	19
2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας ενός στοιχείου.....	27
2.4.1 Σχέση θερμοκρασίας και αποφόρτισης.....	31
2.4.2 Αυτοαποφόρτιση και συνθήκες αποθηκείσεως.....	33
2.4.3 Τρόπος αποφόρτισης (συνεχής ή διακοπτόμενος).....	36
2.4.4 Αποφόρτιση και δυνατότητα ρύθμισης τάσης.....	37
2.4.5 Ρεύμα Αποφόρτισης	39
2.5 Κατηγορίες διατάξεων παροχής ηλεκτρικής ενέργειας.....	41
3. ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ	45
3.1 Εφαρμογές των μπαταριών.....	47
3.2 Χαρακτηριστικά πρωτογενών και δευτερογενών μπαταριών.....	49
3.3 Χαρακτηριστικά μπαταριών για φορητές συσκευές.....	52

3.4 Μελέτη κόστους λειτουργίας μιας μπαταρίας.....	58
3.5 Συγκριτικά παραδείγματα απόδοσης μπαταριών.....	60
4. ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ	63
4.1 Γενικά Στοιχεία.....	63
4.2 Γενικά Χαρακτηριστικά και τύποι πρωτογενών μπαταριών.....	66
4.2.1 Μπαταρίες Zn/C.....	67
4.2.2 Αλκαλικές Μπαταρίες Zn/MnO ₂	67
4.2.3 Μπαταρίες Zn/HgO.....	68
4.2.4 Μπαταρίες Cd/HgO.....	69
4.2.5 Μπαταρίες Zn/AgO.....	69
4.2.6 Μπαταρίες Zn/αέρα.....	69
4.2.7 Μπαταρίες Μαγνησίου.....	70
4.2.8 Μπαταρίες Αργιλίου.....	70
4.2.9 Μπαταρίες Λιθίου.....	71
4.2.10 Μπαταρίες με στερεό ηλεκτρολύτη.....	72
4.3 Τάση και καμπύλη αποφόρτισης πρωτογενών μπαταριών.....	75
4.4 Ειδική ενέργεια πρωτογενών μπαταριών.....	78
4.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποφόρτιση πρωτογενών μπαταριών.....	82
4.6 Χρόνος Αυτοαποφόρτισης πρωτογενών μπαταριών.....	84
4.7 Κόστος πρωτογενών μπαταριών.....	85
4.8 Φόρτιση πρωτογενών μπαταριών.....	86
4.9 Αναλυτικά χαρακτηριστικά πρωτογενών μπαταριών.....	87
5. ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ	
5.1 Γενικά χαρακτηριστικά και εφαρμογές δευτερογενών μπαταριών...	117
5.2 Κατηγορίες δευτερογενών μπαταριών.....	121
5.2.1 Μπαταρίες Pb/οξέος.....	122

5.2.2 Δευτερογενείς αλκαλικές μπαταρίες.....	125
5.2.2.1 Μπαταρίες Ni/Cd.....	126
5.2.2.2 Μπαταρίες Ni/Fe.....	129
5.2.2.3 Μπαταρίες Zn/Ag ₂ O.....	130
5.2.2.4 Μπαταρίες Ni/Zn.....	131
5.2.2.5 Μπαταρίες Ni/MeH.....	132
5.2.2.6 Μπαταρίες Zn/MnO ₂	134
5.3 Μπαταρίες Li.....	134
5.4 Τάση και καμπύλες αποφόρτισης δευτερογενών μπαταριών.....	142
5.5 Επίδραση του ρυθμού αποφόρτισης στην επίδοση της μπαταρίας.....	143
5.6 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	146
5.7 Ρυθμός αυτοαποφόρτισης δευτερογενών μπαταριών.....	147
5.8 Χρόνος ζωής δευτερογενών μπαταριών.....	148
5.9 Κόστος δευτερογενών μπαταριών.....	149
5.10 Χαρακτηριστικά φόρτισης δευτερογενούς μπαταρίας.....	150
6. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ	
6.1 Οφέλη και γενικά χαρακτηριστικά ανακύκλωσης.....	152
6.2 Νομικό πλαίσιο.....	154
6.3 Διαδικασίες ανακύκλωσης μπαταριών.....	158
7. ΤΥΠΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΑ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ	
7.1 Γενικά Στοιχεία.....	163
7.2 Βασικές αρχές της τυποποίησης.....	168

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάπτυξη ηλεκτροχημικών συστημάτων για την παραγωγή ενέργειας, είναι μια προσπάθεια η οποία έχει αρχίσει εδώ και 200 περίπου χρόνια. Παρά το γεγονός ότι με την εκρηκτική ανάπτυξη της τεχνολογίας, οι επιμέρους στόχοι έχουν διαφοροποιηθεί και επανακαθορισθεί, ο βασικός στόχος παραμένει ο ίδιος. Αυτός είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη βοήθεια μιας σειράς απλών διαδικασιών και διατάξεων. Ο βαθμός ελευθερίας των διατάξεων αυτών πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να εξασφαλίζεται η φορητότητά τους, χωρίς να επηρεάζεται η αποτελεσματικότητά τους.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί το ζητούμενο για την εποχή μας, αφού θεωρείται ότι είναι η φιλικότερη προς το περιβάλλον ενεργειακή πηγή, αλλά και αυτή η οποία μπορεί με υψηλή αξιοπιστία και ασφάλεια να καλύψει το σύνολο σχεδόν των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Για την παραγωγή της έχουν εφαρμοσθεί μια σειρά διαδικασιών οι οποίες περιλαμβάνουν τη χρήση ορυκτών καυσίμων, την αξιοποίηση της ενέργειας των πυρηνικών αντιδράσεων αλλά και τη ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως για παράδειγμα η αιολική, η ηλιακή και η γεωθερμική ενέργεια.

Η χρησιμοποίηση των μπαταριών αποτελεί μια παράλληλη προσέγγιση στο θέμα της παραγωγής και χρήσης της ηλεκτρικής ενέργειας. Η λειτουργία τους βασίζεται στην μετατροπή της ενέργειας των χημικών αντιδράσεων και συγκεκριμένα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, σε ηλεκτρική ενέργεια.

Σήμερα οι ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας περιλαμβάνουν μπαταρίες οι οποίες μπορεί να είναι μικρότερες από ένα κουμπί ή λεπτότερες από μία πιστωτική κάρτα, μέχρι διατάξεις οι οποίες ζυγίζουν 200 τόνους και χρησιμοποιούνται σε υποβρύχια ή αυτοκινητάμαξες. Η ενέργεια η οποία προκύπτει από τη χρησιμοποίηση των διατάξεων αυτών, κυμαίνεται συνήθως από 0,1 Wh μέχρι μερικές δεκάδες βαττώρες ανάλογα με το μέγεθος και τη χρήση τους.

Εξετάζοντας συνολικά τη χρησιμοποίηση των μπαταριών θα σημειώναμε ότι η λειτουργία τους απαντάται σε ένα ευρύτατο πλήθος εφαρμογών οι οποίες σχετίζονται με τομείς όπως:

- η κίνηση οχημάτων
- η λειτουργία των ηλεκτρικών συστημάτων ενός αυτοκινήτου (SLI signaling lighting injection)
- ο χώρος των φορητών ηλεκτρονικών εφαρμογών (υπολογιστές, κάμερες, κινητά τηλέφωνα, ηλεκτρικά εργαλεία άνευ καλωδίου)
- οι ιατρικές εφαρμογές (βηματοδότες, ιατρικά όργανα)

Ανάμεσα σε όλες τις παραπάνω εφαρμογές η χρησιμοποίηση των ηλεκτροχημικών συστημάτων για την κίνηση των οχημάτων θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική για έναν από τους πιο ευαίσθητους για τον πλανήτη τομέα, αυτόν του περιβάλλοντος. Αυτό γιατί η χρήση των μηχανών εσωτερικής καύσης, η λειτουργία των οποίων βασίζεται στη χρησιμοποίηση των ορυκτών καυσίμων, έχει οδηγήσει στην υπέρμετρη αύξηση της εκπομπής σημαντικών αέριων ρύπων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση και υποβάθμιση του περιβάλλοντος των αστικών περιοχών. Η χρησιμοποίηση εναλλακτικών μορφών καυσίμων (όπως για παράδειγμα το υδρογόνο ή τα βιοκαύσιμα) αποτελεί τη μία προσέγγιση για την επίλυση του προβλήματος. Η άλλη προσέγγιση συνίσταται στην ανάπτυξη συστημάτων κίνησης με βάση την ηλεκτρική ενέργεια, με τις μπαταρίες να φαίνεται ως η κύρια και πιο πολλά υποσχόμενη επιλογή.

Εντούτοις στην παρούσα χρονική περίοδο η εξέλιξη της τεχνολογίας στο χώρο των μπαταριών δεν επιτρέπει ώστε η κίνηση ενός οχήματος να γίνεται αποκλειστικά από τη χρησιμοποίησή τους. Οι λόγοι σχετίζονται όχι μόνο με τις τεχνολογικές αδυναμίες αλλά και με την οικονομική πτυχή του όλου θέματος.

Εξετάζοντας το πιο οικονομικά διαθέσιμο ηλεκτροχημικό σύστημα, το οποίο είναι αυτό του Pb/PbO₂ θα διαπιστώναμε ότι η ειδική ενέργεια την οποία διαθέτει είναι της τάξης των 30-40 Wh/Kg. Ακολουθώντας το γενικό κανόνα σύμφωνα με τον οποίο η εμβέλεια σε χιλιόμετρα ενός αυτοκινήτου το οποίο κινείται με μπαταρίες, είναι περίπου ίση με το διπλάσιο της ειδικής ενέργειας, αναμένουμε ότι το αυτοκίνητο θα μπορεί να κινηθεί για περίπου 60-80 χιλιόμετρα, απόσταση σχετικά μικρή. Εναλλακτικά η χρησιμοποίηση νεότερων ηλεκτροχημικών συστημάτων με υψηλότερη ειδική ενέργεια καθιστά το όλο εγχείρημα ουσιαστικά ανέφικτο οικονομικά. Παρόλα αυτά η προσπάθεια για την ανάπτυξη μπαταριών με αυξημένη επίδοση και

δυνατότητα χρήσης για την κίνηση των οχημάτων, αποτελεί μία πρόκληση για όλες τις εταιρείες και για το λόγο αυτό οι προσπάθειες συνεχίζονται με αμείωτο ρυθμό.

Μια πιο ρεαλιστική εκδοχή της παραπάνω προσπάθειας, αποτελεί η ανάπτυξη υβριδικών οχημάτων στα οποία η κίνηση επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός μικτού συστήματος. Το σύστημα αυτό αποτελείται από ένα μικρότερο κινητήρα εσωτερικής καύσης με τη βοήθεια του οποίου φορτίζεται και χρησιμοποιείται για τη κίνηση του αυτοκινήτου ένας μεγαλύτερος ο οποίος αποτελείται από μία μπαταρία. Η προσέγγιση αυτή βρήκε πολύ γρήγορα ένθερμους υποστηρικτές, με αποτέλεσμα το 1999 να βγει στην αγορά των Η.Π.Α. το πρώτο υβριδικό αυτοκίνητο. Κατά την πενταετία η οποία ακολούθησε οι πωλήσεις τέτοιων αυτοκινήτων πολλαπλασιάσθηκαν και μετά την Toyota και τη Honda και άλλες εταιρείες (BMW) παρουσίασαν τις δικές τους εκδοχές.

Αυτό το οποίο θα πρέπει να αποσαφηνισθεί είναι ότι δεν είναι μόνο η εξέλιξη της τεχνολογίας η οποία επιβάλλει την εξέλιξη των ηλεκτροχημικών συστημάτων, είναι και η εξέλιξη των μπαταριών η οποία βοηθάει την επιστημονική πρόοδο όχι μόνο των χώρων των τεχνολογικών εφαρμογών, αλλά και σε ιδιαίτερα κρίσιμους τομείς όπως αυτόν της υγείας.

Για παράδειγμα οι πρώτοι βηματοδότες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στην δεκαετία του 1960 λειτουργούσαν με μπαταρίες ψευδαργύρου – οξειδίου του υδραργύρου (Zn/HgO) το βάρος των οποίων έφθανε τα 200 γραμμάρια δίδοντας σταθερό ρυθμό για 1-3 χρόνια. Σήμερα οι μπαταρίες οι οποίες χρησιμοποιούνται σε ανάλογες περιπτώσεις έχουν συνολικό όγκο 6 cm^3 , ζυγίζουν 50 γραμμάρια, δίνουν σταθερό ρυθμό για χρονική περίοδο η οποία φτάνει μέχρι και τα 10 χρόνια και η λειτουργία τους βασίζεται στο ηλεκτροχημικό σύστημα του λιθίου με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις μπαταρίες λιθίου–στερεού ιωδίου (Li/I_2).

Σε γενικές γραμμές τα ηλεκτροχημικά συστήματα ακολουθώντας την τεχνολογία έχουν πραγματοποιήσει την τελευταία εικοσιπενταετία άλματα όχι μόνο αναφορικά με τις επιδόσεις τους, αλλά και αναφορικά με το γενικότερο σχεδιασμό τους. Έτσι η χρήση :

- προηγμένων κραμάτων του λιθίου,
- πολυμερών υλικών ως ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτη,
- χρησιμοποίηση άμορφων ή κρυσταλλικών υλικών ως ηλεκτρολύτη,
- μεταλλικών υδριδίων,

- οργανικών διαλυτών ως ηλεκτρολύτες,
- νέων μεθόδων παραγωγής και μορφοποίησης

έχει οδηγήσει στην παραλαβή σύγχρονων και ευρύτατα χρησιμοποιούμενων διατάξεων.

Ολοκληρώνοντας την εισαγωγή αυτή θα αναφέρουμε ότι ένας από τους πιο σημαντικούς πλέον στόχους, είναι η χρησιμοποίηση όλο και πιο ασφαλών και φιλικών προς το περιβάλλον ηλεκτροχημικών συστημάτων. Προς την κατεύθυνση αυτή από τα μέσα της δεκαετίας του 1970, έχει ήδη αρχίσει η σταδιακή ελάττωση στις μπαταρίες, του ποσοστού των βαρέων και τοξικών μετάλλων και κυρίως του υδραργύρου και του καδμίου. Ταυτόχρονα μέσω ευρύτερων προσπαθειών από κυβερνητικές αλλά και μη κυβερνητικές οργανώσεις και φορείς, έχουν ξεκινήσει από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 συντονισμένες ενέργειες για την ανακύκλωση των μπαταριών, ανεξάρτητα από το αν περιέχουν ή όχι τοξικά μέταλλα. Μέσω μιας σειράς οδηγιών ενθαρρύνεται αν δεν επιβάλλεται, η ανακύκλωση των φορητών στηλών οι οποίες δεν έχουν τη δυνατότητα πλέον να λειτουργούν.

Με βάση τα παραπάνω στο κυρίως κείμενο το οποίο ακολουθεί γίνεται μια παρουσίαση του τρόπου λειτουργίας και των εφαρμογών των κυριότερων κατηγοριών μπαταριών. Στόχος είναι να αναπτυχθούν βασικές έννοιες οι οποίες θα βοηθήσουν τον αναγνώστη να αποκομίσει μια πρώτη σαφής άποψη για τη σημασία και το ρόλο των μπαταριών σε συνδυασμό με την εξέλιξη της τεχνολογίας.

1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

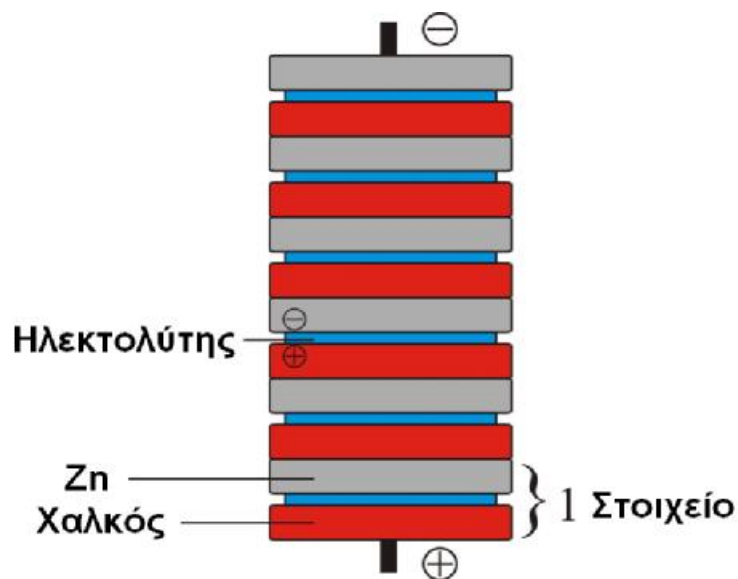
Μια μπαταρία είναι μια διάταξη η οποία μετατρέπει την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Υπό αυτήν την οπτική γωνία, οι πρώτες συσκευές οι οποίες έχουν χαρακτηριστικά μπαταριών, εντοπίστηκαν από ανασκαφές στην περιοχή της Βαγδάτης και χρονολογούνται στα μέσα του 3ου π. Χ. αιώνα. Αν και οι θεωρίες οι οποίες καλύπτουν τα συγκεκριμένα ευρήματα δεν είναι πλήρως επιβεβαιωμένες, σημαντικός αριθμός επιστημόνων υποστηρίζει ότι η διάταξη η οποία βρέθηκε, αποτελεί μια πρόδρομη μορφή σημερινών συσκευών οι οποίες λειτουργούν με βάση τις αρχές που διέπουν το χώρο της ηλεκτροχημείας. Συγκεκριμένα υιοθετήθηκε η άποψη ότι η συγκεκριμένη συσκευή χρησίμευε στην ηλεκτροχημική επιμετάλλωση (επιχρυσωση) ασημένιων αντικειμένων.

Η πρώτη πραγματική παρουσίαση μιας μπαταρίας, έστω και σε πρωτόγονη μορφή συγκρινόμενη με αυτή την οποία έχει σήμερα, πραγματοποιήθηκε από τον σπουδαίο Ιταλό φυσικό Alessandro Volta. Ο Volta γύρω στα 1800 παρουσίασε την πασίγνωστη πλέον στήλη του Volta, η οποία απαρτίζεται από κυλινδρικά ζεύγη χαλκού και ψευδαργύρου τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο. Τα ζεύγη αυτά διαχωρίζονται μεταξύ τους από κομμάτια χαρτονιού ή υφάσματος υγραμένων με άλμη και τα οποία διαδραματίζουν το ρόλο του ηλεκτρολύτη.

Ως αποτέλεσμα της παραπάνω διάταξης ήταν η παραγωγή σταθερού και συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος. Ο Volta πειραματίστηκε και με άλλα μέταλλα και διαπίστωσε ότι ένας συνδυασμός ψευδαργύρου και αργύρου έδινε τα καλύτερα αποτελέσματα. Φυσικά η όλη συσκευή παρουσίαζε και σημαντικά μειονεκτήματα. Ανάμεσα σε αυτά συγκαταλέγεται και η πρόκληση βραχυκυκλώματος, εξαιτίας της ανεπάρκειας και διαρροής του υλικού το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο βάρος των δίσκων οι οποίοι συμπιέζουν το υλικό πλήρωσης. Επιπλέον το ρεύμα το οποίο παραγόταν προκαλούσε ηλεκτρόλυση του

διαλύματος του ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός film φυσαλίδων υδρογόνου.

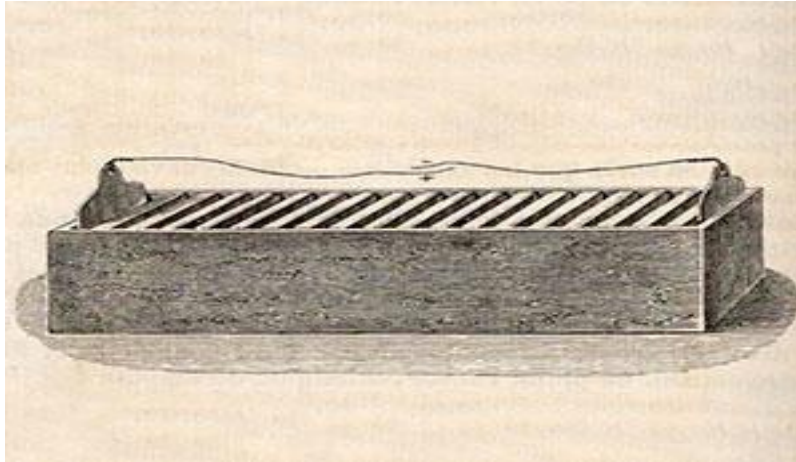
Το γεγονός αυτό οδηγούσε σε σταθερή αύξηση της εσωτερικής αντίστασης της μπαταρίας οπότε και ο χρόνος ζωής της ήταν πολύ μικρός. Στην καλύτερη περίπτωση έφθανε την μία ώρα. Στο Σχ. 1.1 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται μια σύγχρονη απεικόνιση αυτής της στήλης. Παρά τα όποια μειονεκτήματα η συσκευή του Volta αποτέλεσε μια καινοτόμο, για την εποχή εκείνη, παρουσίαση και δεν άργησε να προκαλέσει το γενικότερο ενδιαφέρον. Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα η Γαλλία χαρακτηριζόταν από μια ραγδαία επιστημονική ανάπτυξη. Εφευρέσεις και ιδέες σαν αυτές που πρέσβευε ο A.Volta, αποκτούσαν πολύ γρήγορα υποστηρικτές, γεγονός το οποίο σχετιζόταν άμεσα με τα πολιτικά και κατ' επέκταση στρατιωτικά τεκταινόμενα της τότε περιόδου. Έτσι το 1802 ο A.Volta παρουσίασε στη Γαλλική Ακαδημία Επιστημών τη στήλη αυτή. Στην εκδήλωση ήταν παρών και ο ίδιος ο M. Ναπολέων, το ενδιαφέρον του οποίου προσέλκυσε όπως ήταν φυσικό η όλη συσκευή.



Σχήμα1.1: Αναπαράσταση της στήλης του Volta

Το επόμενο βήμα στο χώρο των μπαταριών έγινε από τον Δρ William Cruickshank, έναν Άγγλο φυσικό ο οποίος τροποποιώντας τη στήλη του Volta, μετέβαλε τον προσανατολισμό της από κατακόρυφο σε οριζόντιο. Με τον τρόπο αυτό ελαττώθηκε η δημιουργία βραχυκυκλωμάτων και η λειτουργία της μπαταρίας γινόταν αποτελεσματικότερη. Συγκεκριμένα ο Cruickshank τοποθέτησε τετραγωνικά φύλλα

ψευδαργύρου και χαλκού σε ξύλινο κουτί το οποίο τοποθέτησε σε οριζόντιο θέση (Σχ. 1.2).

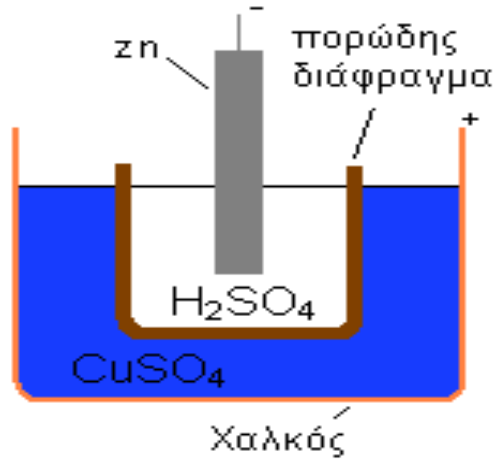


Σχήμα 1.2: Διάταξη μπαταρίας από τον Cruickshank

Στο ξύλινο αυτό κουτί προστέθηκε μεταξύ των φύλλων, άλμη ή αραιό οξύ, το οποίο διαδραμάτιζε φυσικά το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Το όλο σύστημα σφραγίστηκε με τσιμέντο αποκτώντας πλέον χαρακτηριστικά τα οποία του επέτρεπαν να αποτελέσει προϊόν μαζικής παραγωγής.

Οι προσπάθειες για την περαιτέρω ανάπτυξη των μπαταριών εντάθηκαν τα αμέσως επόμενα χρόνια. Έτσι το 1836 ένας Βρετανός χημικός ο John Frederic Daniell στην προσπάθειά του να ελαχιστοποιήσει τα προβλήματα τα οποία προκύπτουν από την εμφάνιση των φυσαλλίδων υδρογόνου κατά την λειτουργία μιας μπαταρίας, παρουσίασε το στοιχείο Daniell. Το στοιχείο αυτό παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3 στο οποίο ακολουθεί και συνίσταται στην ύπαρξη ενός δοχείου κατασκευασμένου από χαλκό, στο οποίο υπάρχει διάλυμα θειικού χαλκού.

Στο δοχείο αυτό εμβαπτίζεται ένα δεύτερο από πορώδες υλικό, το οποίο δεν επέτρεπε να την ανάμιξη των διαλυμάτων παρά μόνο την ανταλλαγή ιόντων. Στο δεύτερο αυτό δοχείο υπήρχε διάλυμα θειικού οξέος και μέσα σε αυτό ήταν εμβαπτισμένη μία ράβδος από ψευδάργυρο, η οποία και αποτελούσε την άνοδο της συσκευής. Η κάθοδος ήταν το χάλκινο περίβλημα του πρώτου δοχείου. Η λειτουργία αυτού του στοιχείου είχε ως αποτέλεσμα την παροχή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, χωρίς μεγάλες αυξομειώσεις, ενώ η όλη διάταξη ήταν σαφώς ασφαλέστερη κατά την λειτουργία της.



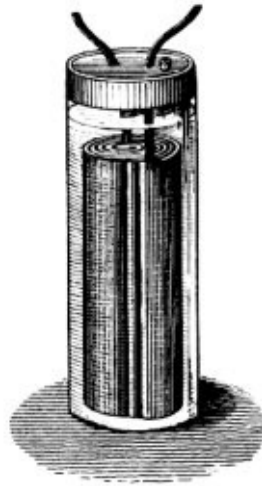
Σχήμα 1.3: Στοιχείο Daniell

Η τάση η οποία εξαγόταν ήταν περίπου 1.1 V και η διάταξη είχε ευρύτατη εφαρμογή στα δίκτυα των τηλεγράφων, μέχρι την εμφάνιση το 1860 του στοιχείου Leclanche.

Η επόμενη αξιοσημείωτη βελτίωση αναφορικά με την λειτουργία της μπαταρίας προήλθε από τον William Robert Grove, ο οποίος παρουσίασε ένα στοιχείο το οποίο αποτελείται από μία άνοδο ψευδαργύρου εμβαπτισμένη σε θειικό οξύ και μια κάθοδο από πλατίνα εμβαπτισμένη σε νιτρικό οξύ. Το στοιχείο αυτό παρείχε υψηλότερη τάση συγκρινόμενο με το στοιχείο Daniell και ως εκ τούτου μεγαλύτερη ένταση ρεύματος. Εντούτοις η χρησιμοποίηση ενώσεων οι οποίες μπορούν να δώσουν τοξικά προϊόντα (π.χ. τα οξείδια του αζώτου από το χρησιμοποιούμενο νιτρικό οξύ) και η χρήση εξαιρετικά ακριβών υλικών (π.χ. πλατίνας) οδήγησαν πολύ γρήγορα στην αναζήτηση νέων ειδών μπαταρίας.

Έτσι το 1859 παρουσιάσθηκε από τον Γάλλο Gaston Plante η μπαταρία μολύβδου-οξέων, η οποία αποτέλεσε ουσιαστικά την πρώτη επαναφορτιζόμενη μπαταρία. Η όλη συσκευή περιελάβανε μία άνοδο από μόλυβδο και μία κάθοδο από οξείδιο του μολύβδου (PbO), με τα δύο ηλεκτρόδια εμβαπτισμένα σε θειικό οξύ. Σε αυτήν την περίπτωση παρά το ότι και ο μόλυβδος αλλά και το οξείδιο του μολύβδου αντιδρά με το οξύ, το ρεύμα το οποίο παράγεται προέρχεται από την κίνηση ηλεκτρονίων, τα οποία δημιουργούνται από την αντίδραση του μολύβδου με το οξύ. Τα ηλεκτρόνια αυτά χρησιμοποιούνται στην άνοδο από το οξείδιο του μολύβδου, παράγοντας με τον τρόπο αυτό ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτές οι χημικές αντιδράσεις

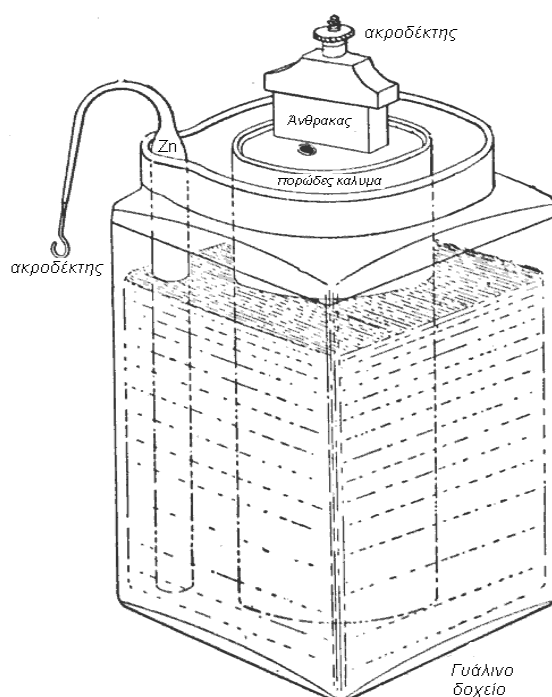
μπορούν σε γενικές γραμμές να αντιστραφούν, με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος αντίθετης φοράς, έχοντας ως αποτέλεσμα την επαναφόρτιση της μπαταρίας.



Σχήμα 1.5: Στοιχείο Plante

Συγκρινόμενη με τις άλλες μπαταρίες, οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος ήταν εξαιρετικά βαριές και ογκώδεις. Σε περιπτώσεις βέβαια όπου δεν μας ενδιαφέρουν οι παραπάνω παράγοντες, η επιλογή τους μπορεί να βρει μέχρι και σήμερα υποστηρικτές, ειδικά μετά τις βελτιώσεις οι οποίες έχουν κατά καιρούς πραγματοποιηθεί.

Το 1866 ο George Leclanche παρουσίασε τη δική του εκδοχή πάνω στην κατασκευή μιας μπαταρίας στην οποία ως κάθοδο χρησιμοποίησε διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) και ως άνοδο ψευδάργυρο. Στη διάταξη αυτή η οποία παρουσιάζεται στο Σχ.1.6 η κάθοδος ήταν τυλιγμένη σε πορώδες υλικό βυθισμένη μέσα σε δοχείο το οποίο περιείχε διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl), ενώ για αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο διοξείδιο του μαγγανίου υπήρχε και ποσότητα άνθρακα. Η μπαταρία του Leclanche η οποία έδινε μία τάση μεταξύ 1.4-1.6 V, έγινε πολύ γρήγορα ιδιαίτερα δημοφιλής και η χρήση της υιοθετήθηκε σε ποικίλες εφαρμογές (π.χ. κουδούνια σπιτιών, δίκτυα επικοινωνιών κ.α). Όπως βέβαια συνέβηκε και στις προηγούμενες περιπτώσεις η παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος δεν μπορούσε να διαρκέσει για μεγάλο χρονικό διάστημα, αφού οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες επιτελούνται εντός του στοιχείου προκαλούν αύξηση της εσωτερικής αντίστασης και οδηγούν σε ελάττωση του παρέχόμενου δυναμικού.



Σχήμα 1.6: Μπαταρία Leclanche

Το 1887 ο Carl Gassner κατασκεύασε μια παραλλαγή της διάταξης του Leclanche, η οποία αποτέλεσε και την πρώτη μπαταρία η οποία έγινε γνωστή με τον όρο ξηρό στοιχείο. Αιτία για το χαρακτηρισμό αυτό ήταν η αντικατάσταση του υγρού ηλεκτρολύτη από ένα τήγμα το οποίο αποτελείται από ένα είδος γύψου με μικρή ποσότητα χλωριδίου του ψευδαργύρου ($ZnCl_2$). Η προσθήκη του $ZnCl_2$ φάνηκε να επιμηκύνει το χρόνο ζωής της μπαταρίας. Κατά την κατασκευή της μπαταρίας η κάθοδος βυθίσθηκε στο τήγμα αυτό, ενώ κλείσθηκε αεροστεγώς από ένα κέλυφος ψευδαργύρου το οποίο χρησίμευε και ως άνοδος. Η διάταξη του Gassner συγκέντρωνε αρκετά πλεονεκτήματα αφού ήταν περισσότερο συμπαγής χωρίς να υπάρχουν σημαντικά προβλήματα διαρροών, ενώ μπορούσε πλέον να χρησιμοποιηθεί κάτω από οποιοδήποτε προσανατολισμό. Η παροχή την οποία έδινε η μπαταρία αυτή έφτανε το 1.5 V και το 1896, αφού στο μεταξύ είχε πατενταρισθεί, διοχετεύθηκε στην αμερικανική αγορά από την National Carbon Company με εξαιρετικά υψηλή αποδοχή. Τα οφέλη από τη χρήση των μπαταριών αυτής της κατηγορίας, καθιστούν τις συσκευές με τα συγκεκριμένα λειτουργικά χαρακτηριστικά, χρήσιμες ακόμα και στη σημερινή εποχή

Ο επόμενος σταθμός στην ιστορία της χρήσης των μπαταριών πραγματοποιήθηκε το 1899, όταν ο Σουηδός επιστήμονας Waldmar Junger κατασκεύασε την μπαταρία νικελίου-καδμίου, μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία στην οποία τα δύο ηλεκτρόδια βυθίσθηκαν σε ένα διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH). Η μπαταρία αυτή αποτέλεσε την πρώτη αλκαλικού τύπου μπαταρία και διατέθηκε στη Σουηδική αγορά το 1910. Στην Αμερική η διάθεσή της καθυστέρησε σχετικά και έγινε το 1946 με κόστος υψηλότερο από αυτό των μπαταριών μολύβδου-οξέων, αλλά με σαφώς καλύτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο Junger πειραματίστηκε και με άλλα ζεύγη μετάλλων, όπως για παράδειγμα με μπαταρίες οι οποίες προκύπτουν από συνδυασμό νικελίου-σιδήρου. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων όμως θεωρήθηκε ως αποτελεσματικότερο αυτό του νικελίου-καδμίου, παρά το γεγονός ότι ήταν και το ακριβότερο. Η σημασία της όλης προσπάθειας του Junger καταδεικνύεται από το γεγονός ότι ο Thomas Edison διαβλέποντας τη σπουδαιότητα της αυτής ανακάλυψης, “οικειοποιήθηκε” κατά κάποιον τρόπο ένα μέρος της, υιοθετώντας και πατεντάροντας το στοιχείο νικελίου-σιδήρου. Σκοπός του Eddisson ήταν η χρησιμοποίηση μιας πιο ελαφριάς μπαταρίας σε σχέση με αυτήν η οποία προέρχεται από το συνδυασμό μεταξύ μολύβδου και οξέων. Απώτερος στόχος του φαίνεται, ότι ήταν να χρησιμοποιηθεί για την κίνηση των αυτοκινήτων, τα οποία την εποχή εκείνη άρχισαν να παράγονται μαζικά. Βέβαια η χρήση της βενζίνης ως μία φθηνή και με τεχνολογικά καλύτερα αποτελέσματα επιλογή, έθεσε στο περιθώριο την προσπάθεια αυτή του Eddison, χωρίς βέβαια να εμποδίσει τη χρήση του στοιχείου νικελίου σιδήρου σε άλλες εφαρμογές.

Το 1955 ο Lewis Urry μηχανικός, ο οποίος εργαζόταν στην εταιρεία Eveready (σημερινή Energizer), παρουσίασε μία βελτιωμένη αλκαλική μπαταρία η οποία αποτελείται από οξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) ως κάθοδο και σκόνη Zn ως άνοδο, προσδίδοντας με τον τρόπο αυτό μεγαλύτερη επιφάνεια ανόδου.

Ακολούθως παρουσιάσθηκαν διάφορες προσπάθειες για την παραγωγή μπαταριών οι οποίες προκύπτουν από διάφορους συνδυασμούς μετάλλων και υδρογόνου ή υδριδίων των μετάλλων. Η προσοχή μας όμως ερευνητών στράφηκε πολύ γρήγορα στην μπαταρία ιόντων λιθίου. Όπως θα αναπτυχθεί και σε επόμενα κεφάλαια η έρευνα σχετικά με τη χρήση του λιθίου για την ανάπτυξη μπαταριών είχε αρχίσει από το 1912, αφού από πολύ νωρίς είχε αναγνωρισθεί το υψηλό ηλεκτροχημικό του δυναμικό. Εντούτοις τα προβλήματα τα οποία έχουν να κάνουν με τη σταθερότητα του λιθίου περιόρισαν τη χρήση τους, παρά το γεγονός ότι από το

1970 η διάθεσή τους ήταν εφικτή στην αγορά. Έτσι μόλις το 1986, ο John Goodenough ένας αμερικανός χημικός ο οποίος εργαζόταν για την Sony, παρουσίασε την πρώτη μπαταρία ιόντων λιθίου, η οποία από το 1991 διατίθεται στην αγορά. Ακολούθησαν διάφορες παραλλαγές της μπαταρίας αυτής, η οποία σήμερα θεωρείται ότι πιο σύγχρονο στον χώρο των μπαταριών. Στον Πίν. 1.1 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά τα ιστορικά γεγονότα τα οποία έχουμε αναφέρει.

Πίνακας 1.1: Ιστορική αναδρομή στην πορεία ανάπτυξης της μπαταρίας

1800	A.Volta (Ιταλία)	Ανακάλυψη Βολταϊκής Στήλης
1802	W. Cruickshank (M. Βρετανία)	Παρουσίαση πρώτης μπαταρίας με δυνατότητα μαζικής παραγωγής.
1833	M. Faraday (M. Βρετανία)	Εισαγωγή των νόμων του Faraday.
1836	J. F. Daniell (M. Βρετανία)	Ανακάλυψη του στοιχείου Daniell.
1839	W. Grove (M. Βρετανία)	Πρώτη παρουσίαση των κυψελών καυσίμου.
1859	G. Plante (Γαλλία)	Ανακάλυψη των μπαταριών μολύβδου οξέος.
1868	Leclanche (Γαλλία)	Παρουσίαση του στοιχείου Leclanche
1888	C. Gassner (Η.Π.Α.)	Ανάπτυξη του ξηρού στοιχείου.
1899	W. Junger (Σουηδία)	Ανακάλυψη της μπαταρίας νικελίου- καδμίου.
1901	T. Edison (Η.Π.Α.)	Παρουσίαση της μπαταρίας νικελίου- καδμίου.
1947	Neumann (Γερμανία)	Βελτίωση των ιδιοτήτων μπαταριών νικελίου-καδμίου.
1965	Union Carbide	Ανάπτυξη πρωτογενών αλκαλικών μπαταριών.
1991	J. Goodenough (Sony-Ιαπωνία)	Εμπορική διάθεση μπαταριών ιόντων λιθίου.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παραπάνω ιστορική αναδρομή αποτελεί μια απλή παράθεση των σημαντικότερων γεγονότων, τα οποία χαρακτηρίζουν την έρευνα σχετικά με την ανάπτυξη των μπαταριών.

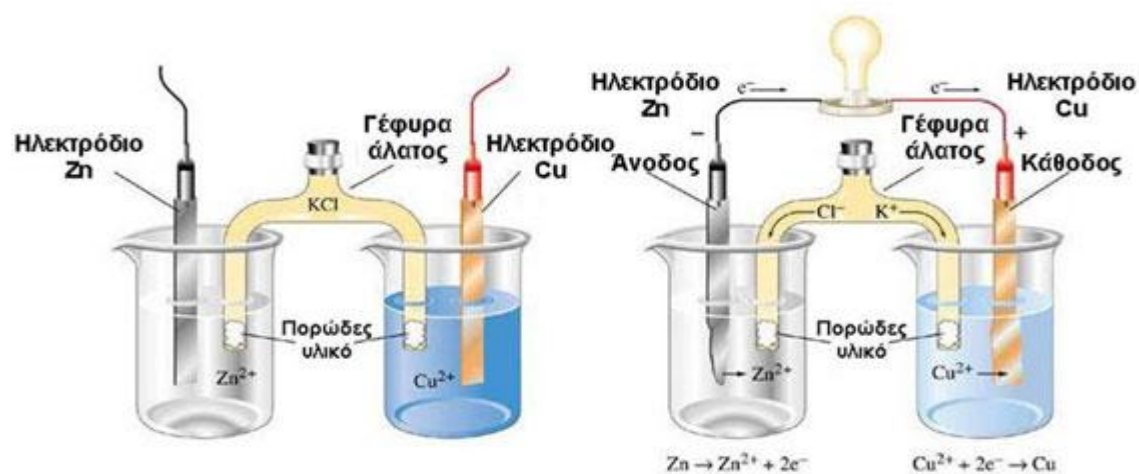
Από την καθημερινότητα μας και μόνο, είναι εύκολο να αντιληφθούμε τη σημασία την οποία έχει η ανάπτυξη αξιόπιστων συστημάτων, τα οποία θα μπορούν να παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια σε ανθρώπινες δραστηριότητες, χωρίς την ανάγκη της χρήσης καλωδίων. Στα πλαίσια αυτά στα επόμενα κεφάλαια θα γίνει μια όσο το δυνατόν πιο λεπτομερή και ταυτόχρονα επιστημονικά προσιτή παρουσίαση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών αλλά και της λειτουργίας μιας μπαταρίας.

2 ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

2.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Η λειτουργία των μπαταριών βασίζεται κατά κύριο λόγο στις αρχές οι οποίες διέπουν τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση ένα χημικό στοιχείο αυξάνει τον αριθμό οξειδωσής του με αποβολή ηλεκτρονίων. Η διαδικασία αυτή λέγεται οξείδωση. Αντίστοιχα ένα δεύτερο χημικό στοιχείο ανάγεται (ελαττώνεται ο αριθμός οξειδωσής του), προσλαμβάνοντας αυτά τα ηλεκτρόνια. Αυτή η ροή των ηλεκτρονίων, από το χημικό στοιχείο το οποίο οξειδώνεται σε αυτό το οποίο ανάγεται, ισοδυναμεί με ηλεκτρικό ρεύμα και η διάταξη η οποία μπορεί να σχεδιαστεί με βάση αυτή τη λειτουργία, μπορεί να αξιοποιηθεί ως μία πηγή παροχής ηλεκτρικού ρεύματος.

Στο Σχ. 2.1 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται μια απλοποιημένη διάταξη, η οποία αναπαριστά την όλη διαδικασία.



Σχήμα 2.1 : Σχηματική αναπαράσταση ενός γαλβανικού στοιχείου

Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να γίνει μια σημαντική παρατήρηση. Ο όρος μπαταρία αφορά συνολικά τη διάταξη η οποία παρέχει ηλεκτρική ενέργεια. Ουσιαστικά όμως κάθε μπαταρία αποτελείται από επιμέρους ηλεκτροχημικά στοιχεία (*cells*), τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των οποίων, επηρεάζουν τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Στη βιβλιογραφία είναι πολύ συχνό το φαινόμενο να αναφέρονται στον όρο μπαταρία, μόνο όταν αυτή περιλαμβάνει δύο ή περισσότερα στοιχεία, τα οποία με κατάλληλο τρόπο είναι ηλεκτρικά συνδεδεμένα. Ανεξάρτητα από την ορθότητα αυτού του ορισμού, στην παρούσα εργασία με τον όρο στοιχείο θα αναφερόμαστε στη βασική ηλεκτροχημική μονάδα της μπαταρίας, ενώ με τον όρο μπαταρία θα αναφερόμαστε στο τελικό, εμπορικά διαθέσιμο, προϊόν.

Με βάση αυτόν το διαχωρισμό, στις αμέσως επόμενες παραγράφους και ενότητες, θα ασχοληθούμε εκτεταμένα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των στοιχείων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί, για την ανάπτυξη των διαφόρων τύπων μπαταριών.

Έτσι λοιπόν σε κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο διακρίνουμε:

- *Την άνοδο*, η οποία είναι το τμήμα της διάταξης στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση της οξειδωσης. Από την αντίδραση αυτή προέρχονται τα ηλεκτρόνια τα οποία παρέχονται στο υπόλοιπο κύκλωμα, ως εκ τούτου η άνοδος αποτελεί τον αρνητικό πόλο του συστήματος ή όπως σωστότερα ορίζεται το αρνητικό ηλεκτρόδιο.
- *Την κάθοδο*, η οποία είναι το τμήμα της διάταξης στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση της αναγωγής. Στην κάθοδο καταλήγουν, αφού έχουν διατρέξει το υπόλοιπο κύκλωμα, τα ηλεκτρόνια τα οποία προέρχονται από το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Αυτά τα ηλεκτρόνια μετέχουν της αναγωγικής αντίδρασης. Η κάθοδος αποτελεί το θετικό πόλο του συστήματος ή όπως αλλιώς λέγεται το θετικό ηλεκτρόδιο.
- *Τον ηλεκτρολύτη*, ο οποίος αποτελεί το μέσο με τη βοήθεια του οποίου πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι ηλεκτρολύτες που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση είναι κατά κύριο λόγο υδατικά διαλύματα οξέων, βάσεων αλλά και αλάτων. Στις περιπτώσεις όπου έχουμε ηλεκτρολύτη σε στερεή κατάσταση, αυτός θα πρέπει να είναι ειδικό αγώγιμο υλικό.

Η επιλογή της ανόδου, πραγματοποιείται με βάση συγκεκριμένες ιδιότητες, οι οποίες θα πρέπει να χαρακτηρίζουν το υλικό το οποίο θα χρησιμοποιηθεί. Έτσι η άνοδος θα πρέπει :

- Να αποτελεί ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο.
- Να χαρακτηρίζεται από υψηλή σταθερότητα.
- Να παρουσιάζει ευκολία στην κατασκευή της.
- Να είναι χαμηλού κόστους .
- Να αποδίδει υψηλό φορτίο (Ah/g).

Στην πράξη, τα μέταλλα είναι τα στοιχεία τα οποία συγκεντρώνουν τα περισσότερα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Ανάμεσα στα μέταλλα ο ψευδάργυρος (Zn), είναι αυτός ο οποίος κατά κύριο λόγο έχει χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή των ηλεκτροδίων της ανόδου. Εντούτοις τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερα δημοφιλής είναι και η επιλογή του λιθίου (Li). Το λίθιο είναι ένα μέταλλο με εξαιρετικά υψηλό δυναμικό οξειδωσης, και με την επίλυση ή παράκαμψη των προβλημάτων τα οποία σχετίζονται με την υψηλή του δραστηριότητα, αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική επιλογή στην κατασκευή των στοιχείων των μπαταριών.

Κατ' αντίστοιχο τρόπο και για την κάθοδο θα πρέπει να ισχύουν ανάλογα κριτήρια επιλογής. Ανάμεσα σε αυτά ιδιαίτερα σημαντικό είναι το υλικό της καθόδου να μπορεί :

- Να αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο.
- Να είναι σταθερό κατά την επαφή του με τον ηλεκτρολύτη.

Στην πράξη τα περισσότερα από τα υλικά τα οποία προορίζονται για να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδο είναι οξείδια μετάλλων. Σε εξειδικευμένες περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθούν αλογόνα, θείο (S) καθώς και οξείδια αυτού.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την κατασκευή ενός στοιχείου, αλλά και γενικότερα μιας μπαταρίας, η άνοδος και η κάθοδος δεν θα πρέπει να έρχονται σε άμεση επαφή. Σε μια τέτοια περίπτωση η δημιουργία βραχυκυκλώματος είναι αναπόφευκτη. Σε επίπεδο μπαταρίας κάτι τέτοιο μπορεί να αποφευχθεί με τη χρησιμοποίηση ενός διαχωριστικού υλικού, το οποίο όμως θα πρέπει να είναι διαπερατό στο χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη.

Αναφορικά με τον ηλεκτρολύτη, θα πρέπει να επισημανθεί η ανάγκη να έχει υψηλή αγωγιμότητα, όπως επίσης να είναι ουσιαστικά αδρανής έναντι του υλικού κατασκευής των ηλεκτροδίων. Επιπλέον θα πρέπει να επηρεάζεται όσο το δυνατόν λιγότερο από τις τυχόν θερμοκρασιακές μεταβολές, ενώ το κόστος του θα πρέπει να είναι σχετικά χαμηλό. Ιδιαίτερη σημασία επίσης θα πρέπει να δίδεται στην ασφάλεια

και στη χαμηλή τοξικότητα του υλικού, αν και κάτι τέτοιο τις περισσότερες φορές δεν είναι σαφές ότι μπορεί να επιτευχθεί.

Τέλος το ηλεκτρολυτικό στοιχείο το οποίο έχει επιλεγεί και προορίζεται να χρησιμοποιηθεί, θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα να προσαρμόζεται στο σχήμα με το οποίο η μπαταρία θα είναι τελικά εμπορικά διαθέσιμη. Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα να λαμβάνει κυλινδρικό, επίπεδο, πρισματικό ή όποιο άλλο σχήμα απαιτείται. Μία παράμετρος η οποία πρέπει να προσεχθεί είναι το ασφαλές κλείσιμο του στοιχείου αλλά και της μπαταρίας ώστε να αποφεύγονται τυχόν διαρροές. Επιπλέον για μερικές διατάξεις, θα πρέπει να προβλέπεται η δυνατότητα απομάκρυνσης ή κατά κάποιον τρόπο αποθήκευσης των παραγόμενων από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αερίων.

2.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Τα ενεργειακά χαρακτηριστικά ενός ηλεκτροχημικού συστήματος αποτελούν ουσιαστικά έκφραση των θερμοδυναμικών και κινητικών εξισώσεων οι οποίες αναφέρονται στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο σύστημα.

Σύμφωνα με την εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs η δυνατότητα πραγματοποίησης μιας χημικής μετατροπής εξαρτάται από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG η οποία, ως θερμοδυναμική ποσότητα, ορίζεται από τη Εξ (2.1).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.1)$$

όπου: ΔH =μεταβολή της ενθαλπίας,

T είναι η απόλυτη θερμοκρασία

ΔS είναι η μεταβολή της εντροπίας.

Αν σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG , για μια αντίδραση είναι αρνητική, η αντίδραση πραγματοποιείται αυθόρμητα προς την κατεύθυνση η οποία υποδεικνύεται από το βέλος της αντίδρασης. Η τιμή $\Delta G=0$ υποδηλώνει την ύπαρξη ισορροπίας, ενώ θετικό πρόσημο

της ΔG σημαίνει ότι η αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί προς τη κατεύθυνση που υποδεικνύεται.

Η Εξ. (2.1) όταν εφαρμοσθεί στην περίπτωση όπου έχουμε πρότυπες καταστάσεις (25 °C θερμοκρασία, πίεση 1 atm και συγκέντρωση 1 M για την περίπτωση των διαλυμάτων) λαμβάνει τη μορφή:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (2.2)$$

Η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG° είναι η μεταβολή της ελευθέρως ενέργειας που λαμβάνει χώρα όταν κάποια από τα αντιδρώντα τα οποία βρίσκονται σε πρότυπες καταστάσεις, μετατρέπονται σε προϊόντα τα οποία βρίσκονται επίσης σε πρότυπες καταστάσεις.

Ουσιαστικά σε κάθε περίπτωση η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας εκφράζει τη μέγιστη ποσότητα ωφέλιμου έργου που μπορεί να παραχθεί από ένα σύστημα κάτω από σταθερή πίεση.

Σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σχετίζεται με την ηλεκτρεγερτική δύναμη (Η.Ε.Δ.) του στοιχείου με την Εξ. 2.3 .

$$\Delta G = -n F E \quad (2.3)$$

όπου: n =ο αριθμός των ηλεκτρονίων τα οποία ανταλλάσσονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση

F = η σταθερά του Faraday

E = η ηλεκτρεγερτική δύναμη του στοιχείου.

Σε πρότυπες συνθήκες ισχύει κατά τα γνωστά:

$$\Delta G^{\circ} = -n F E^{\circ} \quad (2.4)$$

Η τιμή της ηλεκτρεγερτικής δύναμης ή διαφορετικά της τάσης του στοιχείου, καθορίζεται αρχικά από την επιτελούμενη χημική αντίδραση και η ποσότητα του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο τελικά παράγεται, εξαρτάται από τη συνολική ποσότητα των ενεργών υλικών τα οποία μετέχουν στην αντίδραση.

Η περιγραφή της μεταβολής της ενέργειας σε μια χημική αντίδραση έχει αποτυπωθεί από τον van't Hoff, ο οποίος με την εισαγωγή της Εξ. (2.5) συσχετίζει

την μεταβολή αυτή, με την σταθερά των αερίων R, την απόλυτη θερμοκρασία T, καθώς και την ενεργότητα των αντιδρώντων και των προϊόντων A_R και A_P

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \cdot \ln(A_P / A_R) \quad (2.5)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.4) και (2.5) καταλήγουμε στην εξίσωση του Nernst (Εξ. 2.6) η οποία περιγράφει την τάση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου.

$$E = E^{\circ} - (RT/n F) \cdot \ln(A_P / A_R) \quad (2.6)$$

Η παραπάνω εξίσωση τροποποιημένη για λειτουργία ενός στοιχείου στους 25°C οδηγεί αντίστοιχα τις Εξ. (2.7) και (2.8)

$$E = E^{\circ} - (RT/n F) \cdot 2,303 \log (A_P / A_R) \quad (2.7)$$

$$E = E^{\circ} - 0,05916/n \log (A_P / A_R) \quad (2.8)$$

Κατά την λειτουργία ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου ή μιας μπαταρίας, θα ήταν φυσικά επιθυμητό, όλη η αποθηκευμένη ενέργεια του στοιχείου να μπορούσε να μετατραπεί σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο μια σειρά φυσικοχημικών διαδικασιών οι οποίες λαμβάνουν χώρα εντός του στοιχείου, οδηγούν σε ενεργειακές απώλειες (Winter και Brodd 2004). Οι απώλειες αυτές αναλόγως του μηχανισμού βάσει του οποίου προκύπτουν χαρακτηρίζονται ως:

- Ωμικές απώλειες.
- Απώλειες λόγω εμφάνισης πόλωσης ενεργοποίησης (activation polarization).
- Απώλειες λόγω εμφάνισης πόλωσης συγκεντρώσεως (concentration polarization).

Οι ωμικές απώλειες αποδίδονται στην εσωτερική αντίσταση που παρουσιάζουν τα στοιχεία τα οποία απαρτίζουν ένα ηλεκτροχημικό σύστημα. Η ολική αντίσταση ενός απλού ηλεκτροχημικού συστήματος αποτελεί το άθροισμα των αντιστάσεων του ηλεκτρολύτη (μαζί με διαχωριστικά τμήματα και τα ηλεκτρόδια) ενώ σε μια μπαταρία θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και τα υπόλοιπα τμήματα όπως αυτά με τη βοήθεια των οποίων και στα οποία, συλλέγεται το παραγόμενο ρεύμα καθώς και οι αντιστάσεις των επιφανειών επαφής. Αποτέλεσμα όλων αυτών των απωλειών

είναι η σημαντική πτώση της τάσης κατά τη διάρκεια λειτουργίας, από την οποία καταναλώνεται σημαντικό ποσό ενέργειας που αποδίδεται υπό τη μορφή θερμότητας. Οι απώλειες της κατηγορίας αυτής ακολουθούν το νόμο του Ohm με μια ευθύγραμμη σχέση μεταξύ ρεύματος και πτώσης της τάσεως.

Οι απώλειες λόγω εμφάνισης πόλωσης ενεργοποίησης αποδίδονται στις αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ουσιαστικά η απώλεια τάσης λόγω εμφάνισης της πόλωσης ενεργοποίησης συνδέεται με παρεμπόδιση του σταδίου το οποίο επηρεάζει κινητικά τη μεταφορά φορτίου στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

Στον αντίποδα η πόλωση λόγω συγκέντρωσης, οφείλεται στα φαινόμενα τα οποία παρεμποδίζουν τον ομαλό ρυθμό μεταφοράς μάζας από τον κύριο όγκο του διαλύτη στα ηλεκτρόδια.

Η εμφάνιση και των δύο παραπάνω φαινομένων πόλωσης έχει ως αποτέλεσμα την επίσης σημαντική απώλεια ενέργειας. Για τον υπολογισμό αυτής της απώλειας έχουν προταθεί ένα πλήθος θεωρητικών εξισώσεων οι οποίες στις περιπτώσεις όπου έχουμε διαθέσιμες μια σειρά ηλεκτροχημικών παραμέτρων και συνθηκών που αφορούν τη μεταφορά μάζας μπορούν να αποδώσουν με αρκετά ακριβή τρόπο το αποτέλεσμα των απωλειών αυτών. Εντούτοις η πολυπλοκότητα των εξισώσεων αυτών, αλλά και η αδυναμία να υπολογισθούν επακριβώς όλες οι παράμετροι που απαιτούνται για τη χρησιμοποίησή τους (ειδικά για τα σύνθετα υλικά από τα οποία είναι πλέον κατασκευασμένα τα ηλεκτρόδια) καθιστά τη μελέτη των παραπάνω εξισώσεων εκτός του αντικείμενου της παρούσης εργασίας.

Η Εξ. 2.9 η οποία ακολουθεί περιγράφει τη μεταβολή της τάσης συναρτήσει όλων αυτών των απωλειών.

$$E = E_0 - [(n_{ct})_a - (n_c)_a] - [(n_{ct})_c - (n_c)_c] - iR_i \quad (2.9)$$

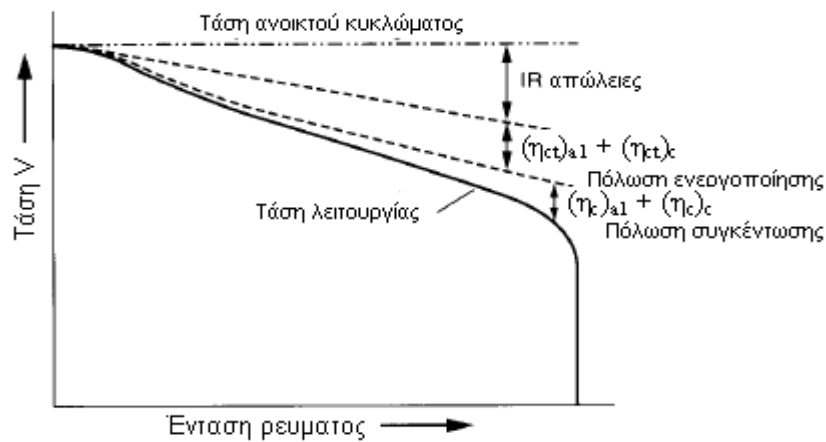
όπου: E_0 =η τάση ανοικτού κυκλώματος του στοιχείου,

$(n_{ct})_a$ και $(n_{ct})_c$ =οι απώλειες λόγω πόλωσης συγκέντρωσης στο ηλεκτρόδιο της ανόδου

$(n_c)_a$ και $(n_c)_c$ =οι απώλειες λόγω πόλωσης ενεργοποίησης στο ηλεκτρόδιο της καθόδου

iR_i =οι ωμικές απώλειες λόγω της ύπαρξης της εσωτερικής αντίστασης του στοιχείου.

Στο Σχ. 2.2 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση την οποία έχουν αυτές οι απώλειες στα λειτουργικά χαρακτηριστικά ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου.



Σχήμα 2.2: Γενική παρουσίαση της επίδρασης του φαινομένου της πόλωσης στην μεταβολή της τάσης κατά τη λειτουργία μιας μπαταρίας.

Όπως προκύπτει από το παραπάνω σχήμα, μόνο σε πολύ χαμηλές τιμές της έντασης του ρεύματος όπου η έκταση των φαινομένων της πόλωσης αλλά και των ωμικών απωλειών είναι πολύ μικρή, το ηλεκτροχημικό στοιχείο μπορεί να λειτουργήσει με τάση η οποία είναι πολύ κοντά στη σε αυτή του ανοικτού κυκλώματος.

Το παραπάνω σχήμα αποτελεί ουσιαστικά μια καμπύλη αποφόρτισης με τη βοήθεια της οποίας εξετάζεται όπως θα δούμε σε επόμενα κεφάλαια η επίδοση μίας μπαταρίας.

Για αυτήν ακριβώς τη βελτίωση της επίδοσης μιας μπαταρίας, και ειδικότερα για την βελτίωση των συνθηκών κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, έχουν αναπτυχθεί μια σειρά από υλικά. Η χρησιμοποίηση αυτών των υλικών, βασίζεται στη μελέτη μιας σειράς παραγόντων οι οποίοι επηρεάζουν το κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο. Από την παραπάνω μελέτη έχουν προκύψει μια σειρά από απαραίτητες ιδιότητες οι οποίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στο σχεδιασμό κάθε μπαταρίας. Έτσι θα πρέπει:

- Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη να είναι αρκετά υψηλή, προκειμένου οι απώλειες λόγω ωμικών αντιστάσεων που αποδίδονται σε αυτόν να μην είναι εξαιρετικά υψηλές και επηρεάζουν τη λειτουργία της μπαταρίας. Στον Πιν. 2.1 ο οποίος

ακολουθεί παρουσιάζεται το εύρος των τιμών διαφόρων ηλεκτρολυτών οι οποίοι χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες.

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικές τιμές ειδικής αγωγιμότητας ηλεκτρολυτών

Σύστημα ηλεκτρολύτη	Ειδική αγωγιμότητα ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Υδατικοί ηλεκτρολύτες	$1-5 \times 10^{-1}$
Τήγματα αλάτων	10^{-1}
Ανόργανοι ηλεκτρολύτες	$2 \times 10^{-2} - 10^{-1}$
Οργανικοί ηλεκτρολύτες	$10^{-3} - 10^{-2}$
Πολυμερείς ηλεκτρολύτες	$10^{-7} - 10^{-1}$
Ανόργανοι στερεοί ηλεκτρολύτες	$10^{-8} - 10^{-5}$

Για την περίπτωση κατά την οποία η παραπάνω διαδικασία συνοδεύεται από αξιοσημείωτη απώλεια της τάσης, θα πρέπει εάν δεν υπάρχει η δυνατότητα αλλαγής ηλεκτρολύτη, να προσανατολιστούμε σε μεταβολή της μορφολογίας του ηλεκτροδίου. Ακολουθώντας την πορεία αυτή, αυξάνουμε την επιφάνεια επαφής και κατά συνέπεια την αλληλεπίδραση ηλεκτρολύτη ηλεκτροδίων, εξισορροπώντας την απώλεια ενέργειας λόγω ωμικών αντιστάσεων.

- Η χημική σταθερότητα των διαλυτών και των αλάτων που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες να είναι υψηλή, προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν αλληλεπιδράσεις με τα υλικά κατασκευής της ανόδου και της καθόδου.
- Οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, να είναι εξαιρετικά ταχείες, προκειμένου η πόλωση η οποία θα εμφανισθεί να είναι μην τόσο υψηλή ώστε να καταστήσει την όλη διαδικασία αναποτελεσματική. Προς την κατεύθυνση αυτή η χρησιμοποίηση ηλεκτροδίου με πορώδης μορφή διευκολύνει την όλη διαδικασία. Η επιλογή ενός υλικού με κατάλληλο μέγεθος πόρων ευνοεί στην ταχύτερη απομάκρυνση από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων προς το εσωτερικό του διαλύματος των διαφόρων προϊόντων των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η συσσώρευση αυτών των προϊόντων η οποία έχει ως επακόλουθο την εμφάνιση, του φαινομένου της πόλωσης συγκεντρώσεως, λόγω κακής πλέον λειτουργίας των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου.
- Για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα παραμονής των προϊόντων των διαφόρων αντιδράσεων στην επιφάνεια των

ηλεκτροδίων, προκειμένου οι διαδικασίες φόρτισης να γίνονται αποτελεσματικότερες. Τα δε προϊόντα της αντίδρασης θα πρέπει να είναι σταθερά έναντι του ηλεκτρολύτη, τόσο από μηχανικής όσο και από χημικής άποψης.

Σε γενικές γραμμές οι διάφορες ηλεκτροχημικές προσεγγίσεις και έννοιες οι οποίες περιγράφηκαν στο κεφάλαιο αυτό, χρησιμοποιούνται σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις ανάπτυξης ενός ηλεκτροχημικού συστήματος ή μιας μπαταρίας. Έτσι η ταχύτητα αντίδρασης στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, η σταθερότητα του ηλεκτρολύτη, τα υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων, οι επικρατούσες σε κάθε περίπτωση συνθήκες για τη μεταφορά φορτίου και η εμφάνιση από τα παραπροϊόντα της αντίδρασης διαφόρων film στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, η εσωτερική αντίσταση από τα υλικά κατασκευής των μπαταριών, αλλά και άλλες κατά περίπτωση παράμετροι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη προκειμένου να έχουμε τη δημιουργία ενός αξιόπιστου προϊόντος.

2.3 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Προκειμένου να αποδώσουμε όσο το δυνατόν καλύτερα, τα βασικά χαρακτηριστικά λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου ή μιας μπαταρίας, χρησιμοποιούμε διάφορες έννοιες ανάμεσα στις οποίες συγκαταλέγονται:

- Η θεωρητική τάση.
- Η θεωρητική χωρητικότητα.
- Η θεωρητική ενέργεια.
- Η ειδική ενέργεια.
- Η ενεργειακή πυκνότητα.

Η *θεωρητική τάση* ενός στοιχείου, καθορίζεται από τη φύση των υλικών τα οποία αποτελούν το στοιχείο. Ουσιαστικά είναι ισοδύναμη με την συνολική τιμή του κανονικού δυναμικού οξειδωσης του ηλεκτροχημικού στοιχείου και μπορεί να υπολογισθεί από τις επιμέρους τιμές των κανονικών δυναμικών οξειδωσης των ηλεκτροδίων τα οποία απαρτίζουν το στοιχείο. Συγκεκριμένα το κανονικό δυναμικό ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου ισούται με το άθροισμα του κανονικού δυναμικού

οξειδωσης της καθόδου και του κανονικού δυναμικού αναγωγής της ανόδου. Δηλαδή ισχύει:

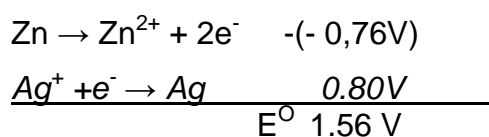
$$E^{\circ}_{\text{ΣΤΟΙΧ.}} = E^{\circ}_{\text{ΟΞΕΙΔ.}} + E^{\circ}_{\text{ΑΝΑΓ.}} \quad (2.10)$$

Στον Πίν. 2.2 ο οποίος ακολουθεί παραθέτονται τα κανονικά δυναμικά οξειδωσης για μια σειρά χημικών στοιχείων. Η σειρά με την οποία παραθέτονται αρχίζει με το χημικό στοιχείο το οποίο οξειδώνεται ευκολότερα και καταλήγει στο χημικό στοιχείο στο οποίο παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό δυσκολίας αναφορικά με την οξειδωσή του. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η απευθείας μέτρηση κανονικών δυναμικών οξειδωσης είναι πρακτικά αδύνατη (Bockris και Reddy 1964). Έτσι οι μετρήσεις γίνονται με τη βοήθεια ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Στο ηλεκτρόδιο αναφοράς αποδίδεται δυναμικό οξειδωσης ίσο με το μηδέν και έναντι αυτού μετριοούνται τα δυναμικά οξειδωσης των άλλων ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο στο οποίο αποδίδουμε κανονικό δυναμικό οξειδωσης ίσο με το μηδέν, είναι αυτό του υδρογόνου το οποίο περιγράφει την αντίδραση $H_2/H^+(aq)$.

Πίνακας 2.2: Κανονικά δυναμικά αναγωγής

Χημικό Στοιχείο	E ^ο , V	Χημικό Στοιχείο	E ^ο , V
Li ⁺ + e ⇌ Li	-3,01	Tl ⁺ + e ⇌ Tl	-0,34
Rb ⁺ + e ⇌ Rb	-2,98	Co ²⁺ + 2e ⇌ Co	-0,27
Cs ⁺ + e ⇌ Cs	-2,92	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni	-0,23
K ⁺ + e ⇌ K	-2,92	Sn ²⁺ + 2e ⇌ Sn	-0,14
Ba ²⁺ + 2e ⇌ Ba	-2,92	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0,13
Sr ²⁺ + 2e ⇌ Sr	-2,89	D ⁺ + e ⇌ D	-0,003
Ca ²⁺ + 2e ⇌ Ca	-2,84	H ⁺ + e ⇌ 1/2 H ₂	0,000
Na ⁺ + e ⇌ Na	-2,71	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	0,34
Mg ²⁺ + 2e ⇌ Mg	-2,38	1/2 O ₂ + H ₂ O + e ⇌ 2 OH ⁻	0,40
Ti ⁺ + e ⇌ Ti	-1,75	Cu ⁺ + e ⇌ Cu	0,52
Be ²⁺ + 2e ⇌ Be	-1,70	Hg ²⁺ + e ⇌ 2 Hg	0,83
Al ³⁺ + 2e ⇌ Al	-1,66	Ag ⁺ + e ⇌ Ag	0,80
Mn ²⁺ + 2e ⇌ Mn	-1,05	Pd ²⁺ + 2e ⇌ Pd	1,00
Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	-0,76	Ir ³⁺ + 2e ⇌ Ir	1,07
Ga ³⁺ + 2e ⇌ Ga	-0,52	Br ₂ + 2e ⇌ 2 Br ⁻	1,23
Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	-0,44	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⇌ 2 H ₂ O	1,07
Cd ²⁺ + 2e ⇌ Cd	-0,40	Cl ₂ + 2e ⇌ 2 Cl ⁻	1,36
In ³⁺ + 2e ⇌ In	-0,34	F ₂ + 2e ⇌ 2 F ⁻	2,87

Εξετάζοντας το παράδειγμα ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου το οποίο αποτελείται από συνδυασμό ψευδαργύρου-αργύρου, η τιμή του κανονικού δυναμικού οξείδωσης του στοιχείου είναι:



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η θεωρητική τάση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου, όπως αυτή προκύπτει με τον υπολογισμό της τιμής του E^ο_{στοιχ.}, μπορεί να διαφέρει

σε σχέση με την πραγματική. Αυτό γιατί η τιμή της τάσης του στοιχείου εξαρτάται από παράγοντες όπως η συγκέντρωση και η θερμοκρασία. Η εξίσωση του Nernst η οποία έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενες ενότητες δίνει την τιμή του $E_{\text{στοιχ}}$ σε διάφορες τιμές συγκέντρωσης και θερμοκρασίας. Με δεδομένη την παρατήρηση αυτή, στο κεφάλαιο 2.4 το οποίο ακολουθεί θα παρουσιασθούν μία σειρά ορισμών που αναφέρονται στην τάση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου και κατ' επέκταση μιας μπαταρίας.

Η *θεωρητική χωρητικότητα* ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καθορίζεται από την ποσότητα των αντιδρώντων υλικών τα οποία συνθέτουν το στοιχείο. Αποτελεί μέτρο, για την ολική ποσότητα του ηλεκτρισμού η οποία μπορεί να αποδοθεί από το ηλεκτροχημικό στοιχείο και οι μονάδες στις οποίες εκφράζεται είναι Coulomb ή αμπερώρες (Ah)

Σε επίπεδο χημικού στοιχείου, ένα γραμμοϊσοδύναμο αυτού μπορεί θεωρητικά να αποδώσει ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος ίση με 96.487 Coulomb ή 26,8 Ah.

Με δεδομένο ότι σαν γραμμοϊσοδύναμο ενός στοιχείου ορίζουμε το πηλίκο του ατομικού του βάρους προς τον αριθμό οξειδωσής του, θα λέγαμε ότι για τον ψευδάργυρο για παράδειγμα αφού το γραμμοϊσοδύναμό του είναι $gr.eq_{Zn} = 65,4/2 = 32,7$ g, αυτά τα 32,7 g παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα ίσο με 26,8Ah.

Είναι προφανές ότι όσο περισσότερη είναι η ποσότητα των υλικών και άρα και οι διαστάσεις μια μπαταρίας, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η χωρητικότητα της. Εντούτοις οι συνθήκες κάτω από τις οποίες μια μπαταρία αποφορτίζεται, δύναται να επηρεάσουν σε σημαντικότερο βαθμό αυτή τη χωρητικότητα. Στο κεφάλαιο 2.4 θα αναπτυχθούν αυτές αλλά και άλλες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν αυτή τη χωρητικότητα.

Πολλές φορές ιδιαίτερη σημασία έχει η θεωρητική χωρητικότητα ενός χημικού στοιχείου ανά γραμμάριο. Σε αυτή την περίπτωση διαιρούμε τη χωρητικότητα σε αμπερώρες (η οποία αντιστοιχεί στο γραμμοϊσοδύναμο του στοιχείου) με τη τιμή του γραμμοισοδυνάμου. Για παράδειγμα στον ψευδάργυρο αφού τα 32,7g αποδίδουν 26,8Ah το ένα γραμμάριο θα αποδίδει 0,82Ah ή αλλιώς για τον ψευδάργυρο η θεωρητική του χωρητικότητα θα είναι 0,82Ah/g. Κατά αντίστοιχο τρόπο λαμβάνοντας υπόψη τη πυκνότητα του υλικού μπορούμε να αντιστοιχήσουμε τις Ah/g σε Ah/cm³. Έτσι για τον ψευδάργυρο οι 0,82Ah/g αντιστοιχούν σε 5,8 Ah/cm³, τιμή η οποία προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη ότι η πυκνότητα του ψευδαργύρου είναι 7,14g/cm³.

Στον Πιν. 2.3 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται αυτές οι χαρακτηριστικές τιμές για τα διάφορα υλικά των ηλεκτροδίων.

Πίνακας 2.3: Φυσικοχημικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά υλικών ηλεκτροδίων

Υλικό	Ατομικό Βάρος -(g)	E^0 (V)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Ah/g	Ah/ cm ³
Υλικό Ανόδου					
H ₂	2,01	0	-	26,59	-
Li	6,94	-3,01	0,54	3,86	2,06
Na	23	-2,71	0,97	1,16	1,14
Mg	24,3	-2,38	1,74	2,2	3,8
Al	26,9	-1,66	2,69	2,98	8,1
Ca	40,01	-2,84	1,54	1,34	2,06
Fe	55,8	-0,44	7,85	0,96	7,5
Zn	65,4	-0,76	7,14	0,82	5,8
Cd	112,4	-0,40	8,65	8,65	4,1
Pb	207,2	-0,13	11,34	0,26	2,9
MH	116,2	-0,83	-	0,45	-
Υλικό Καθόδου					
O ₂	32	1,23	-	3,35	-
Cl ₂	71	1,36	-	0,756	-
SO ₂	64	-	-	0,419	-
MnO ₂	86,9	1,28	5,0	0,308	1,54
NiOOH	91,7	0,49	7,4	0,292	2,16
CuCl	99	0,14	3,5	0,270	0,95
FeS ₂	119,9	-	-	0,89	1,12
AgO	123,8	0,57	7,4	0,432	2,31
Br ₂	159,8	1,07		0,335	-
HgO	216,6	0,10	11,1	0,247	4,05
Ag ₂ O	231,7	0,35	7,1	0,231	4,33
PbO ₂	239,2	1,69	9,4	0,224	4,45
J ₂	253,8	0,54	4,94	5,02	-

Η *θεωρητική ενέργεια* η οποία μπορεί να εμπεριέχει μια ηλεκτροχημική διάταξη απορρέει από την χωρητικότητά της. Η τιμή της, η οποία εκφράζεται σε βαττώρες (Wh), προκύπτει από τη σχέση:

$$\text{Βαττώρες (Wh)} = \text{τάση (V)} \times \text{αμπερώρες (Ah)}$$

Η ενεργειακή απόδοση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου πολλές φορές εκφράζεται ως ο λόγος της θεωρητικής ενέργειας, προς το βάρος ή τις διαστάσεις αυτού.

Έτσι ως *ειδική ενέργεια* ορίζουμε το πηλίκο της θεωρητικής ενέργειας ανά γραμμάριο ή ανά χιλιόγραμμο ενεργού υλικού (Wh/g ή Wh/Kg)

Αντίστοιχα, ο λόγος της θεωρητικής ενέργειας προς τον όγκο του ενεργού υλικού καλείται ενεργειακή πυκνότητα και εκφράζεται σε Wh/cm³ ή Wh/L . Θα πρέπει να σημειωθεί εντούτοις, ότι πολλές φορές στον όρο ενεργειακή πυκνότητα αποδίδονται καταχρηστικά οι μονάδες και η έννοια της ειδικής ενέργειας.

Παρά το γεγονός ότι οι παραπάνω όροι είναι σε θέση να αποδώσουν πολύ καλά τα χαρακτηριστικά λειτουργίας μιας μπαταρίας, αποτελούν θεωρητικές εκτιμήσεις οι οποίες διαφοροποιούνται στην πραγματικότητα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν τον υπολογισμό των παραπάνω εννοιών, για πρακτικούς αλλά και μια σειρά άλλους λόγους, λαμβάνονται πολύ διαφοροποιημένοι.

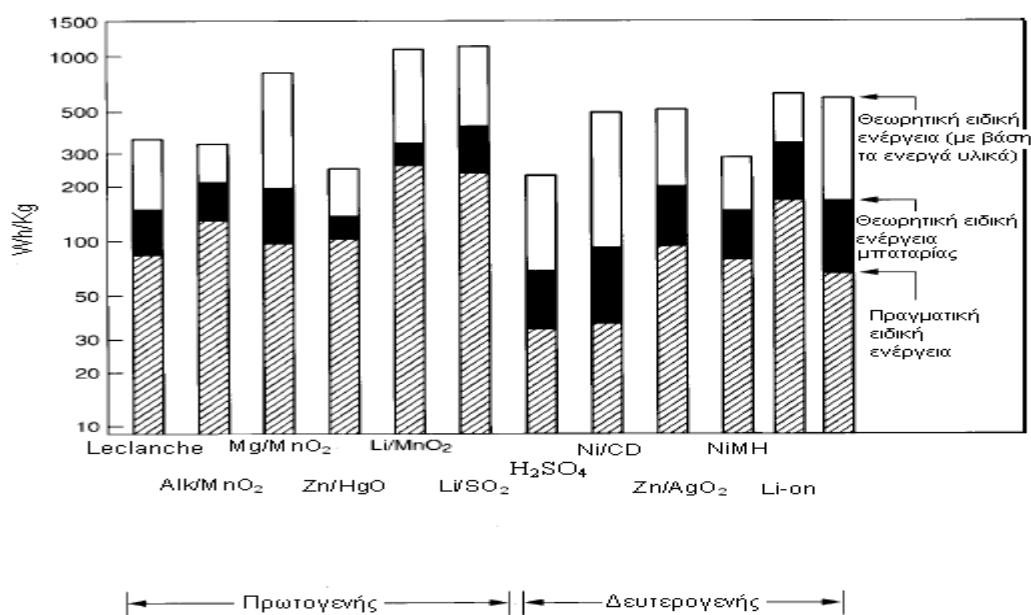
Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το πώς η θεωρητική τιμή διαφοροποιείται σε σχέση με την πραγματική, είναι η περίπτωση της ειδικής ενέργειας, μιας ιδιαίτερα σημαντικής παραμέτρου στη λειτουργία μιας μπαταρίας.

Η θεωρητική τιμή της ειδικής ενέργειας υπολογίζεται -όπως έχουμε αναφέρει και πιο πάνω- χρησιμοποιώντας τη μάζα των υλικών της ανόδου και της καθόδου. Εντούτοις σε μια μπαταρία, τις περισσότερες φορές, είναι πρακτικά πολύ πιο χρήσιμο ο υπολογισμός να γίνει με βάση το συνολικό βάρος. Στον υπολογισμό αυτού του βάρους πρέπει να συμπεριληφθεί το βάρος του ηλεκτρολύτη, αλλά και των μη δραστικών συστατικών, όπως είναι για παράδειγμα οι διαχωριστικές επιφάνειες που πιθανώς να υπάρχουν. Με βάση αυτές τις παραδοχές δημιουργείται η θεωρητική ειδική ενέργεια μιας μπαταρίας με βάση τα πραγματικά δεδομένα, η οποία προφανώς θα έχει χαμηλότερη τιμή συγκρινόμενη με τη θεωρητική ειδική ενέργεια η οποία εξάγεται από τα ενεργά υλικά μόνο.

Εκτός όμως από τα παραπάνω, είτε γιατί η αποφόρτιση μιας μπαταρίας πραγματοποιείται τις περισσότερες φορές (για λόγους οι οποίοι θα αναλυθούν σε

επόμενη ενότητα) σε πολύ χαμηλότερη τάση από αυτήν την οποία θεωρητικά υπολογίζουμε, είτε γιατί η αποφόρτιση δεν είναι πρακτικά πλήρης (με συνέπεια να αποδίδονται λιγότερες αμπερώρες), η πραγματική ειδική ενέργεια είναι πολύ χαμηλότερη από τη θεωρητική, όπως και αν η τελευταία υπολογίζεται. Ένας ακόμη λόγος ο οποίος οδηγεί σε ελάττωση της ειδικής ενέργειας, είναι η χρησιμοποίηση μη στοιχειομετρικών ποσοτήτων κατά την κατασκευή των ηλεκτροδίων. Με δεδομένο ότι χρησιμοποιείται περίσσεια υλικού ενός από τα δραστικά υλικά, χωρίς να υπάρχει ενεργειακό όφελος, η ειδική ενέργεια της συσκευής θα είναι κατά συνέπεια ελαττωμένη.

Αυτές οι διαφοροποιήσεις παρουσιάζονται στο Σχ.2.3 το οποίο ακολουθεί και στο οποίο αναπαρίσταται η ειδική ενέργεια όπως αυτή ορίζεται θεωρητικά πρακτικά ή στην πραγματικότητα για διάφορους τύπους μπαταριών (Linden 2003).



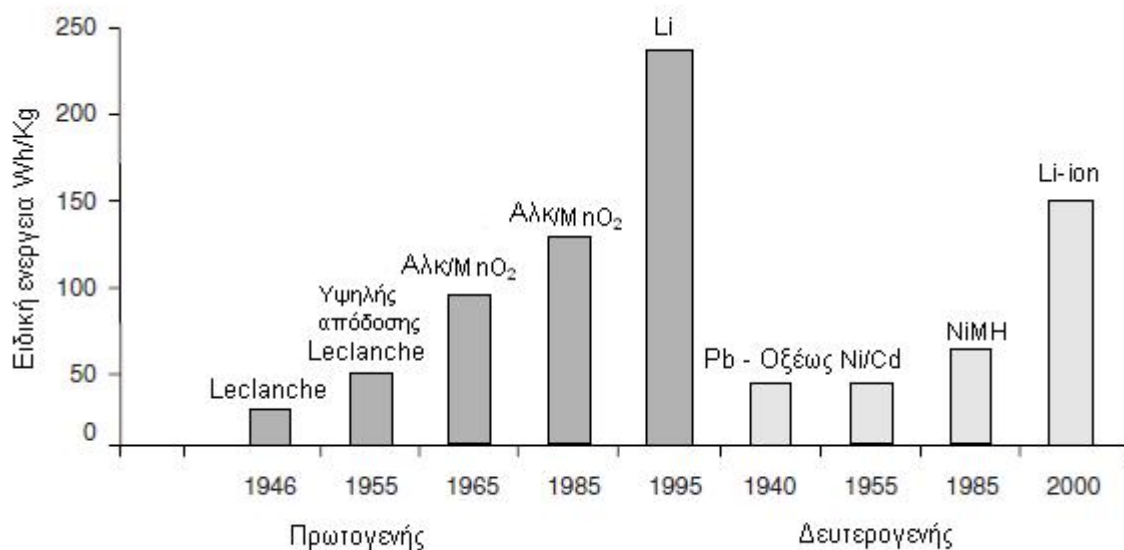
Σχήμα 2.3 Διαφορά θεωρητικής και πραγματικής ειδικής ενέργειας σε διάφορα συστήματα μπαταριών

Από το παραπάνω σχήμα πολύ εύκολα συμπεραίνουμε ότι το βάρος των δομικών υλικών από τα οποία είναι κατασκευασμένη μια μπαταρία, μπορεί να οδηγήσει στην ελάττωση της ειδικής της ενέργειας σε ποσοστό το οποίο, ανάλογα με τον τύπο της μπαταρίας, φτάνει ή υπερβαίνει το 50%. Επιπλέον αυτού του ποσού η πραγματική ειδική ενέργεια που χαρακτηρίζει μια μπαταρία και που μπορεί να

αποδοθεί κάτω από τις βέλτιστες δυνατές συνθήκες αποφόρτισης, φαίνεται ότι στην καλύτερη περίπτωση δεν υπερβαίνει το 35% της θεωρητικής ειδικής ενέργειας υπολογισμένης με βάση τα δραστικά υλικά.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όπως παρουσιάζεται και στην παράγραφο 2.5 η ωφέλιμη ενέργεια μιας μπαταρίας μπορεί να ελαττωθεί περαιτέρω, όταν η αποφόρτισή της λάβει χώρα κάτω από ακραίες συνθήκες.

Με δεδομένη τη σημασία της ειδικής ενέργειας στην λειτουργικότητα μιας μπαταρίας, παρουσιάζουμε την εξέλιξη στη συγκεκριμένη παράμετρο η οποία έλαβε χώρα από το 1940 μέχρι και τις αρχές του 2000 (Broad 1999). Η παράσταση αυτή αναφέρεται τόσο στις πρωτογενείς, όσο και στις δευτερογενείς μπαταρίες και αντανακλά την εξέλιξη τόσο στον χώρο των ηλεκτροχημικών συστημάτων, όσο και γενικότερα της τεχνολογίας στις μπαταρίες.



Σχήμα 2.4: Εξέλιξη της ειδικής ενέργειας σε μπαταρίες που χρησιμοποιούνται σε φορητές συσκευές.

2.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΟΙ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΕΝΟΣ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου, όπως αυτά παρουσιάσθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, αποτελούν τα βασικά κριτήρια για την αξιολόγηση μιας μπαταρίας. Βέβαια, όπως έχουμε ήδη επισημάνει, η θεωρητική τιμή αυτών των χαρακτηριστικών μπορεί να διαφέρει σε σημαντικό βαθμό εάν συγκριθεί με την πραγματική.

Αυτή η διαφοροποίηση οφείλεται σε μια σειρά παραγόντων (όπως για παράδειγμα ο τρόπος χρήσης, ο ρυθμός αποφόρτισης ή ο χρόνος αποθήκευσης) η έκταση της επίδρασης των οποίων, σε πολλές περιπτώσεις, δεν μπορεί να αποτιμηθεί επακριβώς. Κάτι τέτοιο ισχύει ιδιαίτερα στις περιπτώσεις όπου έχουμε παράλληλη επίδραση αυτών των παραγόντων, με συνέπεια να δημιουργείται μια σχετική αδυναμία στον ακριβή υπολογισμό της μεταβολής των λειτουργικών χαρακτηριστικών.

Εντούτοις και με βάση τα αποτελέσματα επιστημονικών αναφορών, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά μπορούν να προσδιορισθούν με ικανοποιητική ακρίβεια όταν εξετάζονται επιμέρους και σχετίζονται με την επίδραση ενός παράγοντα.

Ένα γεγονός το οποίο δείχνει και τις δυσκολίες στο γενικότερο υπολογισμό των παραμέτρων, που σχετίζονται με τα λειτουργικά χαρακτηριστικά και τη μεταβολή τους, είναι και η παρατήρηση ότι θεωρητικά πανομοιότυπα προϊόντα από διαφορετικούς κατασκευαστές μπαταριών μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά. Κάτι τέτοιο μπορεί να υφίσταται ακόμη και όταν το προϊόν προέρχεται από τον ίδιο κατασκευαστή, αποτελώντας είτε μέρος διαφορετικής παρτίδας ή ακόμη και μέρος της ίδιας παρτίδας.

Στις ενότητες 2.4 έως 4.8 οι οποίες ακολουθούν παρουσιάζονται μια σειρά παραγόντων, οι οποίοι μπορούν να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας ενός γαλβανικού στοιχείου ή μιας μπαταρίας. Ταυτόχρονα αναλύονται και οι εκτιμήσεις για αυτή την επίδραση με βάση βιβλιογραφικές πηγές (Linden 2003, Huggins 2009, Vincent και Scroseti 1997).

Πριν όμως προχωρήσουμε σε αυτή την ανάλυση, θα ήταν σκόπιμο να παρουσιασθούν κάποιες έννοιες οι οποίες αφορούν την παρεχόμενη τάση από ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο ή μια μπαταρία και οι οποίες χρησιμοποιούνται από πλευράς κατασκευαστών μπαταριών. Ο λόγος που αναφερόμαστε ειδικά στην τάση οφείλεται

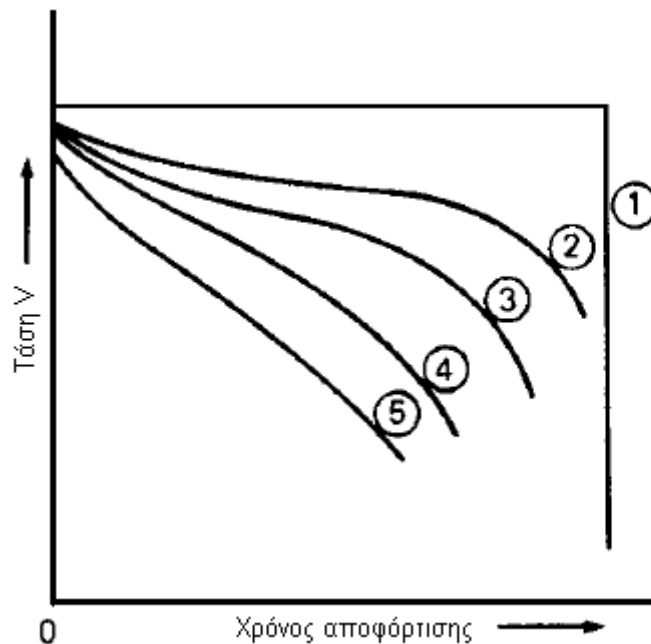
στο ότι αποτελεί μία από τις σημαντικότερους παραμέτρους βάσει της οποίας αξιολογείται η επίδοση μιας μπαταρίας.

Στη παράγραφο 1.3 αναφερθήκαμε στη *θεωρητική τάση* ως συνάρτηση των υλικών από τα οποία κατασκευάζουμε την άνοδο και την κάθοδο. Εκτός όμως από τη θεωρητική τάση υπάρχει :

- Η *τάση ανοικτού κυκλώματος*, η οποία αναφέρεται στη τάση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου ή μιας μπαταρίας, όταν αυτά δεν είναι συνδεδεμένα με διάταξη στην οποία να παρέχεται ηλεκτρική ενέργεια. Η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος, είναι ουσιαστικά ίση με αυτή της θεωρητικής τάσης.
- Η *τάση κλειστού κυκλώματος*, η οποία είναι η τάση που μπορεί να αναπτύσσεται, όταν η πηγή ενέργειας την οποίο χρησιμοποιούμε, είναι συνδεδεμένη με εξωτερικό κύκλωμα.
- Η *ονομαστική τάση*, η οποία είναι η τάση την οποία παρουσιάζουν συνήθως οι μπαταρίες ανάλογα με το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες. Για παράδειγμα μια μπαταρία ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου έχει συνήθως ονομαστική τάση λειτουργίας το 1.5 V.
- Η *τάση λειτουργίας*, η οποία αποτελεί την πιο παραστατική έννοια για την τάση η οποία παρέχεται σε μια συνδεδεμένη διάταξη και φυσικά είναι χαμηλότερη από την τάση ανοικτού κυκλώματος.
- Τέλος είναι και η *τάση του τελικού σημείου*, η οποία αναφέρεται στην τάση κάτω από την οποία συνήθως δεν είναι δυνατό να αποδοθεί άλλη ηλεκτρική ενέργεια. Συνήθως αντιπροσωπεύει την τάση κάτω από την οποία η χωρητικότητα ενός στοιχείου ή μιας μπαταρίας έχει ουσιαστικά εξαντληθεί.

Χρησιμοποιώντας για παράδειγμα μια μπαταρία μολύβδου–οξέος, η θεωρητική τάση καθώς και η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι ίση με 2,1 V, η ονομαστική τάση είναι 2,0 V, η τάση λειτουργίας ανάμεσα στα 1,8 έως 2,0 V και η τάση του τελικού σημείου είναι στο 1,75 V.

Όταν ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο ή μια μπαταρία είναι σε λειτουργία, η τάση την οποία παρουσιάζουν είναι χαμηλότερη συγκρινόμενη με την θεωρητική. Μια πτώση τάσης κατά IR οφείλεται σε απώλειες λόγω της εμφάνισης αντίστασης στο σύστημα, ενώ μια πρόσθετη πτώση τάσης οφείλεται στο φαινόμενο της πόλωσης το οποίο λαμβάνει χώρα κατά τη λειτουργία κάθε ηλεκτροχημικού στοιχείου. Στο Σχ. 2.5 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται συνολικά αυτή η διαφορά στην τάση.



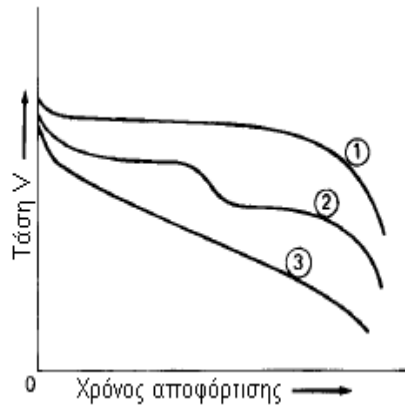
Σχήμα 2.5: Καμπύλες μεταβολής της τάσης συναρτήσει του χρόνου αποφόρτισης

Σύμφωνα με το σχήμα αυτό η ιδανική καμπύλη αποφόρτισης (καμπύλη 1) παρουσιάζει την επιθυμητή μεταβολή της τάσης κατά τη λειτουργία ενός συστήματος, όταν φυσικά αυτή γίνεται κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες αποφόρτισης.

Έτσι η τάση λειτουργίας η οποία αντιστοιχεί ουσιαστικά στη θεωρητική τάση, διατηρείται σταθερή μέχρι να αντιδράσει όλη ποσότητα των διαθέσιμων υλικών. Στη περίπτωση αυτή η χωρητικότητα του ηλεκτροχημικού στοιχείου ή της μπαταρίας διατίθεται πλήρως και στη συνέχεια η τάση μηδενίζεται.

Στις υπόλοιπες καμπύλες παρατηρούμε ότι η αρχική τάση του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι χαμηλότερη της θεωρητικής, γεγονός το οποίο οφείλεται στην εσωτερική αντίσταση του στοιχείου. Αυτή η εσωτερική αντίσταση προκαλεί πτώση τάσης κατά IR , ενώ σταδιακά με την εμφάνιση της πόλωσης και στα δύο ηλεκτρόδια υπάρχει μια επιπρόσθετη πτώση της τάσης. Περαιτέρω πτώση της παρεχόμενης τάσης, οφείλεται στην αύξηση της εσωτερικής αντίστασης λόγω της συσσώρευσης των προϊόντων των επιτελούμενων χημικών αντιδράσεων. Η καμπύλη (2) σε σχέση με την καμπύλη (1) αντιστοιχεί σε ηλεκτροχημικό στοιχείο το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλότερη εσωτερική αντίσταση, ή ταχύτερο ρυθμό αποφόρτισης, συγκρινόμενο με αυτό της καμπύλης (1).

Σε γενικές γραμμές το σχήμα των καμπύλων αποφόρτισης εξαρτάται από το ηλεκτροχημικό σύστημα, τις κατασκευαστικές παραμέτρους, αλλά και τις συνθήκες αποφόρτισης. Στο Σχ. 2.6 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζονται διάφορες τυπικές καμπύλες αποφόρτισης.



Σχήμα 2.6: Μεταβολή της τάσης κατά την αποφόρτιση μιας μπαταρίας

Η καμπύλη (1) η οποία έχει αρχικά τουλάχιστον χαμηλότερη κλίση σε σχέση με τις άλλες δύο, πλησιάζει κατά πολύ αυτήν της ιδανικής του Σχ.2.5. Στην καμπύλη αυτή τα ενεργά υλικά αντιδρούν πλήρως, ενώ τα παραπροϊόντα προκαλούν ελάχιστη παρεμπόδιση στη λειτουργία του συστήματος. Η καμπύλη (2) είναι ενδεικτική αποφόρτισης η οποία λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια και χαρακτηρίζεται από μεταβολή στο μηχανισμό της αντίδρασης και στη δραστηριότητα των αντιδρώντων υλικών. Αντίθετα η καμπύλη (3) του σχήματος είναι τυπική της περίπτωσης όπου η μεταβολή στη δραστηριότητα των ενεργών υλικών, η εσωτερική αντίσταση και ότι άλλο επηρεάζει την αποφόρτιση, μεταβάλλονται ομαλά και ομοιόμορφα. Συγκεκριμένες καμπύλες ηλεκτροχημικών συστημάτων παρουσιάζονται σε επόμενα κεφάλαια όπου αναλύονται τα επιμέρους ηλεκτροχημικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται για μια μπαταρία.

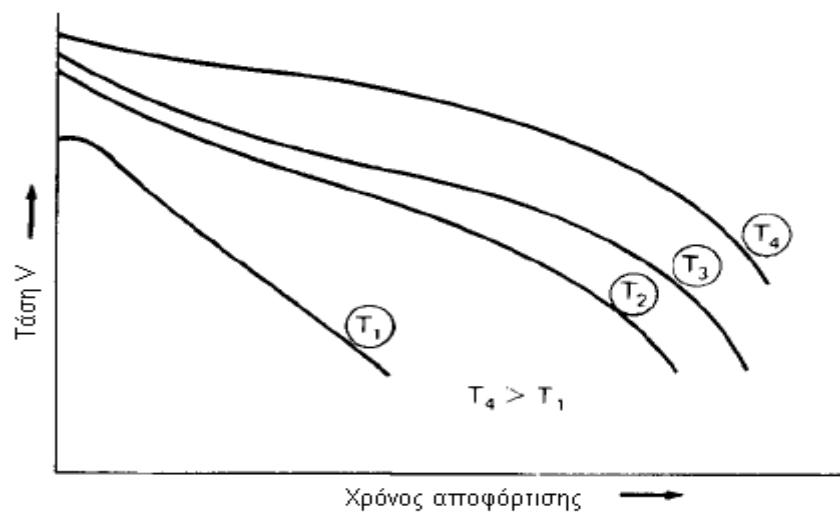
Σαν αποτέλεσμα όλων των παραπάνω, είναι η ειδική ενέργεια η οποία χαρακτηρίζει μία μπαταρία να είναι αρκετά χαμηλότερη συγκρινόμενη με τη θεωρητική ειδική ενέργεια. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός μεν στο ότι κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης η τάση είναι χαμηλότερη, κυρίως όμως στο ότι η μπαταρία

δεν αποφορτίζεται μέχρι τέλους, με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να εκμεταλλευθούμε πλήρως τη διαθέσιμη χωρητικότητα.

2.4.1 Σχέση Θερμοκρασίας και Αποφόρτισης

Η θερμοκρασία κάτω από την οποία μια μπαταρία αποφορτίζεται, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στα χαρακτηριστικά της τάσης, αλλά και στο χρόνο ζωής μιας μπαταρίας.

Η λειτουργία μιας μπαταρίας σε χαμηλές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης του στοιχείου, γεγονός το οποίο εξηγείται από την ελάττωση της χημικής δραστηριότητας. Στο Σχ. 2.7 παρουσιάζεται μια γενικευμένη εικόνα για το πώς μεταβάλλεται η τάση μιας μπαταρίας κατά τη διαδικασία αποφόρτισης σε διάφορες θερμοκρασίες.



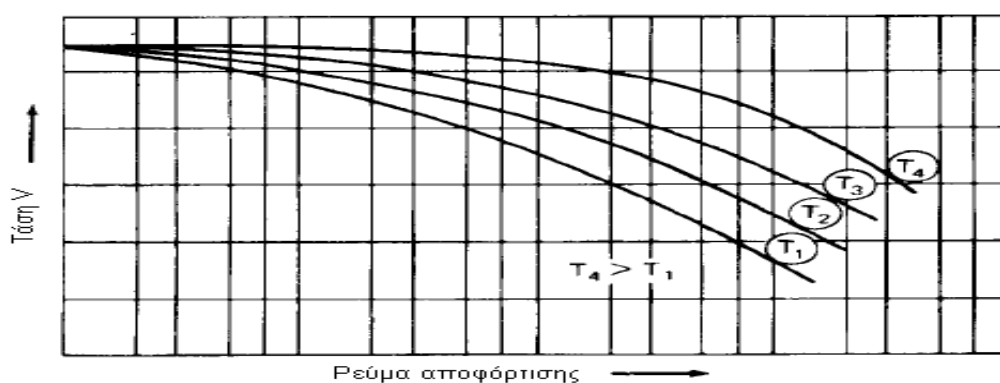
Σχήμα 2.7: Γενικές καμπύλες αποφόρτισης σε διάφορες θερμοκρασίες

Η καμπύλη η οποία αντιστοιχεί σε θερμοκρασία T_4 , περιγράφει την αποφόρτιση μιας μπαταρίας η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου. Ελαττώνοντας τη θερμοκρασία αποφόρτισης, θα έχουμε ως αποτέλεσμα να ελαττώνεται η τάση και ως εκ τούτου η χωρητικότητα, με αποτέλεσμα να έχουμε και μεγαλύτερη κλίση στη καμπύλη αποφόρτισης. Όπως έχει διαπιστωθεί και

πειραματικά ανεξάρτητα από το ηλεκτροχημικό στοιχείο το οποίο εξετάζουμε οι περισσότερες μπαταρίες επιδεικνύουν τη βέλτιστη συμπεριφορά και απόδοση μεταξύ 25 και 40 °C.

Είναι βέβαια γεγονός ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες η εσωτερική αντίσταση ελαττώνεται, η τάση αποφόρτισης αυξάνεται και ως εκ τούτου η χωρητικότητα και η ενέργεια που παράγεται αυξάνεται. Εντούτοις σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει σοβαρή πιθανότητα εξαιτίας της εξαιρετικά αυξημένης χημικής δραστηριότητας, να παρατηρηθεί το φαινόμενο της ταχύτατης αποφόρτισης. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η χωρητικότητα να εξαντλείται σε πολύ μικρότερο χρόνο. Το φαινόμενο αυτό είναι ανάλογο του φαινομένου της αυτοαποφόρτισης (shelf-discharge), το οποίο και θα μελετήσουμε στην επόμενη παράγραφο. Η έκτασή του εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το ηλεκτροχημικό σύστημα, αλλά και το σχεδιασμό της μπαταρίας.

Ως συνέχεια όλων των παραπάνω στο Σχ. 2.7 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης μιας μπαταρίας συναρτήσει του ρεύματος αποφόρτισης όπως αυτή καταγράφεται σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 2.8: Γενική απεικόνιση της μεταβολή της τάσης συναρτήσει του ρεύματος αποφόρτισης σε διάφορες θερμοκρασίες.

Εξετάζοντας το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι αυξάνοντας το ρεύμα αποφόρτισης ελαττώνεται, όπως είναι φυσικό, η τάση που επιδεικνύει μια μπαταρία. Ο ρυθμός αυτής της ελάττωσης είναι πολύ μεγαλύτερος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με αυτόν που παρατηρείται σε υψηλότερες. Κατά αντίστοιχο τρόπο και η χωρητικότητα μιας μπαταρίας ελαττώνεται ταχύτερα όταν ο ρυθμός της

αποφόρτισης είναι αυξημένος και η αποφόρτιση γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

2.4.2 Αυτοαποφόρτιση και συνθήκες αποθήκευσης

Με δεδομένο ότι η λειτουργία των μπαταριών, αποτελεί το προϊόν της πραγματοποίησης συγκεκριμένων χημικών αντιδράσεων, είναι ευνόητο ότι με την ολοκλήρωση αυτών των αντιδράσεων θα παύσει και η δυνατότητα λειτουργίας των μπαταριών. Ακόμη και όταν μια μπαταρία είναι αποθηκευμένη, μπορεί να υφίστανται οι παραπάνω διεργασίες γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε ελάττωση του χρόνου ζωής μιας μπαταρίας. Το φαινόμενο αυτό καλείται αυτοαποφόρτιση.

Τελικά ο σχεδιασμός, το επιλεγμένο ηλεκτροχημικό στοιχείο, η θερμοκρασία αλλά και ο χρόνος αποθήκευσης μιας μπαταρίας είναι δυνατό να επηρεάσουν όχι μόνο την απόδοση και το χρόνο λειτουργίας μιας μπαταρίας, αλλά και το χρόνο κατά τον οποίο οι μπαταρίες μπορούν να διατηρήσουν τη φόρτισή τους.

Σύμφωνα με όσα έχουμε περιγράψει σε προηγούμενες παραγράφους, ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία της αποφόρτισης μιας μπαταρίας επηρεάζει σημαντικά το χρόνο λειτουργίας αυτής. Συγκρίνοντας τώρα την απόδοση μιας μπαταρίας όταν αυτή έχει αποθηκευθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, με αυτήν την οποία έχει χωρίς να έχει μεσολαβήσει σημαντικό διάστημα αποθήκευσης, παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση η απόδοση είναι μικρότερη γεγονός το οποίο συνδέεται με το φαινόμενο της αυτό αποφόρτισης. Το ποσοστό αυτής της ελάττωσης, είναι σημαντικότερο σε περιπτώσεις όπου η αποφόρτιση πραγματοποιείται κάτω από εντονότερες συνθήκες.

Ενδεικτικά στο Σχ. 3.4 το οποίο παρατίθεται στο κεφάλαιο 3.3, παρουσιάζεται μια εικόνα της απώλειας της χωρητικότητας μιας μπαταρίας ανά έτος συναρτήσει της θερμοκρασίας αποθήκευσης, όπως αυτή καταγράφεται για διάφορους τύπους μπαταριών.

Περισσότερες πληροφορίες για τις ιδιαιτερότητες κάθε ηλεκτροχημικού συστήματος αναφορικά με την αυτοαποφόρτισή του, θα δοθούν στα αντίστοιχα κεφάλαια.

Με δεδομένο ότι η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων ελαττώνεται όσο ελαττώνεται και η θερμοκρασία, είναι προφανές ότι ο ρυθμός αυτοαποφόρτισης μιας

μπαταρίας θα είναι πολύ χαμηλότερος όταν αυτή αποθηκεύεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Είναι χαρακτηριστικό ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου για συγκεκριμένους τύπους μπαταριών, συστήνεται η αποθήκευσή τους σε θερμοκρασίες $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Είναι προφανές ότι πριν τη χρησιμοποίησή τους, οι μπαταρίες αυτού του είδους θα πρέπει να θερμανθούν, προκειμένου να ανακτήσουν πλήρως τη χωρητικότητά τους.

Η αυτοαποφόρτιση μπορεί να γίνει ένας σημαντικός παράγοντας ο οποίος, σε περιπτώσεις όπου έχουμε μεγάλο χρόνο λειτουργίας μιας μπαταρίας, επιδρά κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ελαττώνεται τελικά η χωρητικότητά της, ακόμα και όταν αυτή λειτουργεί κάτω από πολύ καλές συνθήκες. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται στο Σχ. 2.9 το οποίο ακολουθεί:

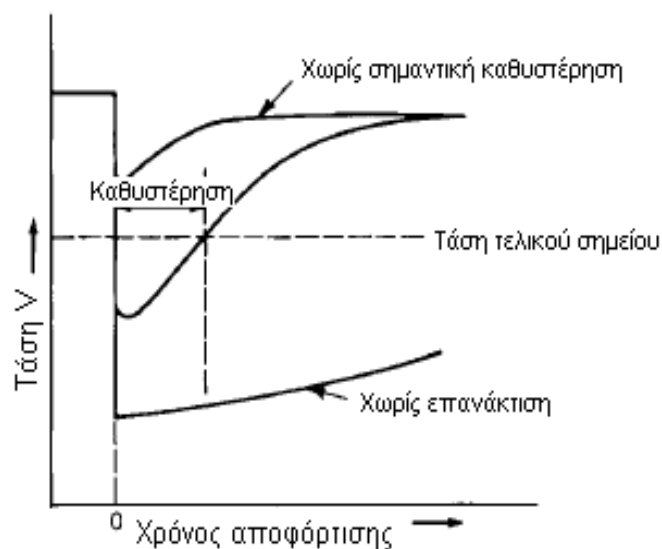


Σχήμα 2.9: Αποφόρτιση μιας μπαταρίας σε διαφορετικές συνθήκες αποφόρτισης

Σύμφωνα με το σχήμα αυτό και με βάση τα όσα έχουμε ήδη αναφέρει, όταν οι συνθήκες αποφόρτισης δεν είναι τόσο έντονες, είναι προφανές ότι η ελάττωση της τάσης θα έχει χαμηλότερο ρυθμό και η χωρητικότητά της μπαταρίας θα είναι υψηλότερη, συγκρινόμενη με την περίπτωση κατά την οποία οι συνθήκες αποφόρτισης είναι εντονότερες. Όταν όμως έχουμε συνθήκες αποφόρτισης εξαιρετικά βραδείες και ήπιες, παρά το γεγονός ότι θα αναμέναμε να έχουμε αύξηση της χωρητικότητας ουσιαστικά, εξαιτίας του φαινομένου της αυτοαποφόρτισης, θα έχουμε τελικά ελάττωση της χωρητικότητας.

Μερικά συστήματα μπαταριών σχεδιάζονται έτσι ώστε να υπάρχει ένα προστατευτικό film σε ένα ή και στα δύο ηλεκτρόδια, όσο η μπαταρία είναι αποθηκευμένη. Αυτά τα film μπορούν να βελτιώσουν το χρόνο ζωής μιας μπαταρίας.

Εντούτοις όταν η μπαταρία αρχίσει να χρησιμοποιείται η αρχική τάση θα είναι σημαντικά χαμηλότερη, εξαιτίας της πρόσθετης αντίστασης την οποία επιφέρει αυτό το film. Πολύ γρήγορα βέβαια το film καταστρέφεται από την ηλεκτροχημική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα και η τάση επανέρχεται. Το φαινόμενο αυτό λέγεται *καθυστέρηση τάσης* και παρουσιάζεται στο Σχ. 2.9 το οποίο ακολουθεί.



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της καθυστέρησης τάσης.

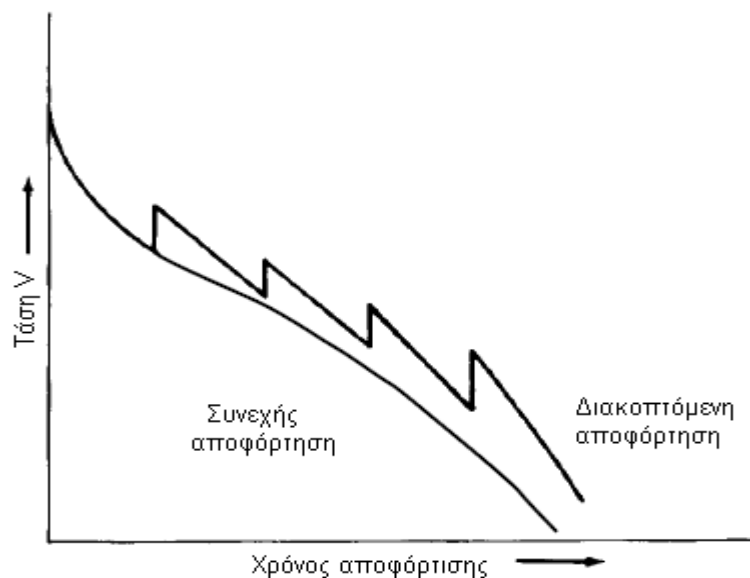
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η έκταση του φαινομένου της καθυστέρησης τάσης, εξαρτάται και αυξάνει όσο αυξάνει ο χρόνος αποθήκευσης, αλλά και η θερμοκρασία αποθήκευσης. Ταυτόχρονα η αύξηση του ρεύματος αποφόρτισης αλλά και η ελάττωση της θερμοκρασίας αποφόρτισης οδηγούν και αυτές σε αύξηση αυτού του χρόνου καθυστέρησης.

Ολοκληρώνοντας όλα τα παραπάνω θα πρέπει να πούμε ότι τα χαρακτηριστικά αυτόαποφόρτισης μιας μπαταρίας η οποία είναι αποθηκευμένη αλλά προηγουμένως έχει λάβει μέρος σε διαδικασία αποφόρτισης, διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα μιας άλλης, η οποία είναι αποθηκευμένη και δεν έχει αρχίσει η αποφόρτισή της. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα των πρωτογενών μπαταριών μαγνησίου όπου τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά τα οποία σχετίζονται με την αυτοαποφόρτισή της χάνονται όταν αυτή λειτουργήσει έστω και για λίγο χρονικό διάστημα. Αυτό στη συγκεκριμένη περίπτωση οφείλεται στη καταστροφή του προστατευτικού film (Ratnakumar 1988).

Σε γενικές γραμμές η γνώση των συνθηκών αποθήκευσης, αποτελεί επίσης μια σημαντική παράμετρος η οποία μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργικά χαρακτηριστικά μιας μπαταρίας.

2.4.3 Τρόπος αποφόρτισης (Συνεχής ή διακοπτόμενος)

Όταν μια μπαταρία διακόψει τη λειτουργία της για ένα δεδομένο χρονικό διάστημα, λαμβάνουν χώρα μια σειρά χημικών και φυσικών μεταβολών, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την ανάκτηση σημαντικού μέρος της τάσης της μπαταρίας. Με βάση τα παραπάνω, η τάση μιας μπαταρίας η οποία έχει ελαττωθεί κατά τη λειτουργία της, θα αυξηθεί ύστερα από ένα χρονικό διάστημα διακοπής, με συνέπεια σε αυτήν την περίπτωση το διάγραμμα τάσης –χρόνου αποφόρτισης να λάβει ένα τελείως διαφορετικό σχήμα. Στο Σχ. 2.11 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται μια τέτοια διακοπτόμενη διαδικασία και συγκρίνεται με μια συνεχή. Στη διακοπτόμενη λειτουργία το σχήμα το οποίο προκύπτει, έχει πριονωτή μορφή



Σχήμα 2 11: Συνεχής και διακοπτόμενη αποφόρτιση

Όπως προκύπτει από το παραπάνω σχήμα, είναι προφανές ότι με τη διακοπτόμενη λειτουργία μιας μπαταρίας οδηγούμαστε σε αύξηση του χρόνου

λειτουργίας. Εντούτοις σε μακροχρόνιες διαδικασίες αποφόρτισης και σύμφωνα με τα όσα έχουμε αναφέρει στη παράγραφο 2.4.2, το φαινόμενο της αυτοαποφόρτισης μπορεί να επιδράσει αρνητικά και να οδηγήσει σε απώλεια της χωρητικότητας.

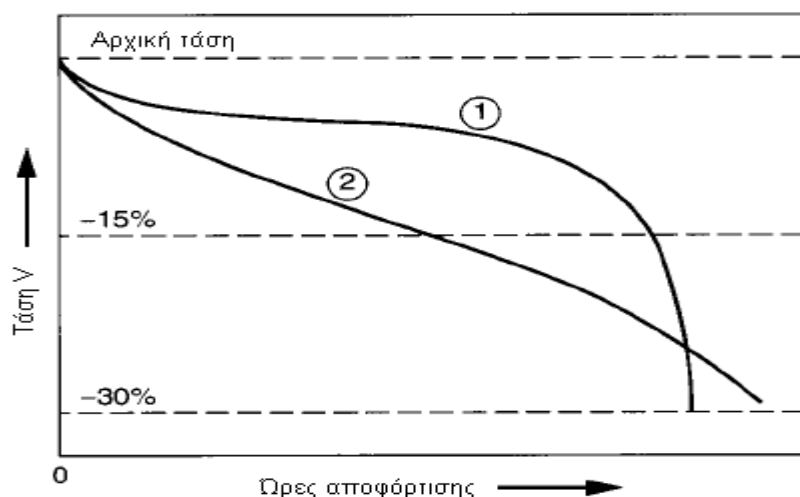
Το ποσοστό ανάκτησης της τάσης εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων όπως το ηλεκτροχημικό σύστημα, οι κατασκευαστικές λεπτομέρειες, η θερμοκρασία αποφόρτισης, ο χρόνος διακοπής της λειτουργίας και ο ρυθμός αποφόρτισης. Ειδικά για τον ρυθμό αποφόρτισης όταν αυτός είναι υψηλός, το ποσοστό ανάκτησης μπορεί να είναι εξίσου υψηλό. Αυτό γιατί η έκταση του φαινομένου της πόλωσης σε αυτήν την περίπτωση είναι σημαντική, και η διακοπή λειτουργίας μπορεί να λειτουργήσει ευεργετικά επιφέροντας ανάκτηση της τάσης σε υψηλό ποσοστό. Όπως έχει παρατηρηθεί αυτή η ανάκτηση, είναι συνήθως μεγαλύτερη συγκρινόμενη με αυτήν την οποία θα παρουσίαζε η μπαταρία εάν λειτουργούσε σε χαμηλότερους ρυθμούς αποφόρτισης.

2.4.4 Αποφόρτιση και δυνατότητα ρύθμισης τάσης

Η δυνατότητα ρύθμισης της απαιτούμενης τάσης για τη λειτουργία μιας συσκευής, αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο, η οποία επηρεάζει τη χωρητικότητα και τη διάρκεια ζωής μιας μπαταρίας.

Αναλύοντας τις διάφορες καμπύλες αποφόρτισης, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η δυνατότητα λειτουργίας μιας συσκευής σε ένα ευρύ φάσμα τάσεων το οποίο μπορεί να φτάνει πλησίον του τελικού σημείου της μπαταρίας, έχει ως αποτέλεσμα την παράταση του χρόνου ζωής αυτής.

Το Σχ. 2.12 το οποίο ακολουθεί αναπαριστά δύο τυπικές καμπύλες αποφόρτισης. Η καμπύλη 1 αντιστοιχεί σε μια μπαταρία η οποία χαρακτηρίζεται από μια σχετικά επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης, ενώ η καμπύλη 2 αντιστοιχεί σε μπαταρία η οποία έχει μια πιο οξεία καμπύλη αποφόρτισης.



Σχήμα 2.12: Παρουσίαση αποφόρτισης μπαταριών με διαφοροποιημένες καμπύλες αποφόρτισης

Σε εφαρμογές όπου η τάση λειτουργίας μιας συσκευής δεν μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση όπου αυτή μεταβάλλεται σε ποσοστό της τάξης του 15%, η μπαταρία της οποίας η αποφόρτιση αναπαριστάται με την πιο επίπεδη καμπύλη (καμπύλη 1) θα χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο χρόνο λειτουργίας. Στην περίπτωση όπου οι μπαταρίες έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν σε ακόμη χαμηλότερη τάση (καμπύλη 2), ο χρόνος ζωής της μπαταρίας μπορεί να επιμηκυνθεί σημαντικά και να υπερβεί τελικά αυτόν της πρώτης περίπτωσης.

Ως εκ τούτου σε συσκευές όπου η απαιτούμενη τάση λειτουργίας προσδιορίζεται εντός στενών ορίων, η επιλογή της μπαταρίας η οποία θα χρησιμοποιηθεί θα αναζητηθεί μεταξύ αυτών οι οποίες χαρακτηρίζονται από επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης. Μία λύση για την όσο το δυνατόν καλύτερη αξιοποίηση του των διαθέσιμων μπαταριών, είναι η τοποθέτηση ρυθμιστή τάσεως με τη βοήθεια του οποίου μπορούμε να εκμεταλλευθούμε όλη τη χωρητικότητα μιας μπαταρίας.

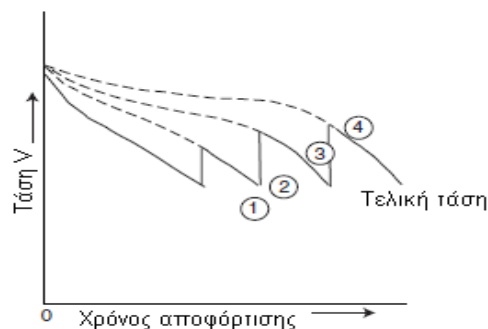
2.4.5 Ρεύμα αποφόρτισης

Όπως είδαμε στις προηγούμενες παραγράφους κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης μιας μπαταρίας και όσο αυξάνεται το παρεχόμενο ρεύμα, αυξάνονται κατά αντίστοιχο τρόπο οι απώλειες IR της τάσης, οι οποίες αποδίδονται ως θερμότητα. Ταυτόχρονα αυξάνεται και η επίδραση των παραγόντων οι οποίοι σχετίζονται με το φαινόμενο της πόλωσης, με αποτέλεσμα την περαιτέρω πτώση της τάσης η οποία χαρακτηρίζει μια μπαταρία. Τα γεγονότα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα η αποφόρτιση να πραγματοποιείται σε χαμηλότερη τάση και ο χρόνος ζωής της μπαταρίας να είναι τελικά πολύ χαμηλότερος. Στις περιπτώσεις όπου το παρεχόμενο ρεύμα αποφόρτισης είναι χαμηλότερο, η αποφόρτιση αρχίζει πλησίον της θεωρητικής τάσης ενώ και η χωρητικότητα της πλησιάζει αυτή της θεωρητικής χωρητικότητας.

Στο Σχ. 2.5 της παραγράφου 2.4 παρουσιάζεται η πτώση της τάσης ανάλογα με την ένταση του ρεύματος αποφόρτισης.

Στο σχήμα αυτό, η καμπύλη 2 η οποία αντιστοιχεί σε χαμηλούς ρυθμούς αποφόρτισης έχει χαρακτηριστικά τα οποία πλησιάζουν αυτά της θεωρητικής (καμπύλη 1). Κάτι τέτοιο δεν ισχύει για τις καμπύλες (3), (4) και (5) όπου για παράδειγμα η κλίση των καμπυλών είναι εντονότερη και κατά συνέπεια η διαθέσιμη χωρητικότητα αλλά και η διάρκεια ζωής παρουσιάζονται ελαττωμένες.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παράσταση του Σχ. 2.13. Στο σχήμα αυτό αναπαριστάται η δυνατότητα να εκμεταλλευθούμε την ενέργεια μιας μπαταρίας ή ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου, όταν αυτή πάψει να αποδίδει την απαιτούμενη τάση αποφόρτισης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας.



Σχήμα 2.13: Καμπύλες αποφόρτισης μιας μπαταρίας η οποία χρησιμοποιείται με μετάβαση από εφαρμογές υψηλότερου ρυθμού αποφόρτισης σε χαμηλότερου.

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα όταν μια μπαταρία, η οποία λειτουργεί κάτω από συγκεκριμένους ρυθμούς αποφόρτισης, φτάσει από πλευράς τάσης στο τελικό της σημείο, τότε μπορούμε να παρατείνουμε το χρόνο λειτουργίας, εάν τη χρησιμοποιήσουμε σε εφαρμογές με χαμηλότερους ρυθμούς αποφόρτισης. Έτσι η μπαταρία της οποίας η αποφόρτιση περιγράφεται από την καμπύλη 1, μπορεί να επιμηκύνει το χρόνο λειτουργίας της εάν λειτουργήσει σε συνθήκες οι οποίες περιγράφονται από την καμπύλη 2 και οι οποίες είναι πιο ήπιες. Κατ' αυτόν τον τρόπο μεταβαίνοντας συνεχώς σε χαμηλότερους ρυθμούς αποφόρτισης θα μπορούμε να παρατείνουμε την λειτουργία μιας μπαταρίας.

Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα μιας μπαταρίας η οποία χρησιμοποιείται σε μια φωτογραφική μηχανή. Μετά το πέρας αυτής της χρήσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί, έστω και για σύντομο χρονικό διάστημα, στη λειτουργία ενός ρολογιού.

Στην ενίσχυση αυτού του φαινομένου μπορεί να συμβάλλει και η δυνατότητα προσωρινής διακοπής της λειτουργίας, σύμφωνα με όσα έχουμε αναφέρει και στην παράγραφο 2.4.3.

Μια γενικώς αποδεκτή μέθοδο μέσω της οποίας χαρακτηρίζουμε το ρυθμό αποφόρτισης είναι η χρήση του *παράγοντα C* ο οποίος ορίζεται με βάση τη σχέση:

$$I = M \cdot C_n \quad (2.11)$$

όπου: I= ένταση του ρεύματος,

C=ονομαστική τιμή της υπολογιζόμενης χωρητικότητας μιας μπαταρίας (Ah),

n=είναι χρόνος σε ώρες και M είναι συντελεστής αναλογίας.

Έτσι για παράδειγμα η έκφραση 0,1C ή C/10 ως ρυθμός αποφόρτισης μιας μπαταρίας της οποίας η χωρητικότητα είναι 10 Ah αντιστοιχεί σε ρεύμα αποφόρτισης 1 A. Αντιστοίχως μια μπαταρία με χωρητικότητα 200 mAh και ρεύμα αποφόρτισης 50 A, αποφορτίζεται με ρυθμό αποφόρτισης 0,25 C ή C/4.

Αποσαφηνίζοντας περαιτέρω αυτό το σύστημα ορισμού του ρυθμού αποφόρτισης, θα λέγαμε ότι στην περίπτωση όπου έχουμε αποφόρτιση 0,05 C για μια μπαταρία 5 Ah σε χρονικό ορίζοντα 10 ωρών, αυτή η αποφόρτιση θα περιγράφεται ως 0,05 C₁₀ γεγονός το οποίο μεταφράζεται σε ρεύμα αποφόρτισης

0,25 A ή 250 mA. Όπως είναι προφανές όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός αποφόρτισης, τόσο γρηγορότερα ελαττώνεται η χωρητικότητα μιας μπαταρίας.

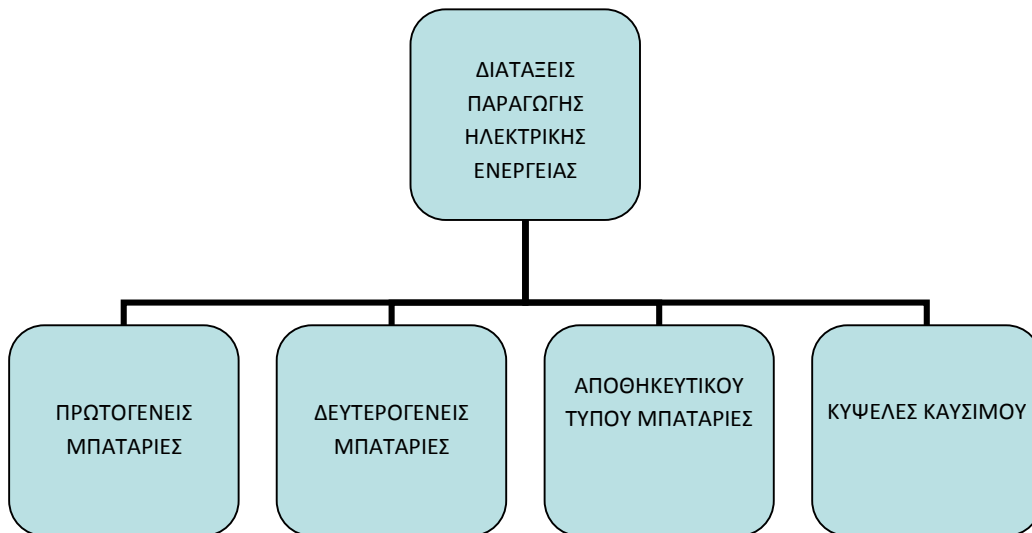
Στα πλαίσια αυτά μια μπαταρία με χωρητικότητα 5Ah και ρυθμό αποφόρτισης C/5 (ή 1A) θα λειτουργήσει θεωρητικά για 5 ώρες. Είναι αξιοσημείωτο ότι εάν η ίδια μπαταρία αποφορτισθεί σε χαμηλότερο ρυθμό π.χ. C/10 (ή 0,5 A) θα διαρκέσει περισσότερο από 10 ώρες και η χωρητικότητά της θα είναι τελικά περισσότερο από 5 Ah. Αντίστοιχα αν η αποφόρτιση πραγματοποιηθεί με ρυθμό C (ή 5 A) ο χρόνος ζωής θα είναι λιγότερο από μια ώρα και τελικά η χωρητικότητα θα είναι μεγαλύτερη από 5 Ah.

2.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΠΑΡΟΧΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η διάκριση των ηλεκτροχημικών στοιχείων αλλά και των μπαταριών γενικότερα, γίνεται τις περισσότερες φορές με βάση τη δυνατότητά τους να επαναφορτισθούν ή όχι. Οι μπαταρίες για παράδειγμα, οι οποίες δεν μπορούν να επαναφορτισθούν χαρακτηρίζονται ως πρωτογενείς, ενώ οι αντίστοιχες οι οποίες έχουν αυτήν τη δυνατότητα, χαρακτηρίζονται ως δευτερογενείς.

Αν και ο διαχωρισμός αυτός, χρησιμοποιείται ευρέως από τους κατασκευαστές μπαταριών αλλά και την επιστημονική κοινότητα, πολλές φορές δεν μπορεί να αποδώσει πλήρως τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των διαφόρων διατάξεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Στην παρούσα εργασία υιοθετείται μια διαφορετική αντίληψη σχετικά με αυτόν το διαχωρισμό. Στο Σχ. 2.14 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται αυτή η διάκριση των διατάξεων παροχής ηλεκτρικής ενέργειας.



Σχήμα 2.14: Διάκριση συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος

Σύμφωνα με αυτόν το διαχωρισμό οι συσκευές παροχής ηλεκτρικής ενέργειας μπορούν να διακριθούν σε :

i. **Πρωτογενή στοιχεία ή πρωτογενείς μπαταρίες (primary cells - batteries)** τα οποία δεν είναι εφικτό να επαναφορτισθούν με τις συνήθεις διαδικασίες φόρτισης, που περιλαμβάνουν απλή παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στη διάταξη.

Οι μπαταρίες της κατηγορίας αυτής χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος, ενώ και το βάρος τους είναι επίσης χαμηλό. Με βάση τα παραπάνω, αποτελούν την κύρια επιλογή παροχής ενέργειας σε μια σειρά φορητών, ως επί το πλείστον, συσκευών με χαρακτηριστικότερα παραδείγματα αυτά των ραδιοφώνων, φωτογραφικών μηχανών, παιχνιδιών, αλλά και άλλων εφαρμογών όπου απαιτείται αυτονομία, χωρίς να επιβαρύνεται σημαντικά το κόστος λειτουργίας.

Θα πρέπει να σημειωθεί βέβαια, ότι η χρήση τους επεκτείνεται και σε συνθετότερες εφαρμογές, όπου πλέον οι διαστάσεις τους και τα γενικότερα χαρακτηριστικά τους είναι σημαντικά διαφοροποιημένα. Τέτοια παραδείγματα περιλαμβάνουν στρατιωτικές εφαρμογές, ή σταθμούς παροχής ηλεκτρικής ενέργειας. Εντούτοις οι περισσότερες από τις εφαρμογές περιλαμβάνουν οικιακές χρήσεις, όπου οι χρησιμοποιούμενες μπαταρίες έχουν μικρές ως επί το πλείστον διαστάσεις και σχήματα, όπως για παράδειγμα κυλινδρικές, επίπεδες ή ακόμη και κομβιόσχημες.

Βασικά επίσης πλεονεκτήματα των πρωτογενών αυτών διατάξεων, είναι ο ικανοποιητικός χρόνος ζωής, η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και η ευκολία στη χρήση τους.

ii. **Δευτερογενή στοιχεία ή δευτερογενείς μπαταρίες (secondary cells - batteries)** τα οποία μπορούν να επαναφορτισθούν και να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση με διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου αυτών. Η φορά όμως αυτού του ρεύματος θα πρέπει να είναι αντίθετη σε σχέση με αυτό το οποίο παράγουν. Οι μπαταρίες αυτού του είδους χρησιμοποιούνται σε δύο βασικές κατηγορίες εφαρμογών.

- Στην κατηγορία όπου διαδραματίζουν εφεδρικό ως επί το πλείστον ρόλο και χρησιμοποιούνται σε έκτακτες συνθήκες παρέχοντας στο σύστημα, τη δεδομένη χρονική στιγμή, την απαιτούμενη ενέργεια. Τέτοια παραδείγματα συναντάμε στα βοηθητικά συστήματα ενέργειας των αεροσκαφών, σε σταθεροποιητές τάσεως (UPS), ενώ και συστήματα ενέργειας σε υβριδικά μέσα μεταφοράς περιλαμβάνουν διατάξεις που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία.
- Στην κατηγορία όπου οι δευτερογενείς πηγές ενέργειας διαδραματίζουν αντίστοιχο ρόλο με αυτόν που διαδραματίζουν οι πρωτογενείς. Στην περίπτωση αυτή μόλις αποφορτισθούν επαναφορτίζονται και ξαναχρησιμοποιούνται. Χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών αυτών των διατάξεων, είναι οι περιπτώσεις φορητών οικιακών συσκευών ή εργαλείων. Στις περιπτώσεις μάλιστα όπου στοχεύουμε σε περαιτέρω οικονομικό όφελος, αποφεύγοντας τη συνεχή δαπάνη αγοράς νέων μπαταριών, η χρησιμοποίηση των αντίστοιχων επαναφορτιζόμενων αποτελεί μια πολύ καλή εναλλακτική επιλογή.

Οι δευτερογενείς μπαταρίες χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, η οποία όμως συγκρινόμενη με αυτήν των πρωτογενών είναι σε γενικές γραμμές χαμηλότερη, όπως χαμηλότερος είναι επίσης και ο χρόνος κατά τον οποίο παραμένουν φορτισμένες συγκρινόμενος με αυτόν των πρωτογενών πηγών ενέργειας. Αυτό το οποίο έχει ιδιαίτερη αξία είναι το γεγονός ότι επιδεικνύουν καλή σχετικά λειτουργία ακόμη και σε περιπτώσεις όπου έχουμε χαμηλές θερμοκρασίες.

iii. **Σε αποθηκευτικού τύπου μπαταρίες (reserve batteries)** οι οποίες αν και θεωρείται ότι ανήκουν στις πρωτογενείς μπαταρίες, εντούτοις παρουσιάζουν χαρακτηριστικές ιδιότητες βάσει των οποίων κατατάσσονται σε ιδιαίτερη κατηγορία. Συγκεκριμένα στις μπαταρίες αυτής της κατηγορίας, κάποιο από τα βασικά, για την λειτουργία τους στοιχεία, διαχωρίζεται από την κυρίως διάταξη και ενεργοποιείται λίγο πριν τη χρησιμοποίησή της. Με τον τρόπο αυτό ουσιαστικά περιορίζονται οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην αδρανοποίησή της, με συνέπεια και το πρόβλημα της αυτό-αποφόρτισης να είναι στην πράξη ελαχιστοποιημένο.

Στις περισσότερες περιπτώσεις ο ηλεκτρολύτης είναι η παράμετρος, της οποίας η μεταβολή οδηγεί στην ενεργοποίηση της μπαταρίας. Για παράδειγμα στις θερμικές μπαταρίες η μπαταρία είναι ανενεργή μέχρις ότου θερμανθεί. Με τη θέρμανση ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος είναι σε στερεή μορφή, λιώνει και έρχεται σε αγώγιμη μορφή καθιστώντας ταυτόχρονα την μπαταρία ενεργή.

Οι μπαταρίες του είδους αυτού έχουν σχεδιαστεί για να αποθηκεύονται κάτω από ακραίες περιβαλλοντικές καταστάσεις και βρίσκουν εφαρμογές σε οπτικά συστήματα όπου απαιτείται υψηλή ενέργεια σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα.

iv. **Κυψέλες καυσίμου (fuel cells)** οι οποίες κατ' ανάλογο τρόπο με τις μπαταρίες είναι ηλεκτροχημικά γαλβανικά στοιχεία τα οποία μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Στη περίπτωση αυτή τα αντιδρώντα υλικά δεν αποτελούν μέρος της διάταξης αλλά διοχετεύονται στο σύστημα από μία εξωτερική πηγή, όταν απαιτείται ενέργεια. Επιπλέον οι κυψέλες ενέργειας διαφέρουν από τα απλά πρωτογενή ή δευτερογενή ενεργειακά στοιχεία στο γεγονός ότι παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια συνεχώς και όσο διοχετεύεται ενεργό υλικό στο σύστημα. Αντίθετα κάθε μπαταρία περιορίζει το χρόνο λειτουργίας της ανάλογα με την κατανάλωση των αντιδρώντων υλικών τα οποία βρίσκονται εντός αυτής.

Σε αντίθεση επίσης με ότι γνωρίζουμε μέχρι τώρα, το υλικό των ηλεκτροδίων σε μια τέτοια κυψέλη ενέργειας δεν υπόκειται σε φθορά λόγω της συμμετοχής του σε χημικές αντιδράσεις, αλλά έχει περισσότερο καταλυτικό ρόλο βοηθώντας στην ταχύτερη πραγματοποίηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που επιτελούνται.

Η τεχνολογία για τις ενεργειακές κυψέλες μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κατηγορίες.

- Στην κατηγορία των άμεσων συστημάτων όπου το καύσιμο όπως υδρογόνο, μεθανόλη ή υδραζίνη αντιδρούν απευθείας μέσα στη κυψέλη
- Στην κατηγορία των έμμεσων συστημάτων στα οποία το καύσιμο, όπως φυσικό αέριο ή ορυκτό καύσιμο, μετατρέπεται μέσω διαδικασιών αναμόρφωσης σε ένα πλούσιο σε υδρογόνο καύσιμο το οποίο στη συνέχεια περνάει στη κυψέλη.

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να λάβουν μια σειρά διαφορετικών διαμορφώσεων οι οποίες εξαρτώνται από τον τύπο καυσίμου, τη θερμοκρασία λειτουργίας, την εφαρμογή για την οποία προορίζεται κλπ. Οι πιο σύγχρονες βέβαια τάσεις στον τομέα αυτό κινούνται σε φορητές διατάξεις και από μια οπτική γωνία οι μπαταρίες μετάλλων/αέρα μπορούν να θεωρηθούν ως κυψέλες καυσίμου με την ευρεία έννοια του όρου.

3. ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Το πλήθος των εφαρμογών στις οποίες ενδείκνυται η χρησιμοποίηση μιας μπαταρίας, έχει δημιουργήσει ένα μωσαϊκό από μπαταρίες διαφόρων τύπων. Κάθε τύπος παρουσιάζει συγκεκριμένα λειτουργικά χαρακτηριστικά, η ευρύτητα των οποίων έχει ως αποτέλεσμα, να έχουμε πλέον τη δυνατότητα να επιλέγουμε την καταλληλότερη κάθε φορά μπαταρία.

Όπως έχουμε αναφέρει σε προηγούμενα κεφάλαια, τα τελευταία 40 χρόνια έχουν παρουσιασθεί μια σειρά βελτιώσεων, κυρίως στο επίπεδο των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροχημικών συστημάτων, οι οποίες έχουν βοηθήσει σημαντικά την ανάπτυξη νέων τύπων μπαταριών. Παρά ταύτα, η κατασκευή της ιδανικής μπαταρίας, η οποία θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε σύστημα και κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες δεν έχει ακόμα επιτευχθεί. Ανάμεσα βέβαια στους διάφορους τύπους μπαταριών υπάρχει ένας αριθμός μπαταριών οι οποίες με τα λειτουργικά χαρακτηριστικά τα οποία διαθέτουν, έχουν υιοθετηθεί από το μεγαλύτερο μέρος των κατασκευαστών και ως εκ τούτου συγκεντρώνουν, σε επίπεδο πωλήσεων, το μεγαλύτερο κομμάτι της αγοράς.

Τι είναι αυτό όμως που θα χαρακτήριζε μια ιδανική μπαταρία; Ανάμεσα στα άλλα ένα ιδανικό ηλεκτροχημικό στοιχείο ή μια μπαταρία, θα πρέπει προφανώς να μην είναι υψηλού κόστους, να έχει υψηλό έως «απεριόριστο» χρόνο αυτοαποφόρτισης αλλά και διάρκεια, να λειτουργεί σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών και των περιβαλλοντικών συνθηκών και η χρήση του να είναι απόλυτα ασφαλής. Όπως βέβαια γίνεται εύκολα αντιληπτό και με βάση τα όσα έχουμε αναφέρει σε προηγούμενες ενότητες, κάτι τέτοιο στη παρούσα χρονική περίοδο είναι ουσιαστικά μη εφικτό. Αυτό γιατί εξαιτίας της κατανάλωσης των υλικών τα οποία παρέχουν ενέργεια, τα ενεργειακά περιθώρια τα οποία μπορεί να διαθέτει μια μπαταρία είναι περιορισμένα. Ταυτόχρονα η θερμοκρασία επηρεάζει σε υψηλό σχετικά βαθμό την απόδοση μιας μπαταρίας, ενώ ο χρόνος αυτοαποφόρτισης περιορίζεται εξαιτίας των υφιστάμενων χημικών αντιδράσεων και των φυσικών μεταβολών του υλικού. Τελος η χρήση σύγχρονων ενεργειακών υλικών αλλά και η εφαρμογή ειδικών σχεδιασμών με στόχο την επίτευξη υψηλής ενεργειακής

απόδοσης μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα κόστους καθώς και προβλήματα ασφάλειας κατά τη χρησιμοποίηση των μπαταριών.

Ύστερα από όλα αυτά είναι προφανές ότι η επιλογή της μπαταρίας η οποία συγκεντρώνει τις βέλτιστες ιδιότητες αποτελεί, πολλές φορές, μία διαδικασία η οποία πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή, αφού μια λάθος επιλογή μπορεί να επηρεάσει την τύχη του προϊόντος που τη χρησιμοποιεί.

Ας εξετάσουμε σχετικά συνοπτικά τους παράγοντες οι οποίοι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή μιας μπαταρίας η οποία προορίζεται για συγκεκριμένη χρήση. Αρχικά είναι σημαντικό να σημειωθεί, ότι η επιλογή του τύπου μιας μπαταρίας θα πρέπει να γίνει από την αρχή της σχεδίασης της συσκευής και όχι στο τέλος. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η μέγιστη συμβατότητα και αποτελεσματικότητα στη λειτουργία της συσκευής. Ακολουθώντας οι παράγοντες οι οποίοι θεωρούνται σημαντικοί κατά την επιλογή μιας μπαταρίας είναι:

- *Ο τύπος της μπαταρίας:* Πρωτογενής, ή δευτερογενής .
- *Το ηλεκτροχημικό στοιχείο:* Θα πρέπει να εξετάζεται σε συνάρτηση με τις απαιτήσεις της συσκευής για την οποία προορίζεται να χρησιμοποιηθεί.
- *Η τάση:* Η ονομαστική τιμή της τάσης μιας μπαταρίας και η τάση λειτουργίας, η δυνατότητα ρύθμισής αυτής, ο τύπος της καμπύλης αποφόρτισης.
- *Οι συνθήκες αποφόρτισης:* Εάν η αποφόρτιση γίνεται υπό σταθερό ρεύμα σταθερή αντίσταση ή σταθερή ισχύ.
- *Ο τρόπος αποφόρτισης:* Συνεχής ή διακοπτόμενος.
- *Η θερμοκρασία:* Το εύρος της θερμοκρασίας εντός της οποίας λειτουργεί η συσκευή και κατά επέκταση η μπαταρία.
- *Χρόνος λειτουργίας:* Ο χρόνος ο οποίος απαιτείται να λειτουργεί η συσκευή.
- *Φυσικά χαρακτηριστικά:* Σε αυτά συγκαταλέγονται το σχήμα, το βάρος και το μέγεθος της μπαταρίας.
- *Περιβαλλοντικοί παράγοντες:* Οι ατμοσφαιρικές συνθήκες (πίεση, υγρασία) κατά τη λειτουργία της μπαταρίας.
- *Ασφάλεια και αξιοπιστία:* Όσο το δυνατόν αποφυγή χρήσης επικίνδυνων ή τοξικών συστατικών και προστασία από τυχόν διαρροές ή απελευθέρωση αερίων.
- *Κόστος:* Χαμηλό κόστος αγοράς και μελέτη του κόστους ανά κύκλο λειτουργίας, για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Ταυτόχρονα είναι επιθυμητό η μπαταρία που

χρησιμοποιείται σε κάθε συσκευή να είναι εμπορικά διαθέσιμη, ενώ η χρησιμοποίησή της να μην απαιτεί ιδιαίτερα πολύπλοκες διαδικασίες εγκατάστασης και αλλαγής.

3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Με βάση το γεγονός ότι οι μπαταρίες αποτελούν μια σημαντική και ιδιαίτερα εύχρηστη πηγή ενέργειας, η χρησιμοποίησή τους υιοθετείται σε ένα πλήθος εφαρμογών, οι οποίες εκτός από την οικιακή χρήση περιλαμβάνουν βιομηχανικές αλλά και στρατιωτικές εφαρμογές. Σήμερα, σε παγκόσμια κλίμακα, η χρήση των μπαταριών αποφέρει στις εταιρείες κατασκευής τους, ετήσιες πωλήσεις της τάξης των 50 δισεκατομμυρίων δολαρίων ((Winter και Brodd 2004). Στον Πιν. 3.1 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζεται η κατανομή αυτού του ποσού λαμβάνοντας υπόψη τις πωλήσεις πρωτογενών και δευτερογενών μπαταριών.

Πίνακας 3.1: Κατανομή πωλήσεων μπαταριών κατά το έτος 2003.

Πρωτογενείς Μπαταρίες	Πωλήσεις (10 ⁶ \$)	Δευτερογενείς Μπαταρίες	Πωλήσεις (10 ⁶ \$)
Άνθρακα / Ψευδαργύρου	6500	Μολύβδου / οξέων	18400
Αλκαλικές	10000	Ιόντων λιθίου	3500
Λιθίου, στρατιωτικές, κ.λ.π.	3400	Νικελίου / καδμίου	1500
Σύνολο Πωλήσεων	19900	Νικελίου/υδριδίων μετάλλων	1800
		Δευτερογενείς μεγάλου μεγέθους	3100
		Σύνολο Πωλήσεων	28300

Επιπλέον με δεδομένο την ολοένα και αυξανόμενη ανάπτυξη ηλεκτρονικών συστημάτων, τα οποία είναι απαραίτητο να διατίθενται σε φορητή μορφή, αλλά και τη χρησιμοποίηση των μπαταριών σε μια σειρά από εφαρμογές όπου παραδοσιακά χρησιμοποιούνταν άλλες πηγές ενέργειας, η έρευνα για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των μπαταριών αναμένεται να αποκτήσει μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Η χρησιμοποίηση των μπαταριών συγκεντρώνει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις άλλες πηγές ενέργειας. Έτσι εκτός από τη δυνατότητα να

χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα φορητών συσκευών, χαρακτηρίζονται από υψηλή αξιοπιστία, μπορούν πολύ εύκολα να προσαρμοσθούν στις γενικότερες λειτουργικές απαιτήσεις των διαφόρων συσκευών, ενώ η προετοιμασία η οποία απαιτείται για την εγκατάστασή τους, είναι τις περισσότερες φορές σχετικά μικρή. Σαν επιστέγασμα όλων των παραπάνω, οι μπαταρίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα διαφορετικών εφαρμογών, από εκείνες όπου το φορτίο είναι της τάξης των 3 mAh (λειτουργία ρολογιών) μέχρι εκείνες όπου απαιτούνται 20.000 Ah (υποβρύχια ή βοηθητικά συστήματα ενέργειας).

Στον Πιν. 3.2 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζεται η τιμή του ρεύματος λειτουργίας σε μια σειρά από διατάξεις, οι οποίες χρησιμοποιούν μπαταρίες. Από τον πίνακα αυτό φαίνεται και το εύρος των εφαρμογών στις οποίες εμπλέκονται οι μπαταρίες διαφόρων τύπων.

Πίνακας 3.2: Ρεύμα λειτουργίας συσκευών που χρησιμοποιούν μπαταρίες.

Συσκευή	Ρεύμα (mA)	Συσκευή	Ρεύμα (mA)
Ραδιόφωνα (με κυλινδρικές μπαταρίες)	10-20	Ραδιοκασετόφωνα	70-130
	20-30		90-150
	30-100		100-200
Walkman	200-300	Ψηφιακές κάμερες	500-1600
Φορητές τηλεοράσεις	400-700	H/Y (Laptop)	800-1000
Ρολόγια	10-40	Κινητά τηλέφωνα	300-800
Τηλεχειριστήρια	10-60	Φακοί	100-700
Ανιχνευτές καπνού	10-35	Παιχνίδια	600-1500
Λάμπες φθορισμού	500-1000		

Πριν αναπτύξουμε τις εφαρμογές των μπαταριών θα πρέπει να σημειώσουμε ότι αυτές διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- *Εφαρμογές σε φορητές συσκευές.* Ο τομέας αυτός αποτελεί μια συνεχώς αναπτυσσόμενη περιοχή με ενδιαφέρον σε ερευνητικό αλλά κυρίως σε επίπεδο αγοράς και πωλήσεων. Τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότερες συσκευές λειτουργούν με φορητά χαρακτηριστικά και για τη χρήση τους απαιτείται η χρησιμοποίηση των αντίστοιχων μπαταριών. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούνται πρωτογενείς ή δευτερογενείς μπαταρίες και η επιλογή τους

εξαρτάται από το κόστος, τα απαιτούμενα λειτουργικά χαρακτηριστικά (όπως για παράδειγμα η απαιτούμενη ισχύ), το χρόνο ζωής κ.λ.π.

- *Βιομηχανικές εφαρμογές.* Σε αυτές τις εφαρμογές χρησιμοποιούνται μεγαλύτερου μεγέθους μπαταρίες, οι οποίες έχουν τη δυνατότητα επαναφόρτισης. Σε πολλές από αυτές τις εφαρμογές οι μπαταρίες χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικές πηγές ενέργειας όταν το βασικό σύστημα ενέργειας (το οποίο λειτουργεί με εναλλασσόμενη τάση), παρουσιάσει πρόβλημα. Σε μερικές περιπτώσεις όπως για παράδειγμα τα συστήματα πλοήγησης ή οι δορυφόροι, χρησιμοποιούν πρωτογενείς μπαταρίες ή μπαταρίες αποθηκευτικού τύπου, αφού σε αυτές τις περιπτώσεις δεν είναι εφικτό να διατίθεται ηλεκτρικό σύστημα για επαναφόρτιση των μπαταριών.
- *Εφαρμογές σε συστήματα κίνησης και μέσα μεταφοράς.* Οι μπαταρίες έχουν ήδη βρει σημαντική εφαρμογή σε αυτούς του τομείς, αποτελώντας μια σημαντική πηγή ενέργειας σε διαδικασίες που περιλαμβάνουν φωτισμό, εκκίνηση μηχανής, κίνηση μικρών οχημάτων. Αναφορικά με την κίνηση των οχημάτων, τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί μια γιγάντια πρόοδος με στόχο την αντικατάσταση των παραδοσιακά χρησιμοποιούμενων κινητήρων καύσης, με μια πιο φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας.

Στις αμέσως επόμενες παραγράφους θα ασχοληθούμε με τις μπαταρίες οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως σε φορητές συσκευές. Αυτό γιατί οι μπαταρίες της κατηγορίας αυτής αναπτύσσονται πιο γρήγορα, τις συναντάμε σε όλες τις καθημερινές μας δραστηριότητες και αποτελούν το μεγαλύτερο κομμάτι στην αγορά των μπαταριών.

3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Τα βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων πρωτογενών και δευτερογενών μπαταριών, παρουσιάζονται στον Πιν.3.3 ο οποίος ακολουθεί. Από τον πίνακα αυτό και από τα όσα μέχρι τώρα έχουμε αναφέρει προκύπτει ότι :

- Η πραγματική χωρητικότητα η οποία χαρακτηρίζει μια μπαταρία είναι κατά 20-30% χαμηλότερη σε σχέση με τη χωρητικότητα η οποία χαρακτηρίζει τα ενεργά υλικά από τα οποία είναι κατασκευασμένη μια μπαταρία.

Πίνακας 3.3: Θεωρητικές και πραγματικές τιμές λειτουργικών χαρακτηριστικών πρωτογενών και δευτερογενών μπαταριών

Είδος	Ανοδος	Κάθοδος	ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ				ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ			
			V	Wh/L	Wh/Kg	V	Wh/Kg	Ah/Kg	g/Ah	
Πρωτογενείς Μπαταρίες										
Leclanche	Zn	MnO ₂	1,5	165	85	1,6	358	224	224	4,46
Ακαθδική MnO ₂	Zn	MnO ₂	1,5	400	145	1,5	358	224	224	4,46
Υδραργύρου	Zn	HgO	1,35	470	100	1,34	255	190	190	5,27
Zn / αέρα	Zn	Αέρας	1,5	1300	370	1,65	1353	820	820	1,22
Li / SOCl ₂	Li	SOCl ₂	3,6	1100	590	3,65	1471	403	403	3,25
Li / MnO ₂	Li	MnO ₂	3,0	535	230	3,5	1001	286	286	3,50
Li / CF _n	Li	CF _n	3,0	635	250	3,1	706	706	706	1,42
Δευτερογενείς Μπαταρίες										
Pb / Οξέος	Pb	PbO ₂	2,0	70	35	2,1	252	120	120	8,32
Ni / Cd	Cd	NiO	1,2	100	35	1,35	244	181	181	5,52
Ni / Zn	Zn	NiO	1,6	120	60	1,73	372	215	215	4,64
Ni / MeH	MeH	NiO	1,2	240	75	1,35	240	178	178	5,63
Zn / Ag	Zn	AgO	1,5	180	105	1,85	524	283	283	3,53
Ιόντων Λιθίου	Li _x C ₆	Li _(1-x) CoO ₂	4,1	400	150	4,1	410	100	100	9,98

- Η πραγματική χωρητικότητα είναι επίσης μικρότερη από τη θεωρητική χωρητικότητα της μπαταρίας, ακόμη και όταν στον υπολογισμό της θεωρητικής χωρητικότητας συμπεριληφθεί και το βάρος των μη ενεργών υλικών.
- Η χωρητικότητα μιας μπαταρίας κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αποφόρτισης μπορεί να διαφέρει από τις τιμές που δίνονται στον Πίν. 3.3.

Σε γενικές γραμμές η χωρητικότητα των συνηθεστέρα χρησιμοποιούμενων πρωτογενών μπαταριών είναι μεγαλύτερη από αυτή των αντίστοιχων δευτερογενών, αλλά οι τελευταίες έχουν καλύτερη απόδοση κατά την αποφόρτιση που πραγματοποιείται με υψηλό ρεύμα αποφόρτισης, ή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αντιθέτως οι πρωτογενείς μπαταρίες χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο χρόνο αυτοαποφόρτισης, με αποτέλεσμα να έχουν τη δυνατότητα να μπορούν να αποθηκευθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς μεγάλη απώλεια της χωρητικότητάς τους, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει με τις δευτερογενείς μπαταρίες. Εξετάζοντας τις παραπάνω διαφορές θα λέγαμε ότι οι περισσότερες οφείλονται στα ηλεκτροχημικά συστήματα τα οποία επιλέγονται, αλλά και στον γενικότερο σχεδιασμό του στοιχείου. Σε γενικές γραμμές τα υλικά που έχουν τη δυνατότητα να αποδώσουν μεγαλύτερη ενέργεια χωρίς δυνατότητα εύκολης επαναφόρτισης (όπως ο ψευδάργυρος), επιλέγονται για τα πρωτογενή στοιχεία. Επίσης στο σχεδιασμό των πρωτογενών μπαταριών δίνεται ιδιαίτερη βάση ώστε η μπαταρία να χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, ενώ σχεδιασμοί οι οποίοι χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη επιφάνεια και χαμηλότερη εσωτερική αντίσταση υιοθετούνται στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Βέβαια πολλές από αυτές τις διαφορές δεν είναι πλέον τόσο διακριτές, αφού στη κατασκευή πρωτογενών και δευτερογενών μπαταριών υιοθετούνται παρόμοιες σχεδιαστικές αρχές ενώ και η λειτουργία τους από χημική άποψη συγκλίνει. Εντούτοις η χωρητικότητα των πρωτογενών θα παραμένει πάντοτε υψηλότερη από αυτή των δευτερογενών, αφού στις τελευταίες πάντοτε υπάρχουν πρόσθετα στοιχεία τα οποία διευκολύνουν την επαναφόρτιση.

Στην παράγραφο που ακολουθεί παρουσιάζονται και συγκρίνονται τα γενικά χαρακτηριστικά πρωτογενών και δευτερογενών μπαταριών οι οποίες χρησιμοποιούνται σε φορητές εφαρμογές.

3.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΓΙΑ ΦΟΡΗΤΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ.

Οι φορητές ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές είχαν σχεδιαστεί αρχικά για να λειτουργούν με πρωτογενείς μπαταρίες. Εντούτοις με την ανάπτυξη αξιόπιστων μικρών επαναφορτιζόμενων μπαταριών ο χώρος άρχισε σιγά σιγά να αποτελεί μία εξαιρετική ευκαιρία για την προώθηση των δευτερογενών μπαταριών. Με την παράλληλη ανάπτυξη ηλεκτρονικών υπολογιστών, κινητών τηλεφώνων, αλλά και εργαλείων τα οποία απαιτούν σημαντική ποσότητα ενέργειας, η χρησιμοποίηση επαναφορτιζόμενων μπαταριών βοηθά στο να ελαττώσουμε το κόστος λειτουργίας, αλλά και να εκμεταλλευθούμε τις καλύτερες ενεργειακές τους επιδόσεις. Οι νεότερες βέβαια πρωτογενείς μπαταρίες, οι οποίες χρησιμοποιούν άνοδο λιθίου έχουν και αυτές υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα αλλά και υψηλή πυκνότητα ισχύος, γεγονός το οποίο τις βοηθά να αποτελέσουν εξίσου καλές επιλογές. Με την ανάπτυξη μάλιστα προηγμένων ηλεκτρονικών συστημάτων τα οποία απαιτούν χαμηλότερη ενέργεια, ένας αριθμός από συσκευές οι οποίες λειτουργούσαν με επαναφορτιζόμενες μπαταρίες αρχίζουν να λειτουργούν με πρωτογενείς.

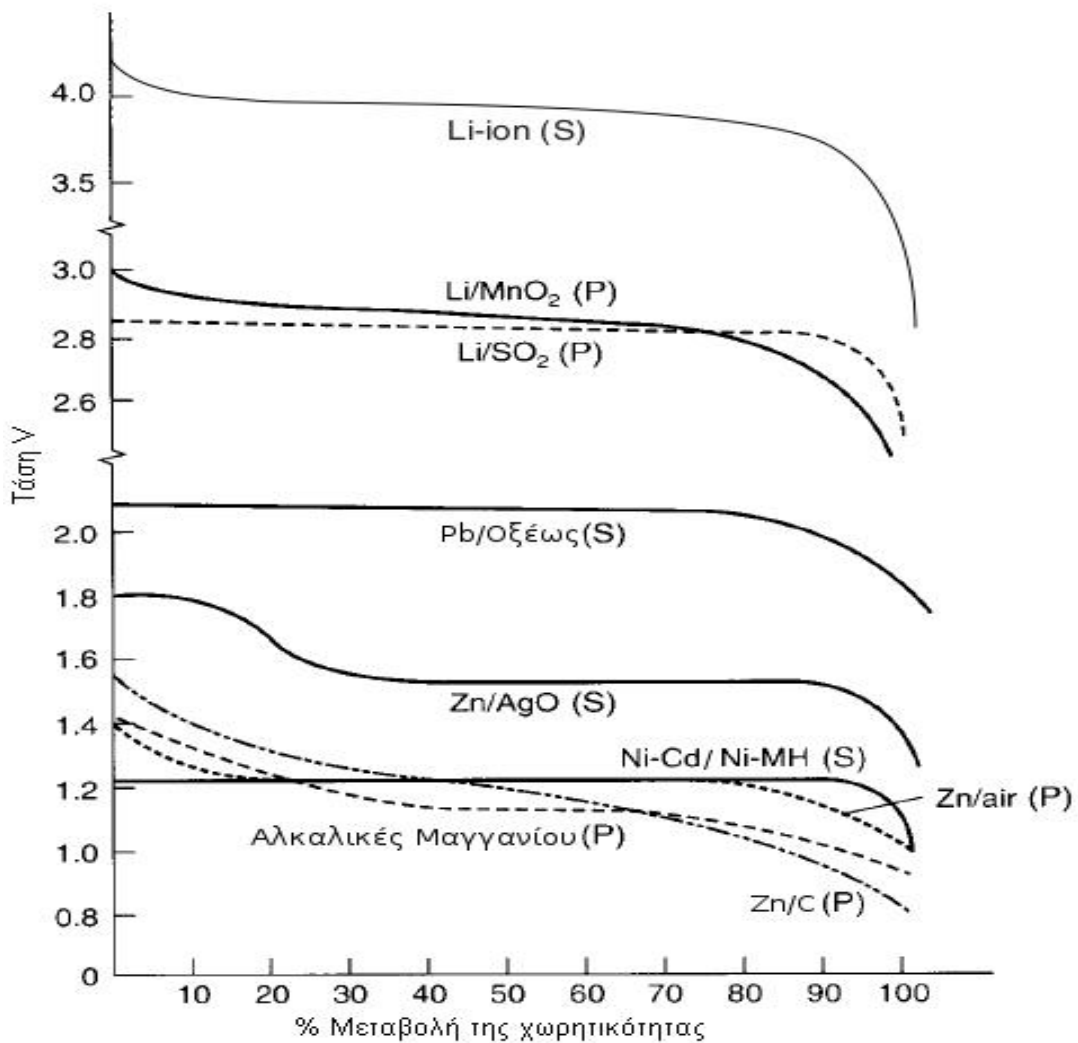
Στον Πίν. 3.4 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά μπαταριών οι οποίες χρησιμοποιούνται σε φορητές συσκευές.

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικά μπαταριών οι οποίες χρησιμοποιούνται σε φορητές συσκευές

	ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ			ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ			
	Zn/αλκαλική/MnO ₂	Li / MnO ₂	Li / SO ₂	Ni / Cd	Pb / οξέων	Ni / υδριδίων μετάλλων	Ιόντων Li
Ονομαστική τάση κελίου (V)	1,5	3,0	3,0	1,2	2,0	1,2	4,1
Ειδική Ενέργεια (Wh/Kg)	145	230	260	35	35	75	150
Ενεργειακή τυκνότητα (Wh/L)	400	535	415	100	70	240	400
Χρόνος αυτοαποφόρτισης	3-5 έτη	5-10 έτη	5-10 έτη	3-6 μήνες	6-9 μήνες	3-6 μήνες	9-12 μήνες
Χρόνος ζωής	-	-	-	4-6	3-8	4-6	5+έτη
Κύκλοι ζωής	-	-	-	400-500	200-250	400-500	1000
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	-20 έως 45	-20 έως 70	-40 έως 70	-20 έως 45	-40 έως 60	-20 έως 45	-20 έως 60
Σχετικό κόστος ανά Βατώρα	1	6	5	15	10	25	45

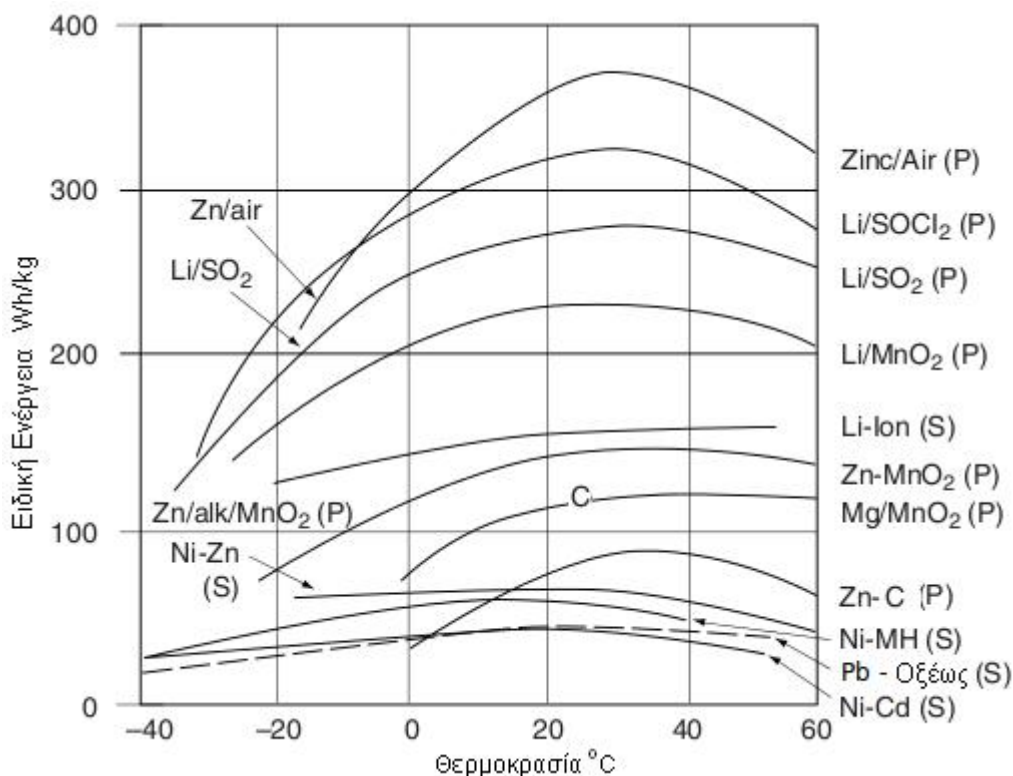
Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα αυτά με εκείνα του Πίν. 3.3 μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα, από τα οποία τα σημαντικότερα είναι:

- Οι πρωτογενείς μπαταρίες και ειδικά αυτές του λιθίου, χαρακτηρίζονται από μέχρι και οκτώ φορές μεγαλύτερη χωρητικότητα (εκφρασμένη σε βατώρες). Αντίστοιχα και οι νέες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες οι οποίες χρησιμοποιούν λίθιο ή άλλα υψηλής ενέργειας υλικά, συγκρινόμενες με τις συμβατικές δευτερογενείς υδατικού τύπου μπαταρίες έχουν παρομοίως υψηλότερη χωρητικότητα.
- Οι συμβατικές υδατικού τύπου δευτερογενείς μπαταρίες, χαρακτηρίζονται από ένα πιο επίπεδο προφίλ αποφόρτισης (Σχ. 3.1) συγκρινόμενες με τις πρωτογενείς μπαταρίες ή με τις μπαταρίες λιθίου.



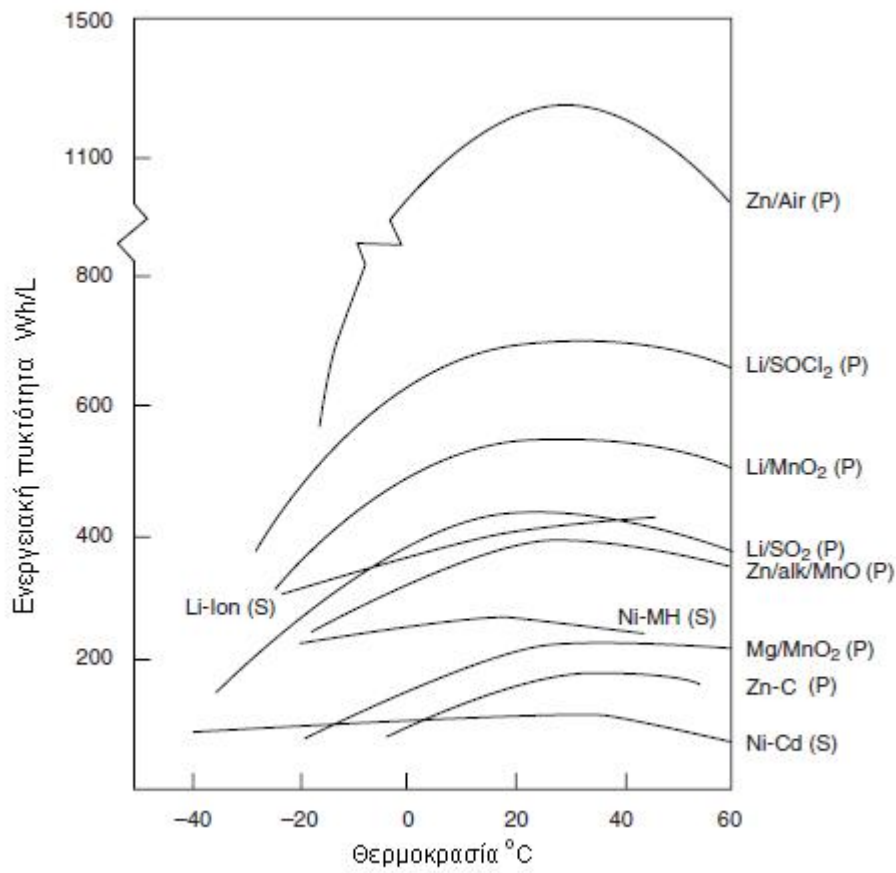
Σχήμα 3.1: Καμπύλες αποφόρτισης πρωτογενών (P) και δευτερογενών (S) μπαταριών

- Οι συμβατικές δευτερογενείς υδατικού τύπου μπαταρίες έχουν γενικά καλύτερη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες πρωτοταγείς. Οι συγκριτικές καμπύλες στις οποίες εξετάζεται, η μεταβολή στην ενεργειακή πυκνότητα και στην ειδική ενέργεια συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρουσιάζονται στα Σχ. 3.2 και 3.3 τα οποία ακολουθούν. Από τα σχήματα αυτά φαίνεται, ότι σε θερμοκρασία δωματίου τόσο η ειδική ενέργεια όσο και η ενεργειακή πυκνότητα είναι πολύ μεγαλύτερες στις περιπτώσεις όπου έχουμε πρωτογενείς μπαταρίες. Εντούτοις η απόδοση πέφτει απότομα καθώς η θερμοκρασία κατεβαίνει, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται στις δευτερογενείς μπαταρίες.



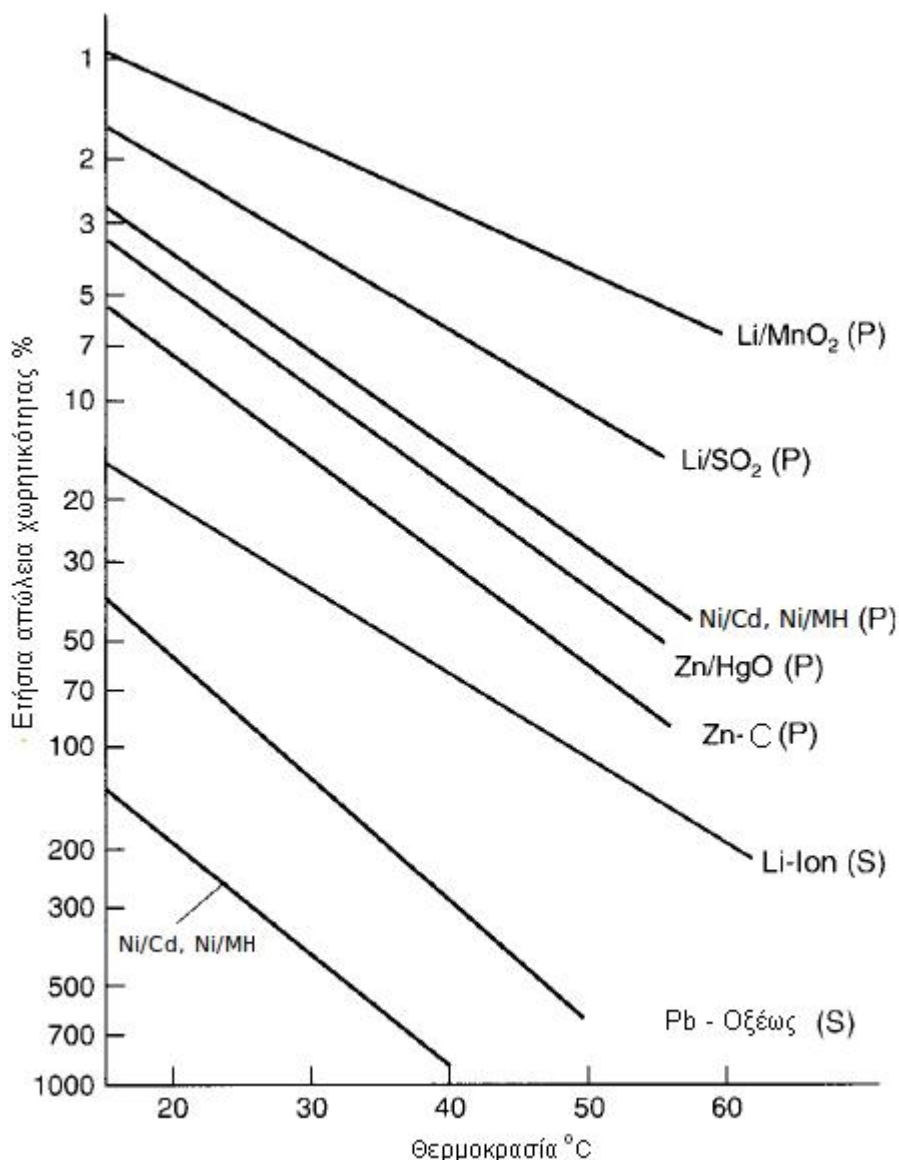
Σχήμα 3.2: Μεταβολή της ειδικής ενέργειας πρωτογενών (P) και δευτερογενών (S) μπαταριών συναρτήσει της θερμοκρασίας

Και σε αυτήν την περίπτωση παρατηρούμε ότι οι μπαταρίες λιθίου παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά από όλες τις άλλες πρωτογενείς μπαταρίες, αλλά εξακολουθούν να υπολείπονται (έστω και λίγο) σε απόδοση, συγκρινόμενες με τις δευτερογενείς όταν εξετάζονται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.3: Μεταβολή της ενεργειακής πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας

- Ο χρόνος που μια πρωτογενής μπαταρία μπορεί να παραμείνει φορτισμένη είναι πολύ μεγαλύτερος συγκρινόμενος με τον αντίστοιχο χρόνο των δευτερογενών. Στην περίπτωση των δευτερογενών μπαταριών αυτές θα πρέπει να επαναφορτίζονται περιοδικά, προκειμένου να μπορούν να παραμένουν άμεσα διαθέσιμες προς χρήση. Στο Σχ. 3.4 το οποίο ακολουθεί, παρουσιάζεται ο χρόνος που παραμένουν φορτισμένες μία σειρά μπαταριών, όταν αποθηκεύονται σε διάφορες θερμοκρασίες

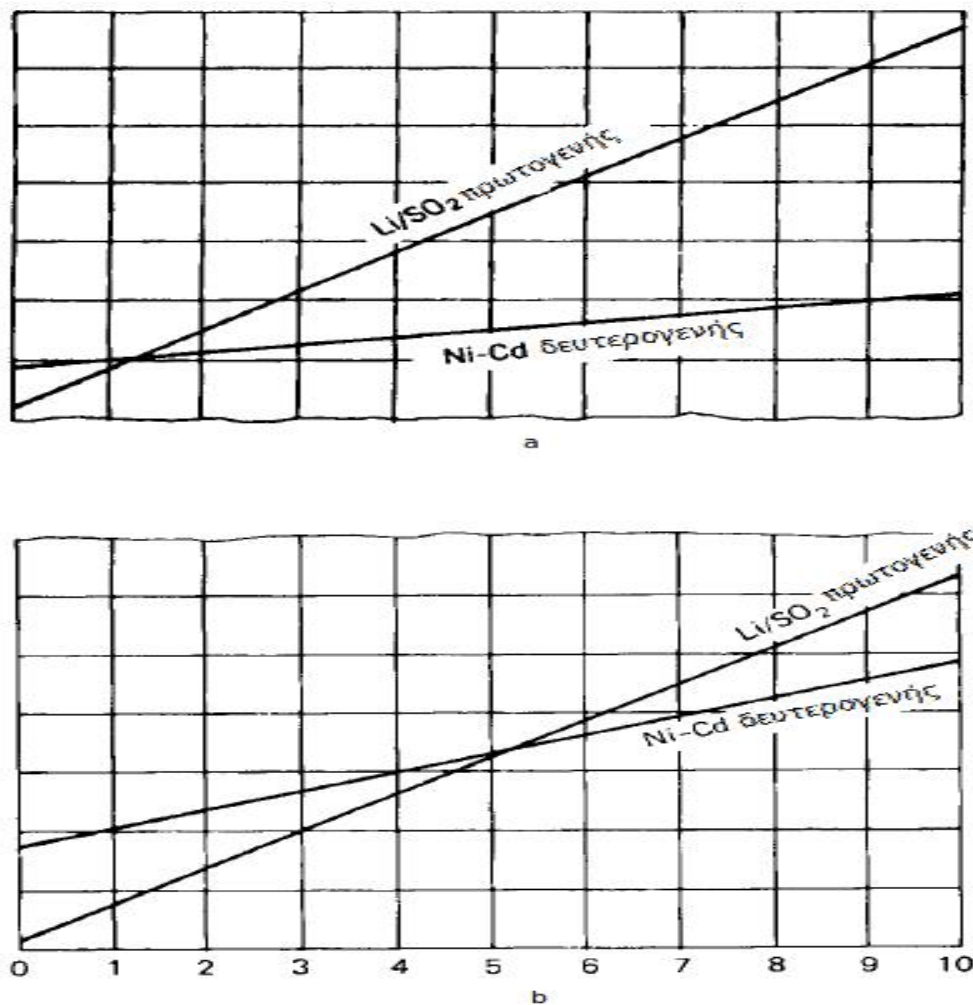


Σχήμα 3.4: Καμπύλες αποφόρτισης πρωτογενών (P) και δευτερογενών (S) μπαταριών.

Όπως φαίνεται από τα στοιχεία τα οποία παραθέτονται οι περισσότερες από τις μπαταρίες λιθίου (πρωτογενείς ή δευτερογενείς), παρουσιάζουν τα καλύτερα χαρακτηριστικά. Οι υδατικού τύπου δευτερογενείς μπαταρίες, έχουν σε γενικές γραμμές καλύτερη απόδοση σε συνθήκες όπου η αποφόρτιση γίνεται με υψηλούς ρυθμούς. Εντούτοις τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί πρωτογενείς μπαταρίες λιθίου, οι οποίες χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια, η κατασκευή των οποίων προσφέρει δυνατότητα για παροχή υψηλών ρυθμών αποφόρτισης. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπερτερούν έναντι των δευτερογενών αφού έχουν σταθερά καλύτερη απόδοση στις συνήθεις θερμοκρασίες και γενικά καλή απόδοση σε υψηλούς ρυθμούς αποφόρτισης.

3.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΙΑΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ

Η επιλογή του κόστους λειτουργίας ανά κύκλο ζωής μιας μπαταρίας, λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά την επιλογή μιας πρωτογενούς ή δευτερογενούς μπαταρίας. Στο Σχ. 3.5 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται εν συντομία μια συγκριτική ανάλυση σχετικά με το κόστος χρήσης δύο μπαταριών, μιας πρωτογενούς κατασκευασμένης από Li/SO_2 και μιας δευτερογενούς κατασκευασμένης από Ni-Cd.



Σχήμα 3.5: Ανάλυση κόστους ανά κύκλο ζωής πρωτογενών έναντι δευτερογενών μπαταριών σε a) στρατιωτικές εφαρμογές και b) σε κοινές εφαρμογές.

Στο Σχ.3.5a παρουσιάζεται η συμπεριφορά των μπαταριών σε εφαρμογές οι οποίες έχουν να κάνουν με στρατιωτικούς σκοπούς όπου η λειτουργία της μπαταρίας είναι συνεχής με άμεση και χαμηλού κόστους δυνατότητα επαναφόρτισης, ενώ στο Σχ. 3.5b απεικονίζεται μια κατάσταση, όπου η χρήση της μπαταρίας είναι ασυνεχής και η επαναφόρτιση απαιτεί ιδιαίτερη διαδικασία και είναι υψηλού σχετικά κόστους.

Όπως φαίνεται από τα γραφήματα το αρχικό κόστος μιας δευτερογενούς μπαταρίας είναι και στις δύο περιπτώσεις υψηλότερο από μια πρωτογενή. Στην πρώτη περίπτωση αυτή η διαφορά καλύπτεται πολύ γρήγορα, ενώ στη δεύτερη παρά το γεγονός ότι η διαφορά και εδώ καλύπτεται ο χρόνος ο οποίος μεσολαβεί είναι αρκετά μεγάλος, όποτε και κατά την επιλογή πρέπει να συνυπολογίζονται και άλλα απαραίτητα στοιχεία, όπως για παράδειγμα πόσος μπορεί να είναι ο χρόνος ζωής της δευτερογενούς μπαταρίας.

Αντίστοιχες αναλύσεις γίνονται και σε περιπτώσεις όπου έχουμε μπαταρίες οι οποίες προορίζονται για βιομηχανικές ή εμπορικές εφαρμογές, με χαρακτηριστικό το παράδειγμα του Πίν. 3.5 ο οποίος ακολουθεί.

Στον πίνακα αυτό παρουσιάζεται μια ανάλυση του κόστους συναρτήσει της αποτελεσματικότητας, για την πρωτογενή μπαταρία Zn/αλκάλειος/MnO₂ έναντι της δευτεροταγούς Ni/Cd. Ο πίνακας αυτός έγινε με βάση την παραδοχή ότι χρησιμοποιούνται 2 AA μπαταρίες Zn/αλκάλειος/MnO₂ με κόστος 1,6 \$ και 2 AA μπαταρίες Ni/Cd με κόστος 8,00 \$. Ο φορτιστής Ni-Cd κοστίζει 5,00 \$ και χρησιμοποιούνται σε συσκευή η οποία λειτουργεί με ρεύμα έντασης 150 mA.

Πίνακας 3.5: Μελέτη αποτελεσματικότητας – κόστους πρωτογενών (Zn/αλκάλειος /MnO₂) έναντι δευτερογενών (Ni/Cd) μπαταριών.

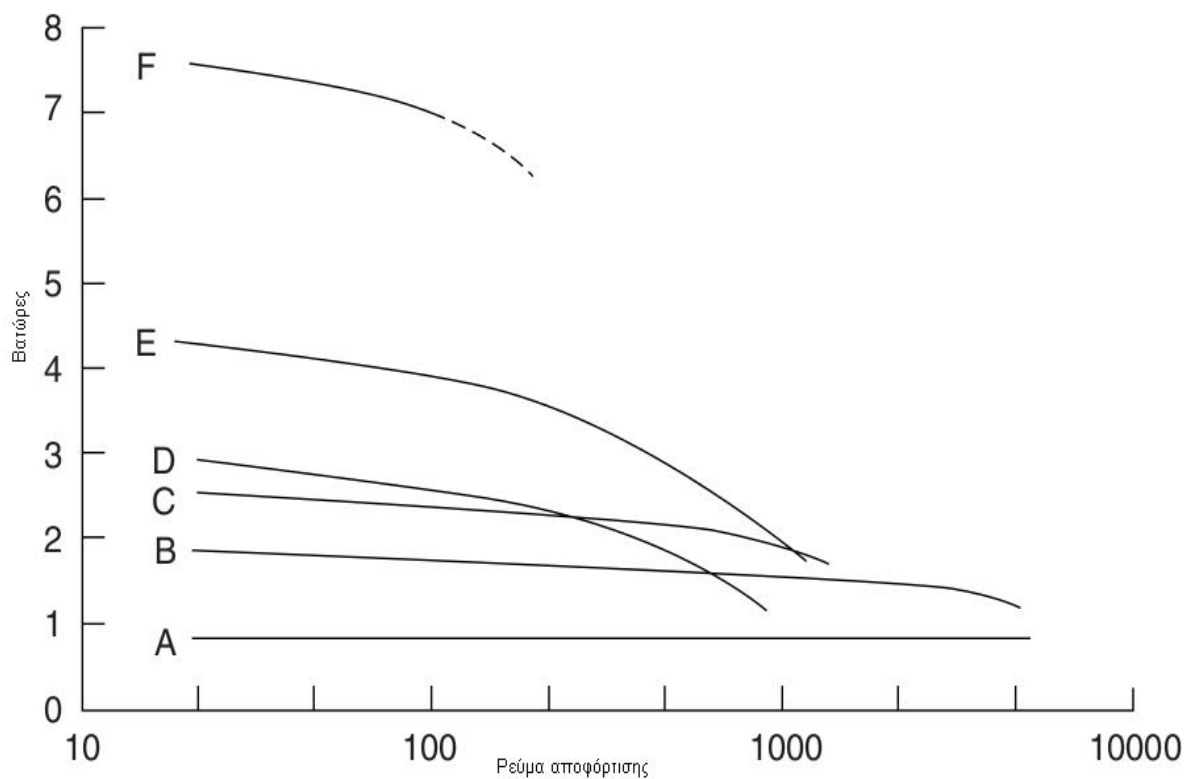
Χρήση hrs/d	Ημέρες συνολικής λειτουργίας		Χρόνος ανταποδοτικότητας Ni/Cd (ημέρες)
	Ni/Cd	Zn/MnO ₂	
0,5	8	26	210
1,0	4	13	105
2,0	2	6,5	52
4,0	1	3,3	36
6,0	0,67	2,2	17
8,0	0,5	1,7	13

Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι εάν ο χρόνος κατά τον οποίο χρησιμοποιούμε μια συσκευή με μπαταρία είναι χαμηλός και το ρεύμα αποφόρτισης χαμηλό έως μέτριο, η πρωτογενής μπαταρία είναι οικονομικά πιο συμφέρουσα αφού έχει και το πλεονέκτημα να μην χρειάζεται περιοδικά φόρτιση.

3.5 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω ο συγκριτικός έλεγχος για την καταλληλότητα μιας μπαταρίας σε συγκεκριμένη εφαρμογή, μπορεί να γίνει με τη βοήθεια μιας σειράς παραμέτρων αξιολόγησης. Στη συγκεκριμένη ενότητα θα δοθούν χαρακτηριστικά παραδείγματα ελέγχου της επίδοσης μιας πρωτογενούς ή δευτερογενούς μπαταρίας.

Εξετάζοντας το παράδειγμα κατά το οποίο το αντικείμενο μελέτης είναι μπαταρίες κατηγορίας 'AA', η επίδοσή τους ελέγχεται αρχικά με την αποτύπωση της συμπεριφοράς τους έναντι διαφόρων τιμών του ρεύματος αποφόρτισης (Σχ. 3,6).

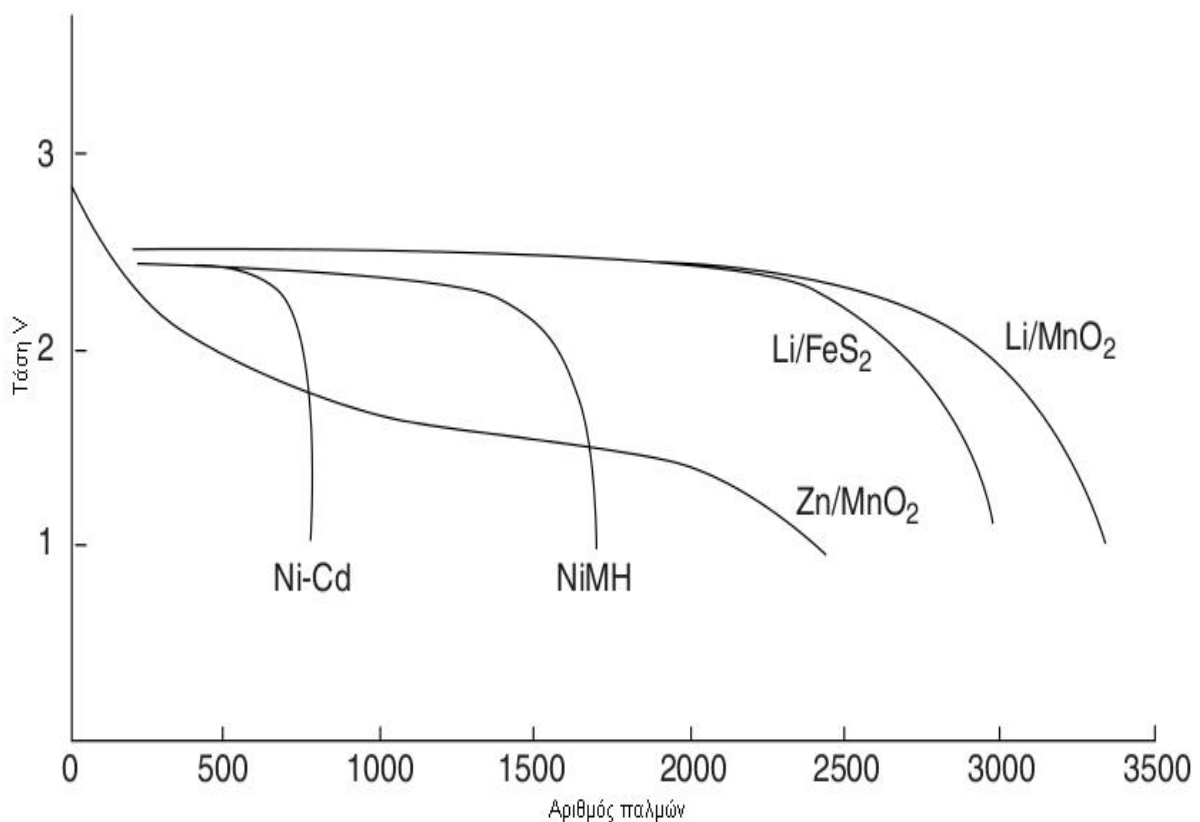


Σχήμα 3.6: Επίδοση πρωτογενών και δευτερογενών μπαταριών συναρτήσει του ρεύματος αποφόρτισης. (A: Ni/Cd, B: Ni/MH, C: Ιόντων Λιθίου, D: Αλκαλική /Zn, E: Li/MnO₂, F: Zn/αέρα)

Από τα αποτελέσματα του σχήματος αυτού παρατηρούμε ότι οι πρωτογενείς μπαταρίες (D-F) πλεονεκτούν έναντι των δευτερογενών (A-C), σε χαμηλές τιμές του

ρεύματος αποφόρτισης. Αντίθετα σε υψηλές τιμές αυτού οι δευτερογενείς έχουν πολύ καλύτερες επιδόσεις, αφού πλεονεκτούν ως προς την παρεχόμενη ενέργεια.

Στο Σχ. 3.7 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται μία ακόμη εφαρμογή των μπαταριών τύπου “AA” αυτή τη φορά σε μια αυτόματη φωτογραφική μηχανή και συγκεκριμένα στον έλεγχο της φωτεινότητας. Η συγκεκριμένη λειτουργία γίνεται ανά 27 δευτερόλεπτα, μέσω παλμών διάρκειας 3 δευτερολέπτων ο κάθε ένας, καταναλώνοντας ρεύμα 900 mA. Στη συγκεκριμένη δοκιμή καταγράφουμε τη μεταβολή της τάσης της μπαταρίας συναρτήσει του αριθμού των παλμών.



Σχήμα 3.7: Μεταβολή της τάσης συναρτήσει του αριθμού παρεχόμενων παλμών.

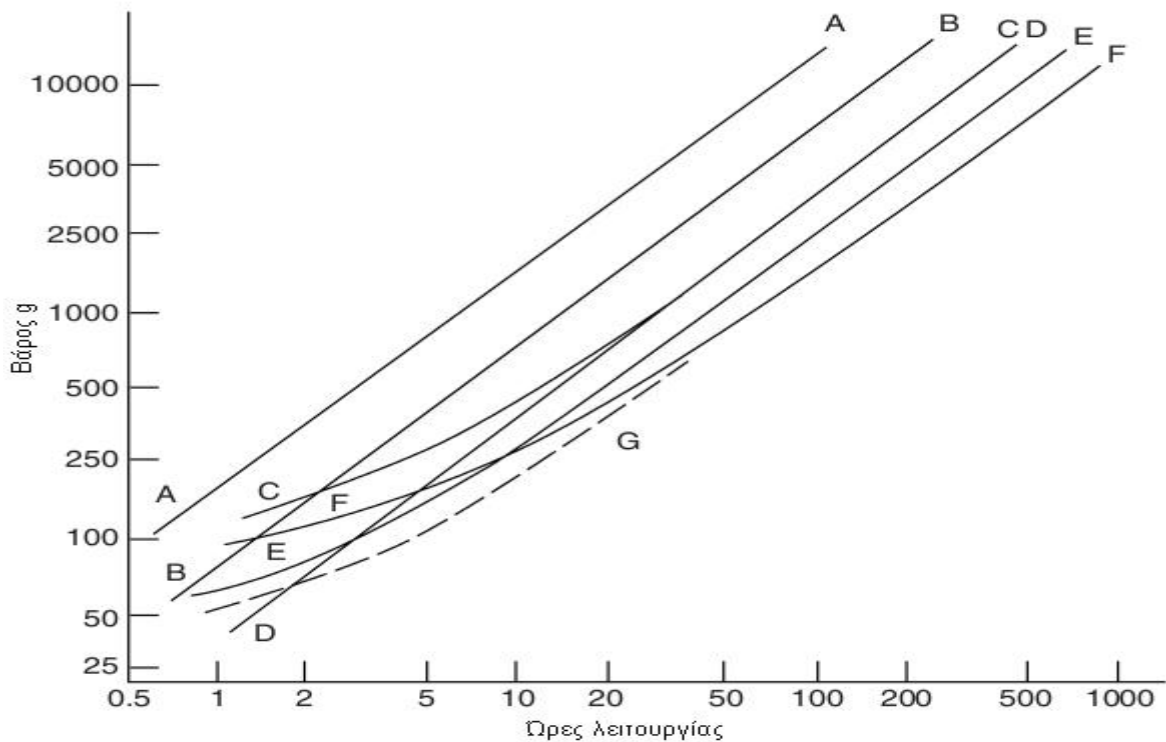
Από τα αποτελέσματα αυτά παρατηρούμε ότι οι πρωτογενείς μπαταρίες λιθίου μπορούν να παρέχουν ένα πολύ μεγάλο αριθμό παλμών σε σχέση με όλες τις υπόλοιπες.

Μια άλλη συγκριτική δοκιμή η οποία παρουσιάζεται στο Σχ. 3.8. Σε αυτήν εξετάζεται ουσιαστικά ως παράγοντας επίδοσης, οι ώρες λειτουργίας οι οποίες προκύπτουν από τη χρησιμοποίηση συγκεκριμένης μάζας διαφόρων ηλεκτροχημικών συστημάτων.

Τα ηλεκτροχημικά συστήματα τα οποία χρησιμοποιούμε είναι τα ακόλουθα:

- (A) Νικελίου- καδμίου (Ni/Cd) με πυκνότητα ισχύος 35 Wh/Kg. Δευτερογενής μπαταρία.
- (B) Νικελίου-Μεταλλικών υδριδίων (Ni/MeH) με πυκνότητα ισχύος 75 Wh/Kg. Δευτερογενής μπαταρία.
- (C) Ψευδαργύρου-Διοξειδίου του Μαγγανίου (Zn/MnO₂) με πυκνότητα ισχύος 145 Wh/Kg. Πρωτογενής μπαταρία.
- (D) Ιόντων λιθίου (Li-ion) με πυκνότητα ισχύος 150 Wh/Kg. Δευτερογενής μπαταρία.
- (E) Λιθίου-Διοξειδίου του Μαγγανίου (Li/MnO₂) με πυκνότητα ισχύος 230 Wh/Kg. Πρωτογενής μπαταρία.
- (F) Ψευδαργύρου-αέρα (Zn/air) με πυκνότητα ισχύος 370 Wh/Kg. Πρωτογενής μπαταρία.
- (G) Υβριδική μπαταρία Ψευδαργύρου-αέρα (Zn/air) με Νικελίου- καδμίου (Ni/Cd)

Η σύγκριση βασίστηκε σε μετρήσεις με σταθερή παροχή ισχύος 5 W.



Σχήμα 3.8: Ωρες λειτουργίας πρωτογενών και δευτερογενών μπαταριών συναρτήσει της μάζας του ηλεκτροχημικού στοιχείου

4 ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

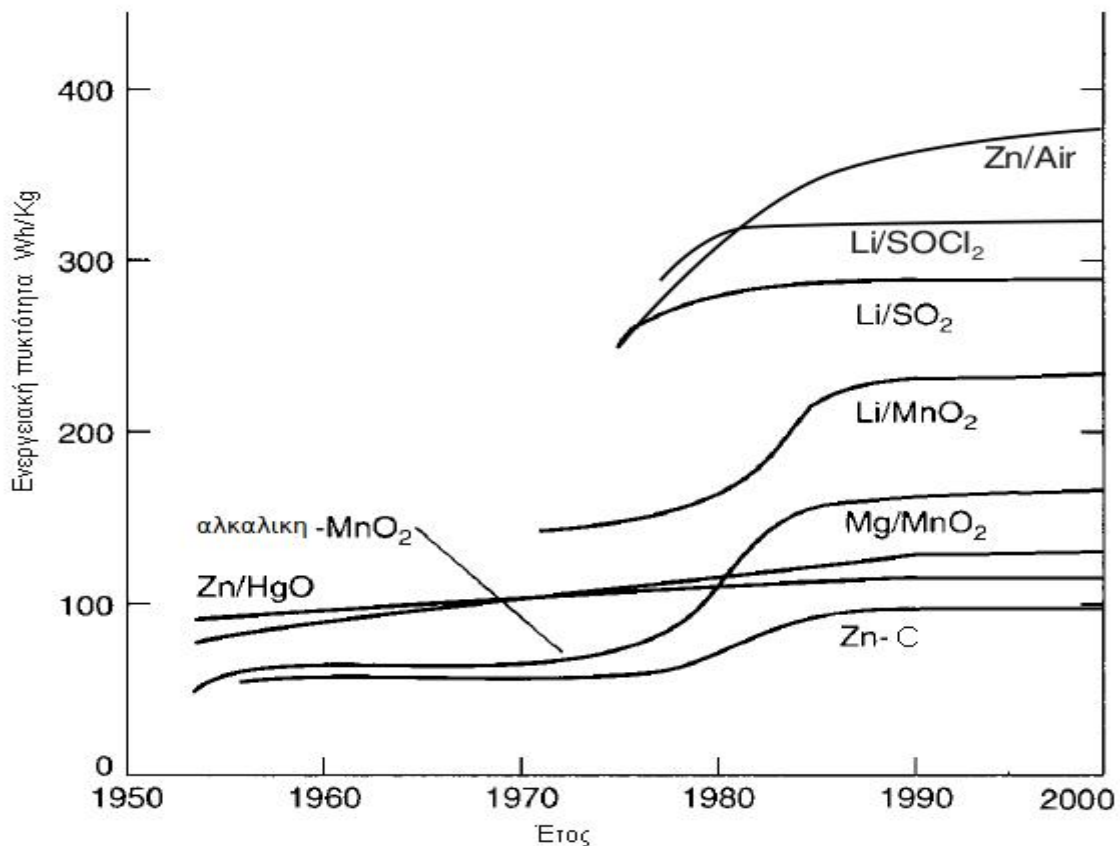
Οι πρωτογενείς μπαταρίες αποτελούν, όπως είδαμε σε προηγούμενα κεφάλαια, μια αξιόπιστη πηγή ενέργειας η οποία βρίσκει εφαρμογή σε ένα μεγάλο αριθμό διατάξεων. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των πρωτογενών μπαταριών είναι η ευκολία της χρήσης τους, η αξιοπιστία η οποία τις συνοδεύει, ο ικανοποιητικός χρόνος ζωής, το χαμηλό σχετικά κόστος, καθώς και η υψηλή ενεργειακή τους πυκνότητα.

Οι πρωτογενείς μπαταρίες υφίστανται εδώ και 100 περίπου χρόνια, αλλά μόνο η μπαταρία ψευδαργύρου-άνθρακα είχε ουσιαστικά χρησιμοποιηθεί. Κατά τη διάρκεια του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου, πολύ περισσότερο όμως την περίοδο η οποία ακολούθησε μετά από αυτόν, πραγματοποιήθηκαν σημαντικές βελτιώσεις όχι μόνο στο συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό σύστημα, αλλά και σε μια σειρά άλλων ηλεκτροχημικών συστημάτων τα οποία παρουσιάσθηκαν και εξελίχθησαν με την πάροδο του χρόνου. Το γεγονός αυτό είχε ως αποτέλεσμα, η ειδική ενέργεια μιας μπαταρίας να βελτιωθεί σημαντικά και έτσι από τα 50 Wh/Kg, να έχουμε σήμερα τις μπαταρίες λιθίου οι οποίες χαρακτηρίζονται από ειδική ενέργεια 400 Wh/Kg. Επιπλέον σήμερα ο χρόνος αυτοαπόφορτισης έχει επιμηκυνθεί σημαντικά και από τον 1 χρόνο ο οποίος χαρακτήριζε τις μπαταρίες του Δευτέρου Παγκοσμίου Πόλεμου, φτάνουμε πλέον τα 5 έτη. Ο χρόνος αυτός στις νεότερες μπαταρίες λιθίου είναι ακόμη μεγαλύτερος και φτάνει τα 10 έτη, ενώ η αποθήκευση των μπαταριών αυτού του τύπου μπορεί να γίνει και σε θερμοκρασίες που φτάνουν τους 70 °C. Ειδικότερα μπαταρίες οι οποίες λειτουργούν με τον ηλεκτρολύτη σε στερεή μορφή μπορεί να φτάσουν και τα 20 χρόνια πριν αυτοαποφορτισθούν.

Στο Σχ. 4.1 το οποίο παρουσιάζεται, απεικονίζεται η ανάπτυξη των πρωτογενών μπαταριών με βάση την ανάπτυξη των ηλεκτροχημικών συστημάτων, κατά τη χρονική περίοδο από το 1950 - 2000 .

Όπως παρατηρούμε από τα δεδομένα του Σχ. 4.1 τα πιο σημαντικά επιτεύγματα πραγματοποιήθηκαν κατά την περίοδο 1970-1990, κατά παράλληλο τρόπο με την εξέλιξη των ηλεκτρονικών, αλλά και την αύξηση των συσκευών με φορητά χαρακτηριστικά.

Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου οι αλκαλικές μπαταρίες ψευδαργύρου - διοξειδίου του μαγγανίου (Zn/MnO_2) άρχισαν να αντικαθιστούν τις παραδοσιακές μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα (Zn/C) συγκεντρώνοντας αρκετά γρήγορα το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς μπαταριών τουλάχιστον στις Η.Π.Α. Παρά το γεγονός ότι οι μπαταρίες οι οποίες περιέχουν υδράργυρο (π.χ. Zn/HgO) είχαν καλύτερη επίδοση από τις μπαταρίες ψευδαργύρου/άνθρακα, η υψηλή τοξικότητα του υδραργύρου έστρεψε το ενδιαφέρον ερευνητών και εταιριών, σε ασφαλέστερους τύπους μπαταριών.



Σχήμα 4.1: Εξέλιξη πρωτογενών μπαταριών

Προς την κατεύθυνση αυτή οι μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα, κυρίως όμως οι μπαταρίες λιθίου οι οποίες είχαν αρχίσει να αναπτύσσονται από τις αρχές της δεκαετίας του 70, έδειξαν ότι μπορούσαν να αντικαταστήσουν με ιδιαίτερη επιτυχία τις υδραργυρικού τύπου μπαταρίες. Ειδικότερα οι μπαταρίες λιθίου στις οποίες η άνοδος είναι κατασκευασμένη από μεταλλικό λίθιο χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (διπλάσια από αυτήν των συμβατικών πρωτογενών μπαταριών στις οποίες ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικού τύπου) και πολύ μεγάλο χρόνο αυτοαποφόρτισης. Το γεγονός αυτό τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Ανεξάρτητα από τα παραπάνω θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την τελευταία δεκαετία η περαιτέρω αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας των μπαταριών, είτε μέσω βελτίωσης των ιδιοτήτων των υπάρχοντων ηλεκτροχημικών συστημάτων είτε μελετώντας νεότερα συστήματα δεν έχει προχωρήσει σημαντικά. Αυτό γιατί αφενός μεν το μεγαλύτερο μέρος των υλικών έχει ήδη δοκιμαστεί, αφετέρου η τεχνολογία στο χώρο της κατασκευής των μπαταριών έχει στραφεί προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης ασφαλέστερων συστημάτων καθώς και συστημάτων τα οποία να χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο χρόνο αυτοαποφόρτισης και μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος.

Τελικά η βελτίωση των διαφόρων χαρακτηριστικών των μπαταριών έχει οδηγήσει σε αύξηση των εφαρμογών των πρωτογενών μπαταριών. Η αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας επιτρέπει την κατασκευή μπαταριών μικρότερου μεγέθους ή βάρους, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η χρησιμοποίησή τους σε προηγμένες τεχνολογικές εφαρμογές. Ταυτόχρονα με την αύξηση της πυκνότητας της ισχύος τους, έχει γίνει εφικτή η δυνατότητα να αντικαθιστούν τις δευτερογενείς μπαταρίες ενώ ο αυξημένος χρόνος αυτοαποφόρτισης που πλέον τις χαρακτηρίζει, τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται σε διατάξεις όπου απαιτείται ενέργεια για μεγάλο χρονικό διάστημα όπως για παράδειγμα σε ηλεκτρονικά συστήματα τα οποία προορίζονται για ιατρικές εφαρμογές.

Όπως είδαμε και στον πίνακα ο οποίος παρουσιάζεται στην παράγραφο 3.1 οι πωλήσεις των πρωτογενών μπαταριών αγγίζουν τα $20 \cdot 10^9$ \$, με μια τάση για ετήσια αύξηση της τάξης του 5%. Η πλειονότητα αυτών των μπαταριών έχει κυλινδρικό, επίπεδο ή κομβιόσχημο σχήμα και χωρητικότητα μικρότερη των 20 Ah. Ένας μικρότερος αριθμός μπαταριών ποικίλου μεγέθους με χωρητικότητα μέχρι και μερικές

χιλιάδες Ah, χρησιμοποιούνται σε συστήματα σήμανσης και στρατιωτικές εφαρμογές, όπου απαιτείται ισχύ χωρίς ιδιαίτερες αυξομειώσεις.

4.2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Παρά το γεγονός ότι σε συστήματα πρωτογενών μπαταριών έχει δοκιμασθεί ένας μεγάλος αριθμός συνδυασμών για την άνοδο και την κάθοδο, μόνο ένας μικρός αριθμός από αυτούς έχει επιτυχώς χρησιμοποιηθεί στην πράξη. Ο ψευδάργυρος έχει αποτελέσει αναμφισβήτητα, το πιο δημοφιλές υλικό κατασκευής της ανόδου των πρωτογενών μπαταριών. Αυτό θεωρείται πολύ φυσικό, αφού η χρησιμοποίησή του συγκεντρώνει μια σειρά πλεονεκτημάτων όπως καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά, υψηλό ηλεκτροχημικό ισοδύναμο, καλή συμβατότητα με τους ηλεκτρολύτες υδατικής φύσεως, χαμηλό κόστος και υψηλή διαθεσιμότητα, ενώ τα συστήματα με ψευδάργυρο χαρακτηρίζονται από σχετικά ικανοποιητικό χρόνο ζωής. Το μαγνήσιο αποτελεί ένα ακόμη ελκυστικό μέταλλο με χαμηλό σχετικά κόστος και καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά και έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε ένα μεγάλο αριθμό στρατιωτικών κυρίως εφαρμογών. Στις περιπτώσεις αυτές είναι απαραίτητο να έχουμε υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και υψηλό χρόνο αυτοαποφόρτισης. Παρά το γεγονός ότι το μαγνήσιο έχει εφαρμοσθεί και σε μπαταρίες αποθηκευτικού τύπου, η χρησιμοποίησή του σε εμπορικές εφαρμογές ήταν σχετικά περιορισμένη. Σε αυτό συνετέλεσε η ανάπτυξη των μπαταριών λιθίου. Στις μπαταρίες αυτές το λίθιο αποτελεί το μέταλλο από το οποίο είναι κατασκευασμένη η άνοδος. Το λίθιο είναι το μέταλλο με την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και το υψηλότερο κανονικό δυναμικό ανάμεσα σε όλα τα μέταλλα. Η χρησιμοποίηση μη υδατικών ηλεκτρολυτών στους οποίους το λίθιο είναι σταθερό, προσφέρει την κατασκευή ηλεκτροχημικών στοιχείων με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και μια σειρά άλλων πλεονεκτημάτων τα οποία καθιστούν τις μπαταρίες του τύπου αυτού, ως τις πιο σημαντικές ίσως πρωτογενείς μπαταρίες. Έτσι με κατάλληλο συνδυασμό του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένη η κάθοδος, έχουμε τη δυνατότητα να προχωρήσουμε στην ανάπτυξη μιας σειράς ηλεκτροχημικών συστημάτων με βάση το λίθιο, οι επιδόσεις των οποίων κρίνονται ως ιδιαίτερα ικανοποιητικές.

Στις αμέσως επόμενες παραγράφους θα παρουσιάσουμε συνοπτικά τα χαρακτηριστικά και τις εφαρμογές στις οποίες μετέχουν οι διάφορες πρωτογενείς μπαταρίες. Στο κεφάλαιο 4.6 θα παρουσιαστεί μια αναλυτικότερη περιγραφή των σπουδαιότερων ηλεκτροχημικών στοιχείων τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των πρωτογενών μπαταριών.

4.2.1 Μπαταρίες ψευδαργύρου / άνθρακα (Zn/C)

Το στοιχείο Leclanche όπως είναι επίσης γνωστό το στοιχείο Zn/C, υφίσταται για περισσότερο από 100 χρόνια και αποτελεί το πιο διαδεδομένο από τα ξηρά στοιχεία. Αυτό οφείλεται τόσο στο χαμηλό κόστος της μπαταρίας όσο και στην καλή σε γενικές γραμμές απόδοση την οποία επιδεικνύουν. Ειδικά προς την κατεύθυνση της απόδοσης της μπαταρίας, η εισαγωγή κατά την περίοδο 1945-1965 νέων υλικών (όπως για παράδειγμα η χρησιμοποίηση χλωριούχου ψευδαργύρου ως ηλεκτρολύτη), αλλά και η βελτίωση στη γενικότερη κατασκευή των στοιχείων, έδωσε την ευκαιρία να πραγματοποιηθούν σημαντικές βελτιώσεις στη χωρητικότητα και στο χρόνο αποφόρτισης μιας τέτοιας μπαταρίας.

Σε κάθε περίπτωση όμως το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτού του τύπου μπαταρίας, εντοπίζεται στο κόστος της το οποίο είναι ιδιαίτερα χαμηλό. Εντούτοις οι νεότερες μπαταρίες με εξαιρετικά υψηλές επιδόσεις έχουν περιορίσει σημαντικά τη διάθεση των μπαταριών ψευδαργύρου – άνθρακα.

4.2.2 Αλκαλικές μπαταρίες ψευδαργύρου / διοξειδίου του μαγγανίου (Zn/MnO₂)

Κατά την διάρκεια της περασμένης δεκαετίας στο χώρο της αγοράς και κατασκευής των μπαταριών, υπήρξε ένα σημαντικό ενδιαφέρον για τις αλκαλικές μπαταρίες διοξειδίου του μαγγανίου. Το ηλεκτροχημικό σύστημα αυτό αποτέλεσε για μεγάλο χρονικό διάστημα τη βασική επιλογή για την κατασκευή των μπαταριών. Στο γεγονός αυτό συντέλεσε η πολύ καλή επίδοση την οποία παρουσιάζει, ειδικά σε περιπτώσεις όπου είτε το ρεύμα αποφόρτισης είναι πολύ υψηλό, είτε η θερμοκρασία χαμηλή. Επιπλέον ο μεγαλύτερος χρόνος αυτοαποφόρτισης αποτελεί ένα ακόμη πλεονέκτημα το οποίο λαμβάνεται σοβαρά υπόψη. Ως επιστέγασμα όλων των

παραπάνω και παρά το γεγονός ότι οι αλκαλικές μπαταρίες Zn/MnO₂ παρουσιάζουν υψηλότερο αρχικό κόστος συγκρινόμενες με τις μπαταρίες Zn/C, προτιμώνται στη συντριπτική πλειοψηφία έναντι των τελευταίων. Εξετάζοντας μάλιστα συνολικά τις επιδόσεις των δύο αυτών τύπων μπαταριών, καταλήγουμε τελικά σε μια αναλογία (Πίν. 4.2) η οποία μπορεί να φτάνει το 1 προς 5, αναφορικά με τα επιμέρους οφέλη τα οποία αποκομίζουμε από τη χρήση των αλκαλικών μπαταριών Zn/MnO₂.

Η χρησιμοποίηση τέτοιων μπαταριών βρίσκει ιδιαίτερη εφαρμογή στις περιπτώσεις όπου έχουμε διακοπτόμενη λειτουργία ή μη ελεγχόμενες συνθήκες αποθήκευσης.

4.2.3 Μπαταρίες ψευδαργύρου/οξειδίου του υδραργύρου (Zn/HgO):

Οι μπαταρίες ψευδαργύρου οξειδίου του υδραργύρου αποτελούν μία ακόμη περίπτωση όπου ο ψευδάργυρος αποτελεί το υλικό κατασκευής της ανόδου. Η ανάπτυξη της μπαταρίας άρχισε από την περίοδο του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου και χρησιμοποιήθηκε σε εφαρμογές οι οποίες αφορούσαν στρατιωτικές επικοινωνίες. Ο λόγος για την επιλογή αυτή εντοπίζεται στον υψηλό χρόνο αυτοαποφόρτισης που διακρίνει τη συγκεκριμένη μπαταρία, καθώς και στην υψηλή ενεργειακή της πυκνότητα. Στην περίοδο που ακλούθησε η μπαταρία Zn/HgO υιοθετήθηκε σε πάρα πολλές εφαρμογές όπως για παράδειγμα σε ηλεκτρονικά ρολόγια, υπολογιστές, ακουστικά βοηθήματα, και φωτογραφικό εξοπλισμό. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις το σχήμα των μπαταριών αυτών, μπορεί να μεταβάλλεται εύκολα από κυλινδρικό έως κομβίοσχημο, ανάλογα με τις απαιτήσεις της συσκευής. Εντούτοις και παρά τις γενικά καλές τους επιδόσεις, την τελευταία δεκαετία η παραγωγή και διάθεση των μπαταριών Zn/HgO έχει ουσιαστικά διακοπεί. Η αιτία για την κίνηση αυτή δεν οφείλεται μόνο στην ανάπτυξη νεότερων ηλεκτροχημικών συστημάτων με υψηλότερες επιδόσεις, αλλά και στα σοβαρότατα περιβαλλοντικά προβλήματα τα οποία προκαλεί ο υδράργυρος.

4.2.4 Μπαταρίες καδμίου / οξειδίου του υδραργύρου (Cd/HgO):

Η αντικατάσταση του ψευδαργύρου από το κάδμιο οδήγησε στη δημιουργία ενός ηλεκτροχημικού συστήματος που ναι μεν χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη τάση αλλά διακρίνεται από υψηλό χρόνο αυταοαποφόρτισης ο οποίος μπορεί να φτάσει μέχρι και δέκα χρόνια, ενώ παρουσιάζει πολύ καλή λειτουργία τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Με δεδομένο ότι η παρεχόμενη τάση είναι χαμηλότερη συγκρινόμενη με τις μπαταρίες που χρησιμοποιούν ψευδάργυρο ως άνοδο, η χωρητικότητα της μπαταρίας θα είναι κατά 60% χαμηλότερη σε σχέση με τη χωρητικότητα των μπαταριών Zn/HgO. Εκτός των παραπάνω μειονεκτημάτων όμως και τα τοξικά στοιχεία του καδμίου και του υδραργύρου περιόρισαν τη χρήση των μπαταριών αυτού του τύπου.

4.2.5 Μπαταρίες ψευδαργύρου / οξειδίου του αργύρου (Zn/AgO)

Οι πρωτογενείς μπαταρίες ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου είναι ανάλογες με αυτές του ψευδαργύρου-οξειδίου του υδραργύρου, αλλά χαρακτηρίζονται από υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και καλύτερη λειτουργία σε χαμηλή θερμοκρασία. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι προφανές, ότι καθιστούν το εν λόγω ηλεκτροχημικό σύστημα ιδιαίτερα ελκυστικό σε όλες τις εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνταν το σύστημα Zn/HgO. Εντούτοις το υψηλό κόστος του στοιχείου, σε συνδυασμό με τα πολύ καλά χαρακτηριστικά τα οποία επιδεικνύουν οι νεότερες μπαταρίες, λειτουργούν σχεδόν απαγορευτικά ως προς την ευρεία εφαρμογή αυτών των μπαταριών.

4.2.6 Μπαταρίες ψευδαργύρου / αέρα (Zn/αέρα)

Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε εφαρμογές που έχουν να κάνουν με σήμανση και βοηθήματα πλοήγησης. Με την ανάπτυξη βελτιωμένων ηλεκτροδίων, η χρήση των μπαταριών του τύπου αυτού επεκτάθηκε και σε άλλες εφαρμογές στο χώρο των ηλεκτρονικών. Εντούτοις η ευαισθησία την οποία

επιδεικνύουν απέναντι στις διάφορες κλιματικές συνθήκες (π.χ. υγρασία και ακραίες θερμοκρασίες), αλλά και η μέτρια επίδοσή τους σχετικά με το χρόνο αυτοαποφόρτισής τους και τη πυκνότητα ισχύος την οποία διαθέτουν, καθυστερεί τη γενικότερη εφαρμογή τους.

4.2.7 Μπαταρίες μαγνησίου

Παρά το γεγονός ότι το μαγνήσιο διαθέτει εξαιρετικά ενδιαφέροντα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά, το εμπορικό ενδιαφέρον για μπαταρίες του τύπου αυτού παραμένει σχετικά χαμηλό. Ο λόγος εντοπίζεται στην δημιουργία αέριου υδρογόνου κατά την λειτουργία της συσκευής και στην ως εκ τούτου χαμηλή δυνατότητα αποθήκευσης που χαρακτηρίζει τις ήμι-αποφορτισμένες μπαταρίες. Παρά ταύτα οι μπαταρίες του τύπου αυτού χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές εφαρμογές αφού διακρίνονται από υψηλό χρόνο αυτοαποφόρτισης ακόμη και σε ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες, καθώς και υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Ανεξάρτητα από τα παραπάνω το μαγνήσιο παραμένει σαν ένα υποσχόμενο υλικό για την κατασκευή της ανόδου και χρησιμοποιείται σε αποθηκευτικού τύπου μπαταρίες, αλλά και σε μπαταρίες μετάλλου αέρα.

4.2.8 Μπαταρίες αργιλίου

Το αργίλιο αποτελεί ακόμη ένα ελκυστικό υλικό για την κατασκευή της ανόδου, δίνοντας ηλεκτροχημικά στοιχεία τα οποία θεωρητικά έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Τα προβλήματα όμως τα οποία σχετίζονται κυρίως με την εμφάνιση έντονων φαινομένων πόλωσης, έχουν ουσιαστικά ελαχιστοποιήσει τη χρησιμοποίηση αυτού του υλικού.

4.2.9 Μπαταρίες λιθίου

Οι μπαταρίες οι οποίες χρησιμοποιούν λίθιο ως άνοδο έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται από το 1970. Τά πλεονεκτήματά τους εντοπίζονται στην υψηλή ενεργειακή τους πυκνότητα, το μεγάλο χρόνο αυτοαποφόρτισης και τη δυνατότητα να λειτουργούν σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Ως αποτέλεσμα όλων αυτών είναι το γεγονός να αντικαθιστούν σταδιακά όλους τους παλαιότερους τύπους μπαταριών και ειδικά σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν συσκευές όπως κάμερες, ρολόγια, υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα.

Όπως συμβαίνει και με τις μπαταρίες του ψευδαργύρου υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μπαταριών λιθίου οι οποίες βρίσκονται υπό μελέτη και ανάπτυξη. Η χωρητικότητα αυτών των στοιχείων αρχίζει από 5 mAh και φτάνει τα 10000 Ah καλύπτοντας έναν μεγάλο αριθμό συνδυασμών χημικών ενώσεων αλλά και διαφορετικών σχεδιασμών. Σε όλες όμως τις περιπτώσεις το λίθιο αποτέλεσε το υλικό από το οποίο ήταν σχεδιασμένη η άνοδος.

Οι πρωτογενείς μπαταρίες λιθίου διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Κατ' αρχήν είναι οι μικρότερες χαμηλής ισχύος μπαταρίες στερεής κατάστασης οι οποίες χαρακτηρίζονται από άριστο χρόνο αυτοαποφόρτισης και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου η αξιοπιστία και ο μεγάλος χρόνος ζωής αποτελούν θεμελιώδη ζητούμενα. Τέτοιες περιπτώσεις είναι σε ιατρικά όργανα και συσκευές (π.χ. βηματοδότες) καθώς και σε υπολογιστές. Στη συνέχεια μια δεύτερη κατηγορία μπαταριών λιθίου είναι οι μπαταρίες στις οποίες η κάθοδος είναι σε στερεή μορφή, με διαστάσεις οι οποίες έχουν τη μορφή νομίσματος ή κυλινδρικές μικρού σχετικά όγκου. Οι μπαταρίες αυτές έχουν αντικαταστήσει τις υπόλοιπες πρωτογενείς σε εφαρμογές όπως ρολόγια, υπολογιστές, κυκλώματα μνήμης, φωτογραφικό εξοπλισμό, συσκευές επικοινωνίας και άλλες παρόμοιες διατάξεις. Κοινό χαρακτηριστικό όλων των παραπάνω είναι η ανάγκη για υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και υψηλό χρόνο αυτοαποφόρτισης. Τέλος υπάρχουν και οι μπαταρίες λιθίου στις οποίες η κάθοδος είναι σε ρευστή μορφή (αέρια ή υγρή) και οι οποίες αποτελούν την τρίτη κατηγορία μπαταριών λιθίου. Οι μπαταρίες της κατηγορίας αυτής είναι κυλινδρικές, πρισματικές μικρών ή μεγάλων διαστάσεων, καθώς και επίπεδες μεγάλων διαστάσεων. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε στρατιωτικές και βιομηχανικές εφαρμογές αλλά και σε προϊόντα φωτισμού.

4.2.10 Μπαταρίες με στερεό ηλεκτρολύτη.

Οι μπαταρίες αυτές λειτουργούν χρησιμοποιώντας την ιονική ισχύ ενώσεως, η οποία είναι σε στερεή και όχι σε υγρή κατάσταση. Χρησιμοποιούνται σε διατάξεις οι οποίες απαιτούν ισχύ της τάξης των microwatt, αλλά απαιτείται πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής και λειτουργία σε ακραίες θερμοκρασίες, με ιδιαίτερη έμφαση για δυνατότητα λειτουργίας σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Όπως γίνεται αντιληπτό χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές για ιατρικούς σκοπούς, αλλά και σε οποιαδήποτε περίπτωση η οποία απαιτεί μεγάλο χρόνο ζωής και χαμηλή σχετικά ισχύ. Στις παραπάνω περιπτώσεις η χρησιμοποίηση μπαταριών με ηλεκτρολύτη σε στερεή μορφή αποτελεί μια πολύ καλή επιλογή. Οι πρώτες μπαταρίες αυτής της κατηγορίας, χρησιμοποιούσαν άνοδο αργύρου και ιωδιούχο άργυρο ως ηλεκτρολύτη. Με την εισαγωγή όμως του λιθίου ως υλικού κατασκευής της ανόδου είχαμε και αντικατάσταση του υλικού.

Στον Πιν. 4.1 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των πρωτογενών αυτών μπαταριών.

Εκτός από τα παραπάνω γενικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων μπαταριών στον Πίν. 4.2 παρουσιάζεται μια γενικότερη ποσοτική σύγκριση διαφόρων πρωτογενών μπαταριών στη βάση των επιμέρους λειτουργικών χαρακτηριστικών (Linden 2003) .

Πίνακας 4.1 : Κύρια χαρακτηριστικά και εφαρμογές πρωτογενών μπαταριών

Ηλεκτροχημικό Σύστημα	Χαρακτηριστικά	Εφαρμογές
Zn / C Zn / MnO ₂	Κοινές, χαμηλού κόστους. Διαθέσιμες σε διάφορα μεγέθη.	Ραδιόφωνα, φακοί, παιχνίδια.
Mg / MnO ₂	Υψηλή χωρητικότητα. Μεγάλος χρόνος αυτοαποφόρτισης.	Στρατιωτικές εφαρμογές (ασύρματοι).
Zn / HgO	Υψηλότερη χωρητικότητα, επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης. Καλός χρόνος αυτοαποφόρτισης.	Ακουστικά και ιατρικά βοηθήματα, στρατιωτικές εφαρμογές, ανιχνευτές.
Cd / HgO	Υψηλός χρόνος αυτοαποφόρτισης. Καλή επίδοση σε υψηλή θερμοκρασία. Χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα.	Εφαρμογές σε περιπτώσεις όπου χρειάζεται λειτουργία σε ακραίες θερμοκρασίες
Αλκαλικές Zn/MnO ₂	Εξαιρετικά δημοφιλείς, γενικής χρήσης. Καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μέσο κόστος.	Χρήση σε διάφορες φορητές συσκευές
Zn / Ag ₂ O	Υψηλότερη χωρητικότητα. Επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης. Καλός χρόνος αυτοαποφόρτισης. Υψηλό κόστος.	Ακουστικά βοηθήματα, φωτογραφία, ρολόγια στρατιωτικές εφαρμογές.
Zn / O ₂	Υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα. Χαμηλό κόστος. Εξάρτηση από το περιβάλλον.	Ειδικές εφαρμογές, ιατρικές συσκευές, ακουστικά βοηθήματα, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές
Li / ρευστής καθόδου	Υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα. Μεγάλος χρόνος αυτοαποφόρτισης. Καλή συμπεριφορά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.	Μεγάλο εύρος εφαρμογών διαθέσιμη σε χωρητικότητες από 1-10.000 Ah, όπου απαιτείται υψηλή ενεργειακή πυκνότητα.
Li / στερεής καθόδου	Υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα. Καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Λογικό κόστος.	Αντικαθιστά σταδιακά όλα τις κομβόσχημες και κυλινδρικές μπαταρίες.
Li / στερεού ηλεκτρολύτη	Εξαιρετικά μεγάλος χρόνος αυτοαποφόρτισης	Ηλεκτρονικά ιατρικών εφαρμογών.

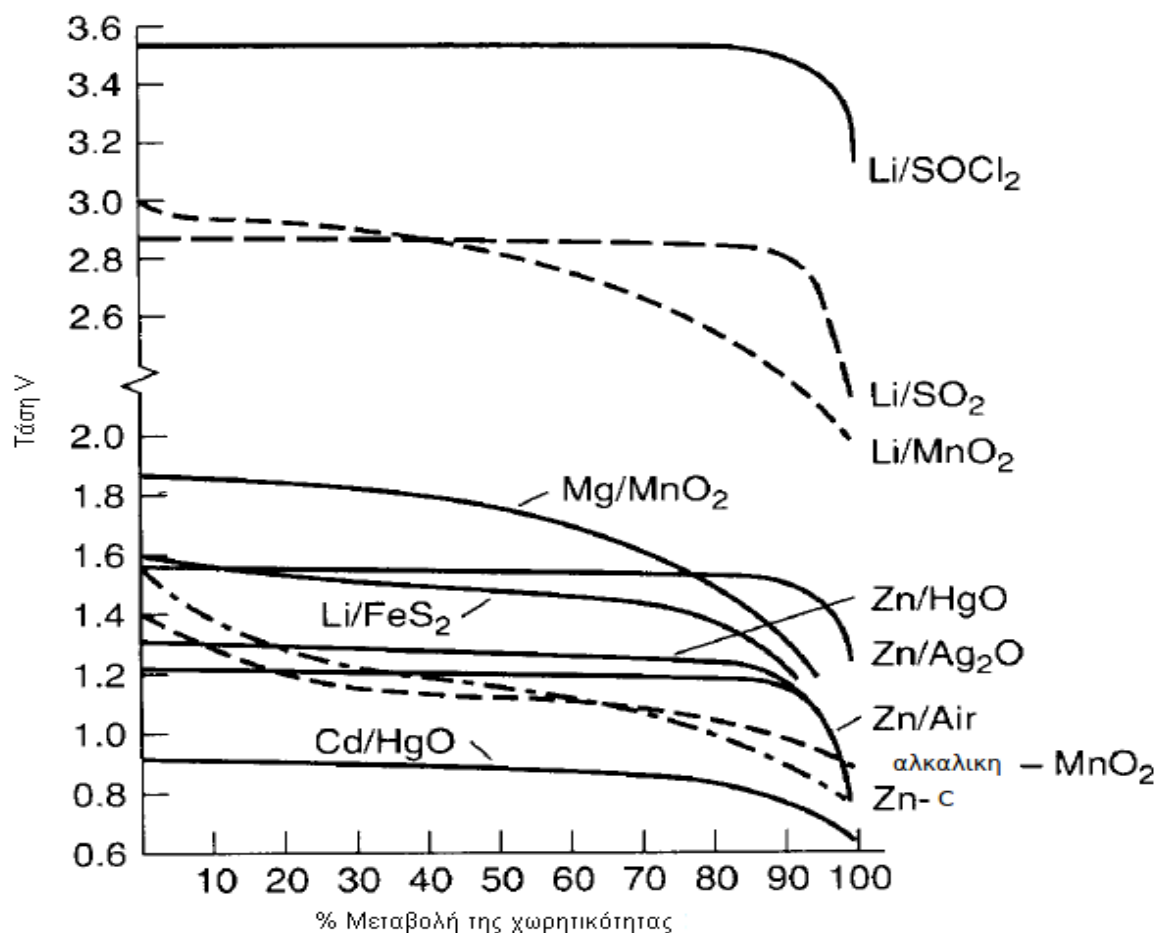
Πίνακας 4.2: Σύγκριση Πρωτογενών Μπαταριών (Κλίμακα 1-8 με το 1 ως υψηλότερη επίδοση και το 8 χαμηλότερη)

Σύστημα	Τύση	Ειδική Ενέργεια	Πυκνότητα Ισχύος	Αποφόρτιση	Δειροπνία σε Χαμηλή θερμοκρασία	Δειροπνία σε υψηλή θερμοκρασία	Χρόνος Αυτοαποφόρτισης	Κόστος
Zn/C	5	4	4	4	5	6	8	1
Zn/MnO ₂	5	3	2	3	4	4	7	2
Mg/ MnO ₂	3	3	2	2	4	3	4	3
Zn/ HgO	5	3	2	2	5	3	5	5
Cd/ HgO	6	5	2	2	3	2	3	6
Zn/ Ag ₂ O	4	3	2	2	4	3	6	6
Zn/αέρα	5	2	3	2	5	5	-	3
Li/Διαλυτής καθόδου	1	1	1	1	1	2	2	6
Li/στερεής καθόδου	1	1	2	2	2	3	2	4
Li/στερεού ηλεκτρολύτη	2	1	5	2	6	1	1	7

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, φαίνονται τα πλεονεκτήματα των μπαταριών οι οποίες χρησιμοποιούν λίθιο ως άνοδο, έναντι όλων των υπολοίπων. Εντούτοις και σύμφωνα με τα όσα έχουμε ήδη παρουσιάσει και οι άλλες συμβατικές πρωτογενείς μπαταρίες, οι οποίες εκτός των άλλων χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλό κόστος, διαθέτουν αποδεκτά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και εξακολουθούν να διεκδικούν σημαντικό μερίδιο στην αγορά των μπαταριών.

4.3 ΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Στο Σχ. 4.2 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή στην τάση λειτουργίας κατά την αποφόρτιση μιας πρωτογενούς μπαταρίας.



Σχήμα 4.2 : Μεταβολή της τάσης συναρτήσει της χωρητικότητας κατά την αποφόρτιση πρωτογενών μπαταριών

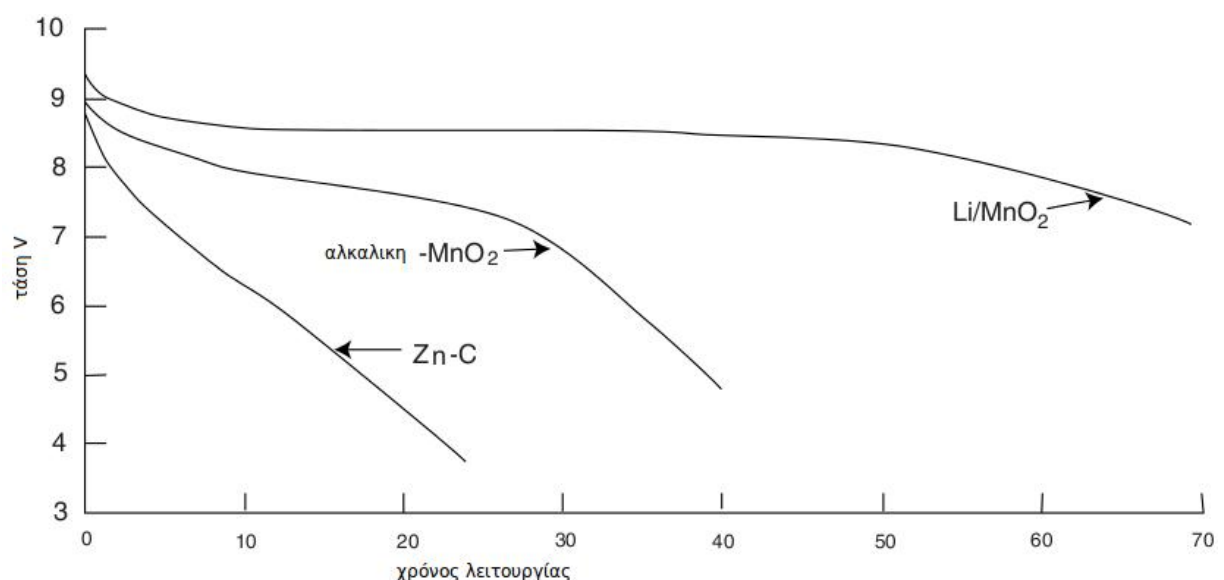
Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα οι μπαταρίες που χρησιμοποιούν ως άνοδο ψευδάργυρο, έχουν τάση αποφόρτισης η οποία κυμαίνεται, ανάλογα με την μπαταρία, από 1,5-0,9 V. Οι μπαταρίες λιθίου παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη τάση αποφόρτισης, η οποία είναι της τάξης των 3 V, ενώ οι μπαταρίες καδμίου-οξειδίου του υδραργύρου λειτουργούν στη χαμηλότερη τάση αυτή των 0,9-0,6 V.

Η κλίση αυτών των καμπυλών δείχνει να μεταβάλλεται ανάλογα με το εκάστοτε εξεταζόμενο σύστημα. Έτσι οι μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα και οι αλκαλικές ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου, έχουν καμπύλες αποφόρτισης με μεγαλύτερη κλίση σε σχέση με αυτήν που παρουσιάζουν οι μπαταρίες μαγνησίου-διοξειδίου του μαγγανίου, καθώς και αυτές του λιθίου-διοξειδίου του μαγγανίου. Οι περισσότερες από τις υπόλοιπες μπαταρίες έχουν μια αρκετά επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης.

Επειδή η μεταβολή της τάσης κατά την αποφόρτιση μιας μπαταρίας μπορεί να αποδοθεί με πολλούς τρόπους παραθέτουμε δύο ακόμη γραφικές παραστάσεις.

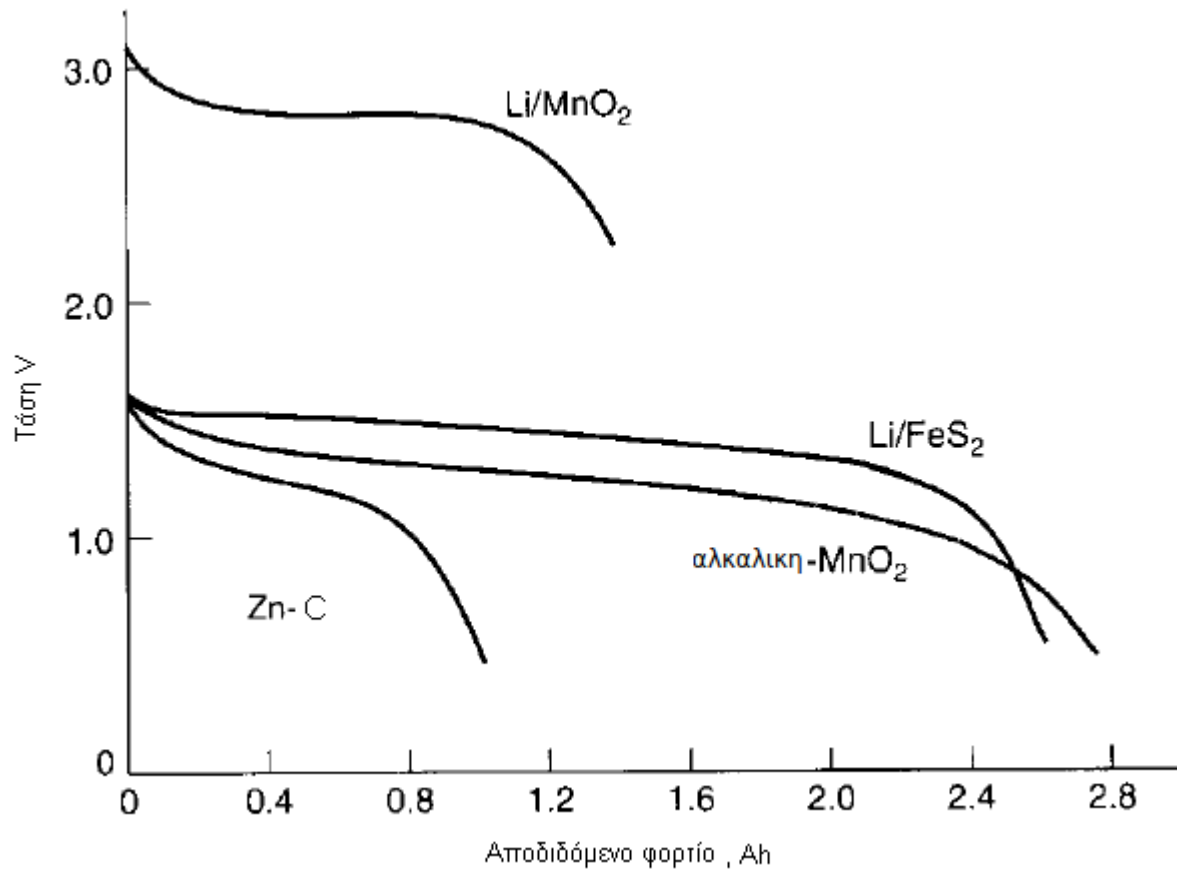
Στο Σχ. 4.3 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται, για χαρακτηριστικές μπαταρίες, η μεταβολή της τάσης συναρτήσει των ωρών λειτουργίας.

Όπως παρατηρούμε από τις αντίστοιχες καμπύλες, οι μπαταρίες λιθίου χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μεγάλο χρόνο λειτουργίας συγκρινόμενες με οποιαδήποτε άλλη μπαταρία



Σχήμα 4.3: Μεταβολή της τάσης λειτουργίας συναρτήσει του χρόνου

Επίσης στο Σχ. 4.4 παρουσιάζονται οι καμπύλες που περιγράφουν την αποφόρτιση διαφόρων πρωτογενών μπαταριών διατάσεων AA, συναρτήσει του αποδιδόμενου φορτίου, όπως αυτό καθορίζεται σε Ah. Οι συνθήκες είναι καθορισμένες και περιλαμβάνουν ρεύμα αποφόρτισης 20 mA και αντίσταση 250 Ω .



Σχήμα. 4.4: Καμπύλες αποφόρτισης πρωτογενών μπαταριών

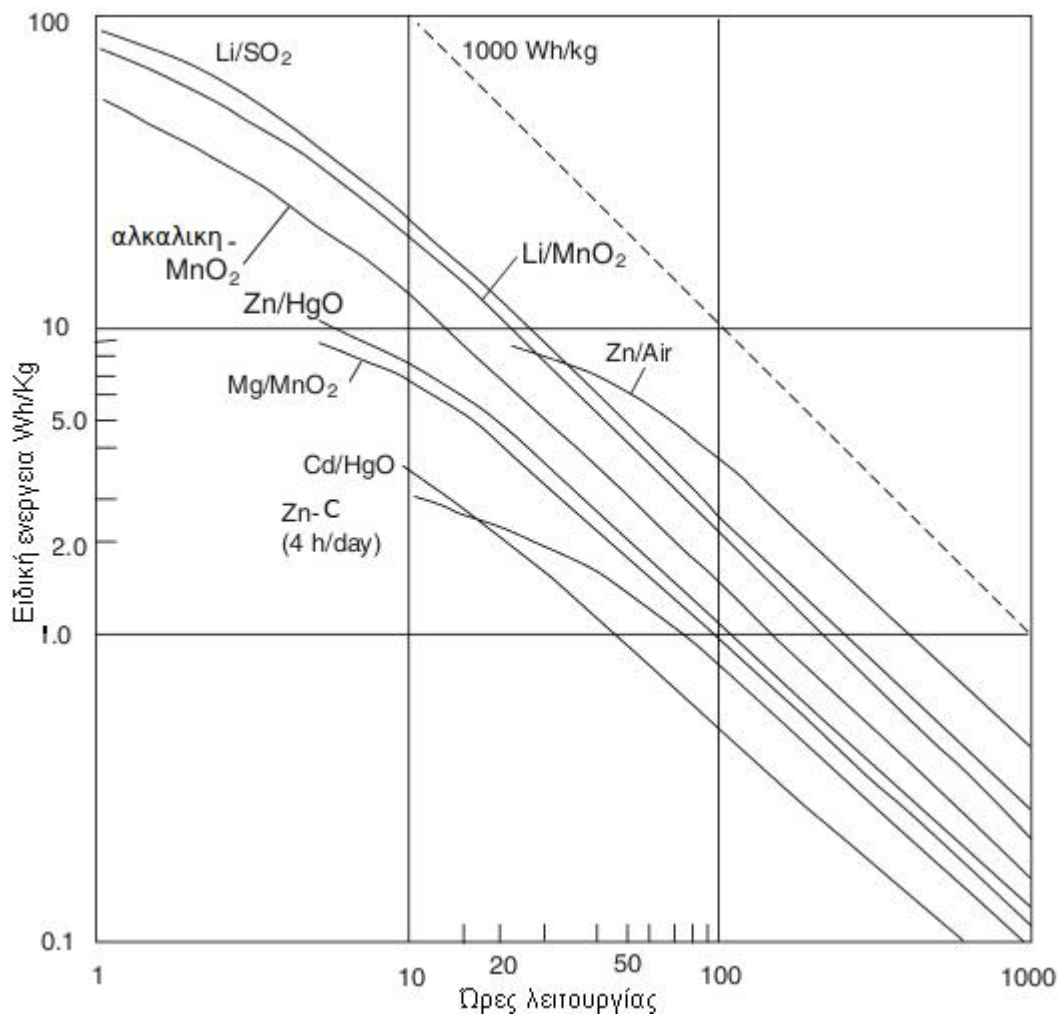
4.4 ΕΙΔΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Όπως είναι ήδη γνωστό η ειδική ενέργεια και συγκεκριμένα η κατά βάρος ενεργειακή πυκνότητα όπως επίσης μπορούμε να την ορίσουμε, δίδεται από τις σχέσεις:

Ειδική Ενέργεια = ειδική ισχύς x ώρες λειτουργίας

$$\text{Wh / Kg} = \text{W/Kg} \times \text{h} = (\text{A} \times \text{V} \times \text{h}) / \text{Kg}$$

Στο Σχ. 4.5 το οποίο ακολουθεί, παρουσιάζεται μια συγκριτική μελέτη της ειδικής ενέργειας διαφόρων πρωτογενών μπαταριών κατά την αποφόρτισή τους σε 20 °C. Στο σχήμα αυτό καταγράφεται η μεταβολή στην ειδική ενέργεια συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας μιας μπαταρίας.



Σχήμα 4.5: Μεταβολή της ειδικής ενέργειας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας.

Από το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι οι μπαταρίες ψευδαργύρου / άνθρακα έχουν τη μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα μεταξύ των πρωτογενών μπαταριών, με εξαίρεση τις μπαταρίες καδμίου / οξειδίου του υδραργύρου οι οποίες σε χαμηλές τιμές του ρεύματος αποφόρτισης και εξαιτίας της χαμηλής τάσης από την οποία χαρακτηρίζονται, έχουν μικρότερη ειδική ενέργεια.

Οι μπαταρίες λιθίου χαρακτηρίζονται από την υψηλότερη ειδική ενέργεια, αφού η τάση η οποία διακρίνει συνήθως το ηλεκτροχημικό στοιχείο που περιλαμβάνει στην άνοδο το μέταλλο του λιθίου είναι επίσης πολύ υψηλή. Πολλές από τις μπαταρίες αυτού του είδους (όπως για παράδειγμα οι μπαταρίες λιθίου-διοξειδίου του θείου) διακρίνονται από την ικανότητά τους να παρέχουν πλήρως αυτή την υψηλή χωρητικότητα ακόμη και σε πολύ μεγάλους ρυθμούς αποφόρτισης.

Εκτός όμως από την κατά βάρος ενεργειακή πυκνότητα υπάρχει και η κατ' όγκο ενεργειακή πυκνότητα, η οποία σε περιπτώσεις όπου ο όγκος είναι σημαντικότερος από τη μάζα (όπως για παράδειγμα στις κομβιόσχημες ή στις μικρές μπαταρίες), διαδραματίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο.

Όπως φαίνεται από το παράδειγμα του Πίν. 4.3 ο οποίος ακολουθεί, οι λιγότερο αποτελεσματικές μπαταρίες όπως αυτή του ψευδαργύρου / οξειδίου του υδραργύρου μπορεί να παρουσιάζουν βελτιωμένη εικόνα σε σχέση με αυτή του Σχ. 4.3 και η κατά όγκο ενεργειακή τους πυκνότητα να είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα.

Πίνακας 4.3: Σύγκριση κομβιόσχημων πρωτογενών μπαταριών.

ΗΛΕΚΤΡΟ-ΧΗΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	Τάση, V		Χωρητικότητα		Βάρος g	Ενεργειακή Πυκνότητα	
	Ονομαστική	Λειτουργική	mAh	mWh		mWh/g	Wh/L
Αλκ.Zn/MnO ₂	1,5	1,25	145	180	2,3	80	360
Zn / HgO	1,35	1,3	180	260	2,6	100	470
Zn / Ag ₂ O	1,5	1,5	190	295	2,2	135	575
Zn / αέρα	1,25	1,25	600	750	1,8	415	1450
Li / FeS ₂	1,5	1,4	160	220	1,7	130	400
Li / CuO	1,5	1,4	225	315	1,7	135	570
Li / MnO ₂	3,0	2,85	160	450	3,3	155	395
Li / Ag ₂ CrO ₄	3,0	3,0-2,7	130	375	1,7	215	670

Στον προηγούμενο πίνακα παρουσιάζεται η επίδοση διάφορων ηλεκτροχημικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται σε κομβιόσχημες πρωτογενείς μπαταρίες. Στο παράδειγμα χρησιμοποιούνται μπαταρίες οι οποίες έχουν διάμετρο 11,6 mm, ύψος 5,4mm και συνολικό όγκο 0,55 cm³. Η αποφόρτιση γίνεται σε 20 °C με ρυθμό C/500.

Μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα των επιδόσεων πρωτογενών μπαταριών διάφορων διαστάσεων, παρουσιάζεται στο Πιν. 4.4 της επόμενης σελίδας. Στον πίνακα αυτό τα στοιχεία για τις μπαταρίες Li/ MnO₂ αφορούν μπαταρίες μεγέθους 2N και 2/3 A αντίστοιχα.

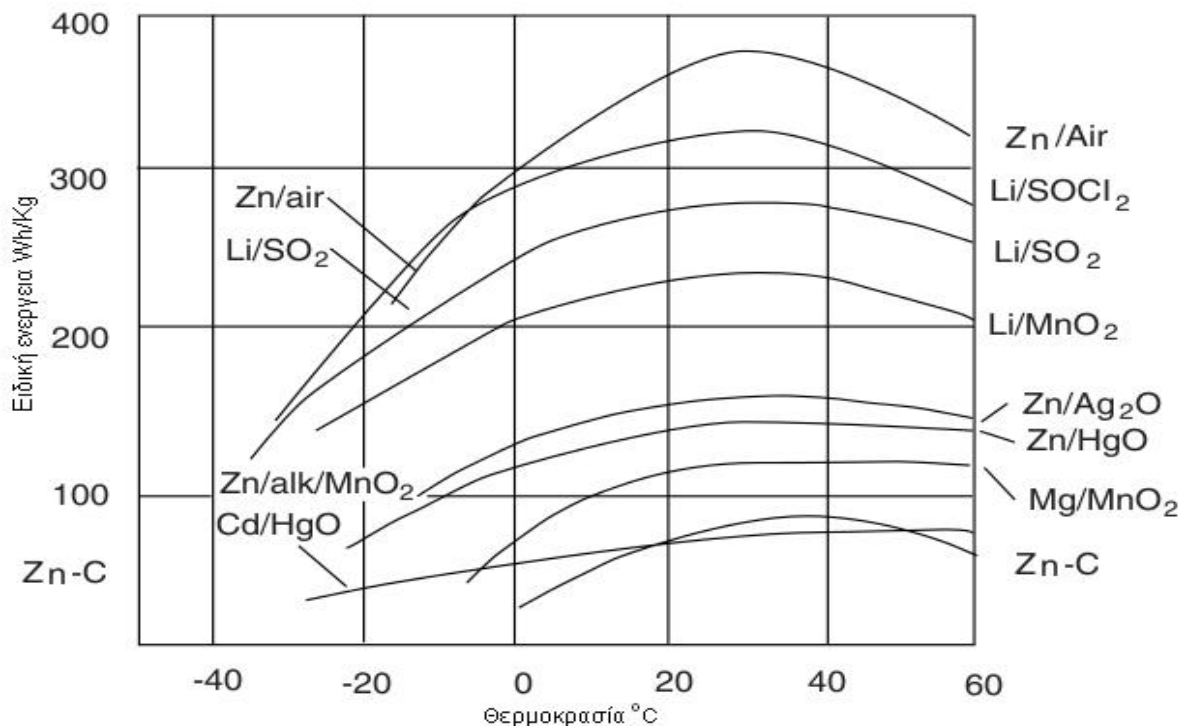
Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά μπαταριών οι οποίες χρησιμοποιούνται σε φορητές συσκευές

Λειτουργική Τάση, V	Zn / C	Zn / C (ZnCl ₂)	Zn/MnO ₂	Zn / HgO	Mg/MnO ₂	Li / SO ₂	Li / SOCl ₂	Li / MnO ₂	Li / FeS ₂
	1,2	1,2	1,2	1,25	1,75	2,8,2	3,3	2,8	1,5
Στοιχεία D- μεγέθους (54 cm ³)									
Ah	4,5	7,0	15	14	7	8	10,2		
Wh	5,4	8,4	1,8	17,5	12,2	22,4	34		
Βάρος g	85	93	138	165	105	85	100		
Wh /Kg	65	90	130	105	115	260	340		
Wh / L	100	160	320	325	225	415	675		
Στοιχεία N- μεγέθους (3 cm ³)									
Ah	0,4		0,8	0,8	0,5			1,0	
Wh	0,48		0,95	1	0,87			2,8	
Βάρος g	6,3		9,5	12	5,0			13	
Wh /Kg	75		100	85	170			215	
Wh / L	145		320	330	290			410	
Στοιχεία AA- μεγέθους (7,7 cm ³)									
Ah	0,8	1,05	2,85	2,5		1,0	1,6	1,4	2,6
Wh	0,96	1,25	3,45	3,1		2,8	5,2	3,9	4,35
Βάρος g	14,7	15	23,6	30		14	19	17	14,5
Wh /Kg	65	84	145	103		200	275	235	300
Wh / L	125	162	400	400		360	670	525	500

4.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

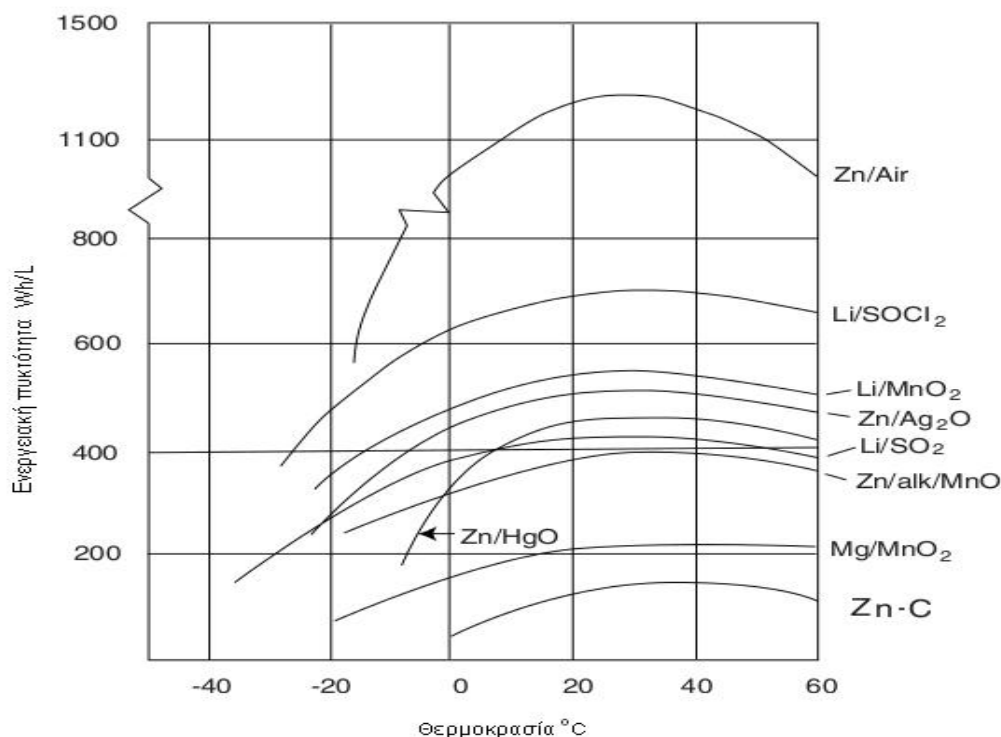
Η επίδοση των διαφόρων πρωτογενών μπαταριών συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο Σχ. 4.6 το οποίο ακολουθεί. Στο σχήμα αυτό καταγράφεται η μεταβολή της ειδικής ενέργειας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχ. 4.7 το οποίο παρουσιάζεται αμέσως μετά παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην ενεργειακή πυκνότητα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο σχεδιασμός των παρακάτω γραφημάτων έχει γίνει με βάση γενικά δεδομένα τα οποία αφορούν ιδανικές συνθήκες αποφόρτισης. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να αποκλίνουν, ανά περίπτωση, από την πραγματική επίδοση των μπαταριών, εξαιτίας μεταβολών που κάθε φορά μπορούν να ισχύουν. Τέτοιες είναι για παράδειγμα αλλαγές στο σχεδιασμό των μπαταριών, τις συνθήκες αποφόρτισης, το σημείο τελικής τάσης αλλά και άλλες ανάλογες.



Σχήμα 4.6: Μεταβολή της ειδικής ενέργειας πρωτογενών μπαταριών συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από το Σχ. 4.6 παρατηρούμε ότι οι μπαταρίες λιθίου οι οποίες χρησιμοποιούν διαλυτά συστήματα ως κάθοδο (π.χ. Li/SOCl_2 , Li/SO_2) παρουσιάζουν εξαιρετική επίδοση, η οποία μεταξύ όλων των μπαταριών γίνεται η καλύτερη όταν η θερμοκρασία κατέλθει χαμηλότερα των -5°C . Ακόμη και το σύστημα του λιθίου το οποίο χρησιμοποιεί άνοδο στερεής μορφής (π.χ. Li/MnO_2) παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη ειδική ενέργεια συγκρινόμενο με τα συμβατικά ηλεκτροχημικά στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούν ψευδάργυρο.

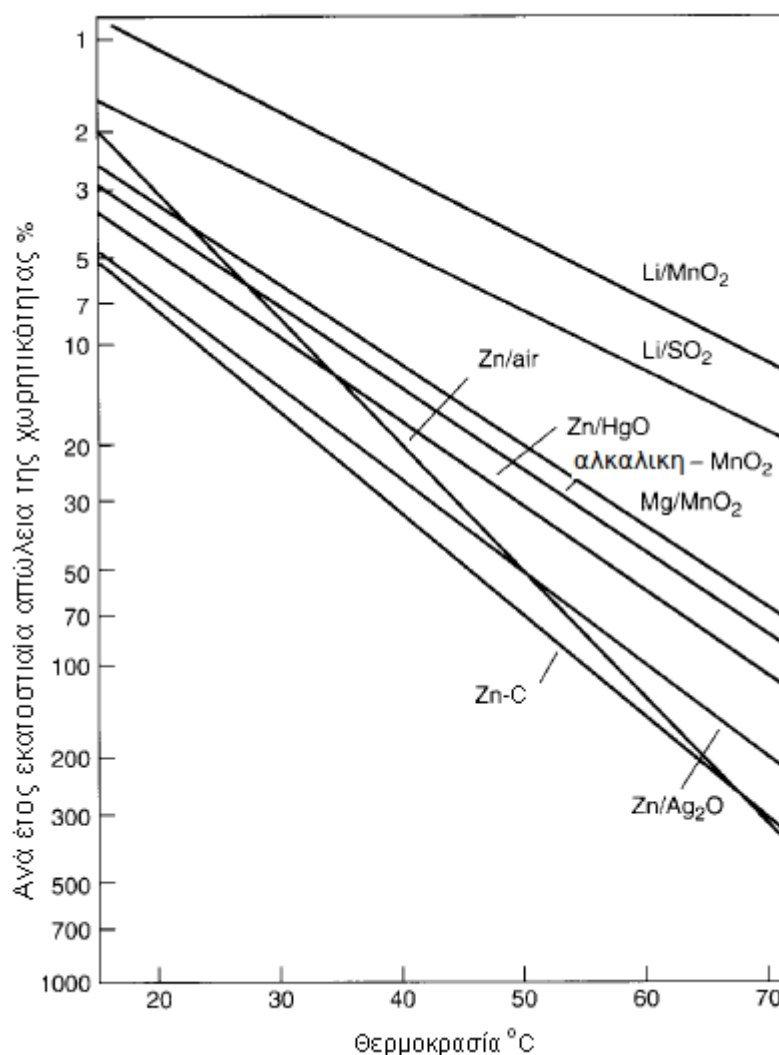


Σχήμα 4.7: Μεταβολή της ενεργειακής πυκνότητας πρωτογενών μπαταριών συναρτήσει της θερμοκρασίας

Σε αυτόν τον άξονα κινούνται και τα αποτελέσματα του Σχ. 4.7, μόνο που όπως έχουμε επισημάνει και στο κεφάλαιο 4.4 και εδώ η παράμετρος όγκος σε σχέση με την παράμετρο βάρος, διαφοροποιεί κάπως την εικόνα χωρίς να αλλάζει σημαντικά η ουσία των αποτελεσμάτων. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν και σε αυτήν την περίπτωση τα σημαντικά πλεονεκτήματα των μπαταριών λιθίου, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

4.6 ΧΡΟΝΟΣ ΑΥΤΟΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Στο Σχ. 4.8 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται ο χρόνος αυτοαποφόρτισης των κυριότερων πρωτογενών μπαταριών, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι θερμοκρασίες κυμαίνονται μεταξύ 20 και 70 °C, και ο χρόνος αυτοαποφόρτισης μετρείται με βάση την ανά έτος εκατοστιαία απώλεια της χωρητικότητας. Το συγκεκριμένο σχήμα είναι παρόμοιο με το Σχ. 3.4 το οποίο παρουσιάζεται στην παράγραφο 3.3, μόνο που εδώ αναφερόμαστε σε πρωτογενείς μπαταρίες.



Σχήμα 4.8: Ετήσια απώλεια της χωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας

Αναπαριστώντας τον λογάριθμο της χωρητικότητας συναρτήσει του λογαρίθμου του αντιστρόφου της θερμοκρασίας μετρημένης σε βαθμούς Kelvin ($\log c$ vs. $\log 1/T$) οδηγούμαστε σε μια ευθεία γραμμή. Τα πειραματικά αποτελέσματα που

παρουσιάζονται, εμπειρικλείουν εντούτοις και κάποια στοιχεία τα οποία δύναται να μην είναι όπως ακριβώς ισχύουν στη πραγματικότητα. Έτσι ενώ θεωρούμε ότι κατά την παραμονή μιας μπαταρίας ο ρυθμός της απωλείας της χωρητικότητας είναι σταθερός, αυτό μπορεί να μην ισχύει για όλα τα συστήματα. Για παράδειγμα ο ρυθμός της απώλειας της χωρητικότητας για ορισμένες μπαταρίες λιθίου διακόπτεται όταν ο χρόνος παραμονής επιμηκυνθεί σημαντικά. Επίσης τα αποτελέσματα αυτά είναι προϊόν γενικής μελέτης των κατασκευαστικών εταιρειών και όπως είπαμε και σε προηγούμενη ενότητα μπορούν να επηρεαστούν από τη μεταβολή διαφόρων παραμέτρων.

Σέ γενικές γραμμές ισχύουν όσα περίπου αναφέρθησαν και στη παράγραφο 2.5.1. Έτσι όσο η θερμοκρασία κατά την οποία αποθηκεύουμε μια μπαταρία ελαττώνεται, τόσο αυξάνει και ο χρόνος αυτοαποφόρτισης με παράλληλη επιμήκυνση του χρόνου ζωής μιας μπαταρίας. Εντούτοις πολλές φορές η αποθήκευση μπαταριών ακόμη και σε όχι και τόσο χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ 0 °C), μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο σύστημα μιας μπαταρίας. Προς την κατεύθυνση αυτή, με τη βελτίωση του χρόνου αποφόρτισης από τους ίδιους τους κατασκευαστές, η παραμονή σε ψυχρό χώρο έχει πάψει να αποτελεί μέσο για την αύξηση του χρόνου ζωής μιας μπαταρίας.

4.7 ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενες παραγράφους οι συνθήκες κάτω από τις οποίες αποφορτίζεται μια μπαταρία, οι περιβαλλοντικοί παράγοντες, ο χρόνος αυτοαποφόρτισης, το εύρος των θερμοκρασιών στις οποίες μια μπαταρία λειτουργεί αποτελούν βασικούς παράγοντες λειτουργίας μιας μπαταρίας και κατ' επέκταση επηρεάζουν και το κόστος κατασκευής της.

Στον Πίν. 4.5 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζεται το κόστος μιας μπαταρίας ανά ώρα λειτουργίας, σύμφωνα με όσα προκύπτουν από εφαρμογές οι οποίες θεωρούνται σχετικά αντιπροσωπευτικές. Οι μπαταρίες οι οποίες παρουσιάζονται είναι μπαταρίες ψευδαργύρου και συγκεκριμένα ψευδαργύρου–άνθρακα, ψευδαργύρου–άνθρακα με χρησιμοποίηση χλωριούχου ψευδαργύρου ως ηλεκτρολύτη και αλκαλική ψευδαργύρου –διοξειδίου του μαγγανίου.

Πίνακας 4.5 : Σύγκριση των επιδόσεων πρωτογενών μπαταριών

Εφαρμογή	Επίδοση			Κόστος ανά ώρα λειτουργίας (\$)		
	Zn / C	Zn / C (ZnCl ₂)	Zn/MnO ₂ (αλκαλ.)	Zn / C	Zn / C (ZnCl ₂)	Zn/MnO ₂ (αλκαλ.)
3,9 Ω Παιχνίδι (1 h/d σε 0,8 Volt)	0,5 h	1,2 h	5 h	0,60	0,33	0,15
43 Ω Ραδιόφωνο (4 h/d σε 0,9 Volt)	14 h	27 h	60 h	0,021	0,015	0,013
10 Ω Κασετόφωνο (1 h/d σε 0,9 Volt)	2,5 h	4,7 h	13,5 h	0,12	0,085	0,056
1000 mA Αισθητήρας για flash κάμερας (10 s/min, 8 h/d 0,9 Volt)	-	-	210 παλμοί	-	-	0,036
24 Ω τηλεχειριστήριο (15 s/min, 8 h/d 1,0 Volt)		11 h	33 h		0,036	0,023
250 mA Ηλεκτρονικό παιχνίδι (1 h/d σε 0,9 Volt)		1 h	6 h		0,40	0,13
Κόστος στοιχείου (\$)	0,3	0,4	0,75			

Από τα αποτελέσματα του πίνακα αυτού, προκύπτει ότι στη συντριπτική πλειοψηφία των εφαρμογών οι οποίες παρουσιάζονται, η αλκαλική μπαταρία ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου αποτελεί την καλύτερη και οικονομικότερη επιλογή. Κάτι τέτοιο είναι ιδιαίτερα προφανές στις περιπτώσεις όπου η αποφόρτιση γίνεται κάτω από υψηλούς ρυθμούς, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στη περίπτωση που έχουμε ένα παιχνίδι.

4.8 ΦΟΡΤΙΣΗ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Η φόρτιση των πρωτογενών μπαταριών είναι μια διαδικασία η οποία θα πρέπει να αποφεύγεται, αφού τα στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούμε δεν είναι σχεδιασμένα για τη χρήση αυτή. Στις περισσότερες των περιπτώσεων όχι μόνο δεν αποφέρει κανένα αποτέλεσμα, αλλά μπορεί να καταστεί εξαιρετικά επικίνδυνη. Αυτό

γιατί οι πρωτογενείς μπαταρίες είναι σφραγισμένες, χωρίς να υπάρχει πρόβλεψη για την ύπαρξη πρόσθετου μηχανισμού, ο οποίος να επιτρέπει την απελευθέρωση των αερίων τα οποία παράγονται κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Αυτά τα αέρια μπορούν να προκαλέσουν ρήξη στο κέλυφος, ακόμα και έκρηξη η οποία μπορεί να οδηγήσει στον τραυματισμό του χρήστη.

Εντούτοις υπάρχουν περιπτώσεις όπου κάτω από προσεκτικά ελεγχόμενες συνθήκες, κάποιοι από τους τύπους των πρωτογενών μπαταριών μπορούν να επαναφορτισθούν για μερικούς ακόμα κύκλους. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως, ότι στην περίπτωση αυτή η χωρητικότητα της μπαταρίας δεν θα είναι όσο η αρχικώς οριζόμενη, ενώ και ο χρόνος ο οποίος μπορεί να παραμείνουν φορτισμένες θα είναι επίσης πολύ μικρότερος. Έχει βέβαια αναφερθεί και σε προηγούμενες ενότητες ότι αρκετά από τα ηλεκτροχημικά συστήματα των πρωτογενών μπαταριών, λειτουργούν και στις περιπτώσεις των δευτερογενών, με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτό της αλκαλικής μπαταρία ψευδαργύρου -διοξειδίου του μαγγανίου.

4.9. ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Οι μπαταρίες ψευδαργύρου / άνθρακα (Zn/C) έχουν εμφανισθεί εδώ και περισσότερο από 100 χρόνια και παραμένουν ακόμη και σήμερα ανάμεσα στα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ηλεκτροχημικά συστήματα. Σε γενικές γραμμές χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος, υψηλή διαθεσιμότητα, σχετικά καλή επίδοση ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε ένα πλήθος εφαρμογών. Οι μπαταρίες του τύπου αυτού διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, στις κλασσικές οι οποίες βασίζονται στις αρχές της πρόδρομης διάταξης του Leclanche και σε αυτές οι οποίες χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη χλωριούχο ψευδάργυρο ($ZnCl_2$).

Το έτος 2002 οι παγκόσμιες πωλήσεις των μπαταριών Zn/C έφτασαν τα $7,2 \times 10^9$ \$, ποσό το οποίο αντιστοιχεί σε μερίδιο της τάξης του 34% της παγκόσμιας αγοράς μπαταριών. Μέχρι το έτος 2007 οι πωλήσεις αυξάνονταν με ετήσιο ρυθμό ο οποίος έφτανε μέχρι και το 5%. Από το συγκεκριμένο χρονικό σημείο οι πωλήσεις εμφανίζουν σταδιακή κάμψη, η οποία κυμαίνεται από 2-5 % ανά έτος. Αυτή η κάμψη θα συνεχισθεί και τα επόμενα χρόνια και είναι αποτέλεσμα της ανάπτυξης νέων σύγχρονων πρωτογενών μπαταριών, αλλά και της εξέλιξης των δευτερογενών.

Εντούτοις το χαμηλό κόστος το οποίο διακρίνει τις μπαταρίες αυτές, τις καθιστά εξαιρετικά δημοφιλείς στις χώρες του τρίτου κόσμου και ιδιαίτερα στην Ασία.

Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 1.1 η ανάπτυξη των μπαταριών Zn/C έγινε από το Γάλλο μηχανικό των τηλεγραφικών υπηρεσιών Georges-Lionel Leclanche. Ο Leclanche το 1866 παρουσίασε ένα πιο ευέλικτο και αποτελεσματικό σύστημα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας σε σχέση με τα ήδη υπάρχοντα. Η μεγαλύτερη ίσως καινοτομία του συστήματος ήταν ότι σαν ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούσε υδατικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) αντί για διαλύματα ισχυρών διαβρωτικών οξέων τα οποία μέχρι εκείνη τη στιγμή χρησιμοποιούνταν σαν ηλεκτρολύτες. Αποτέλεσμα της ανωτέρω προσέγγισης ήταν ο σημαντικός περιορισμός των βλαβών οι οποίες οφείλονται σε διάβρωση της συσκευής και κατά συνέπεια ο υψηλότερος χρόνος εντός του οποίου, το στοιχείο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ή να αποθηκευθεί.

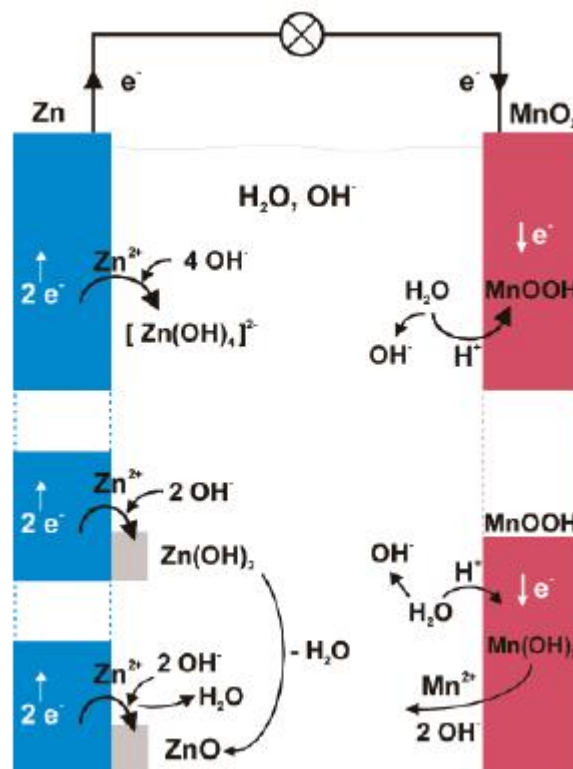
Το ηλεκτροχημικό σύστημα το οποίο παρουσιάστηκε αποτελείται από μια ράβδο ψευδαργύρου η οποία αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο, υδατικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου ως ηλεκτρολύτη και ένα μείγμα διοξειδίου του μαγγανίου-άνθρακα (MnO_2/C) σε αναλογία 1:1. Το μείγμα αυτό περιβάλλει μια ράβδο από άνθρακα αποτελώντας το θετικό ηλεκτρόδιο. Το θετικό ηλεκτρόδιο τοποθετείται σε πορώδες δοχείο, το οποίο με τη σειρά του τοποθετείται σε ένα γυάλινο δοχείο και περιβάλλεται από τον ηλεκτρολύτη και τον ψευδάργυρο.

Ακολούθησαν διαδοχικές βελτιώσεις της παραπάνω διάταξης με πρώτη αυτή η οποία έγινε από τον ίδιο τον Leclanche ο οποίος αντικατέστησε το πορώδες δοχείο με ρητίνη η οποία συγκρατούσε το μείγμα MnO_2/C . Το 1888 ο Δρ Carl Gassner παρουσίασε το πρώτο στην πραγματικότητα ξηρό στοιχείο το οποίο προσομοίαζε με αυτό του Leclanche, μόνο που σαν κάθοδο χρησιμοποιούσε μείγμα υδροξειδίου του σιδήρου και διοξειδίου του μαγγανίου. Στην προσπάθειά του να μπορεί το στοιχείο να έχει μεγαλύτερη αντοχή και να ελαττωθούν τυχόν διαρροές, το γυάλινο δοχείο αντικαταστάθηκε από μορφοποιημένα φύλλα ψευδαργύρου και ο ηλεκτρολύτης (χλωριούχο αμμώνιο) ακινητοποιήθηκε κατά κάποιον τρόπο ως πάστα χρησιμοποιώντας ένα είδος γύψου (plaster of Paris). Σε μεταγενέστερο χρόνο το κυλινδρικής μορφής υλικό της καθόδου (bobbin) περιτυλίχθηκε με ύφασμα και κορέσθηκε με τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος ήταν χλωριούχο αμμώνιο και χλωριούχος ψευδάργυρος. Η παραπάνω διάταξη παρουσιάστηκε στη διεθνή έκθεση του Παρισιού το 1900 και για περισσότερο από 90 χρόνια, μέσω συνεχών βελτιώσεων, αποτέλεσε την πιο προσιτή επιλογή σε δεκάδες εφαρμογές (Brodd et al 1978).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα βασικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροχημικού συστήματος Zn/C είναι η άνοδος από ψευδάργυρο, η κάθοδος από διοξείδιο του μαγγανίου και ο ηλεκτρολύτης ο οποίος είναι υδατικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου ή/και χλωριούχου ψευδαργύρου. Ο άνθρακας ο οποίος αναμιγνύεται με το διοξείδιο του μαγγανίου χρησιμοποιείται για να αυξήσει την αγωγιμότητα και να διατηρήσει την υγρασία στο σύστημα. Καθώς το στοιχείο αποφορτίζεται ο ψευδάργυρος οξειδώνεται και το διοξείδιο του μαγγανίου ανάγεται. Η απλοποιημένη μορφή της αντίδρασης η οποία συνολικά επιτελείται είναι:



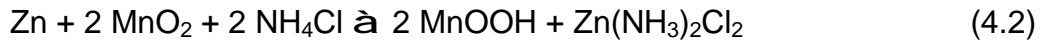
Στην πραγματικότητα οι αντιδράσεις οι οποίες επιτελούνται είναι πολύ πιο σύνθετες και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της εφαρμογής στην οποία χρησιμοποιείται η μπαταρία, από τη σύσταση του ηλεκτρολύτη, ακόμη και από τη θερμοκρασία κάτω από την οποία λειτουργεί μια μπαταρία (Σχ.4.9).



Σχήμα 4.9: Αντιδράσεις στην επιφάνεια του Zn και του MnO₂

Μάλιστα μέχρι και τώρα πολλές από τις λεπτομέρειες που αφορούν τις αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στα δύο ηλεκτρόδια, δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένες (Kozawa και Powers 1972)

Ενδεικτικά για τα στοιχεία με NH_4Cl ως ηλεκτρολύτη και σε συνθήκες χαμηλής αποφόρτισης ισχύει :

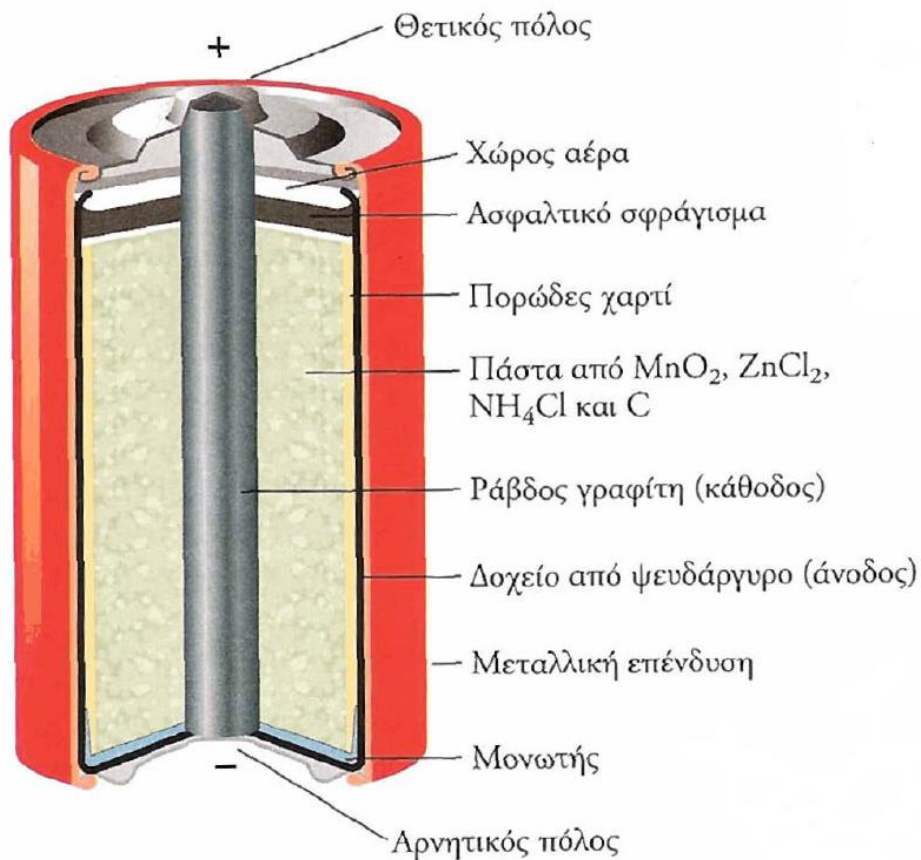


Αντίστοιχα σε περιπτώσεις όπου έχουμε ZnCl_2 ως βασικό ηλεκτρολύτη θα έχουμε :



Οι μπαταρίες Zn/C κατασκευάζονται σε διάφορα μεγέθη και σχήματα, αλλά οι κυριότερες μορφές με τις οποίες απαντώνται είναι κυλινδρικές ή επίπεδες.

Στο Σχ.4.10 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζονται η κυλινδρική μορφή και τα επιμέρους στοιχεία μιας μπαταρίας αυτού του τύπου.



Σχήμα 4.10 : Κυλινδρική μπαταρία Zn/C .

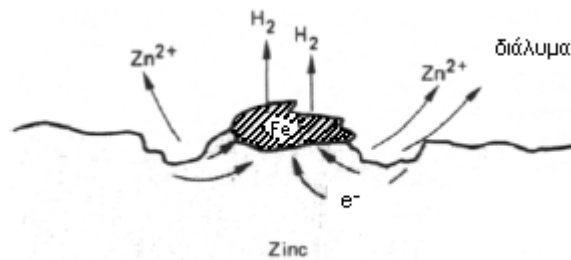
Στην κυλινδρική μπαταρία Leclache ο ψευδάργυρος δεν αποτελεί μόνο την άνοδο του συστήματος, αλλά και το περίβλημα του στοιχείου. Το διοξείδιο του μαγγανίου αφού αναμιχθεί με τον άνθρακα και τον ηλεκτρολύτη συμπιέζεται σε κυλινδρικό σχήμα, σχηματίζοντας την μπομπίνα (bobine) όπως λέγεται το τμήμα της καθόδου. Σε αυτό, το μείγμα εισέρχεται η ράβδος από άνθρακα η οποία λειτουργεί ως συλλέκτης του ρεύματος για το θετικό ηλεκτρόδιο. Ταυτόχρονα επειδή είναι αρκετά πορώδης επιτρέπει στα εκλυόμενα αέρια να διαφύγουν, χωρίς να προκληθεί θραύση του συστήματος. Το διαχωριστικό μέσο το οποίο διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια και παρέχει το μέσο για τη μεταφορά ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη, μπορεί να είναι ειδική πάστα η οποία έχει διαβρεχτεί με τον ηλεκτρολύτη ή ειδικό χαρτί στο οποίο έχει απορροφηθεί άμυλο ή πολυμερές υλικό. Τέλος τα ηλεκτρολυτικά κελιά επενδύονται περιμετρικά με πλαστικό και χάρτινο προστατευτικό υλικό με σκοπό την ελαχιστοποίηση ανεπιθύμητων διαρροών από πλευράς του ηλεκτρολύτη.

Η κατασκευή μιας κυλινδρικής μπαταρίας με $ZnCl_2$ ως ηλεκτρολύτη, διαφέρει από αυτή του Leclanche στο γεγονός της ύπαρξης ειδικών βαλβίδων αποσυμπίεσης. Στην περίπτωση αυτή η ράβδος από άνθρακα σφραγίζεται με κερί, έτσι ώστε να παρεμποδιστεί κάθε λειτουργία η οποία αφορά διαδικασίες εξάτμισης. Εν αντιθέσει με ότι μπορεί να συμβαίνει στις κλασσικές μπαταρίες Leclanche όπου αυτές οι διαδικασίες είναι απαραίτητες ή άνευ σημαντικών επιπτώσεων, εδώ με τον τρόπο αυτό αποτρέπεται η πλήρη αφυδάτωση του στοιχείου, ενώ απομακρύνεται με ασφαλή τρόπο η τυχόν παραγωγή υδρογόνου που μπορεί να προέρχεται από διάβρωση του ψευδαργύρου. Επιπλέον παρεμποδίζεται τυχόν εισροή οξυγόνου σε αυτό.

Στην συνέχεια θα εξετάσουμε λίγο εκτενέστερα τα στοιχεία και τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μπαταριών αυτών.

Έτσι ο ψευδάργυρος ο οποίος χρησιμοποιείται, περιέχει μικρές προσμίξεις από κάδμιο (Cd) και μόλυβδο (Pb). Τα συνήθη ποσοστά των παραπάνω μετάλλων είναι 0,3% σε κάδμιο και 0,6% σε μόλυβδο. Με την εφαρμογή σύγχρονων τεχνικών καθαρισμού, το ποσοστό του καδμίου ελαττώνεται σε 0,03-0,06% και του μολύβδου από 0,2-0,4%. Παρά το γεγονός ότι στις μπαταρίες Zn/C για τα βέλτιστα αποτελέσματα ο ψευδάργυρος ο οποίος χρησιμοποιείται θα πρέπει είναι να είναι καθαρότητας τουλάχιστον 99,99% η ύπαρξη αυτών των μικρών ποσοτήτων καδμίου και μολύβδου βοηθάει ώστε οι μπαταρίες να είναι ανθεκτικότερες σε διάβρωση και ο ψευδάργυρος ο οποίος χρησιμοποιείται να έχει αυξημένη αντοχή. Στον αντίποδα

μεταλλικές προσμίξεις όπως αυτές του χαλκού(Cu), του νικελίου (Ni), του σιδήρου (Fe) και του κοβαλτίου (Co) μπορούν να προκαλέσουν αύξηση των πιθανοτήτων διάβρωσης. Στο Σχ. 4.11 το οποίο ακολουθεί, παρουσιάζεται η αύξηση της ταχύτητας της διάβρωσης του ψευδαργύρου από την ύπαρξη προσμίξεων σιδήρου και η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό του γαλβανικού στοιχείου $Zn/Zn^{+2} // Fe^{+2}/Fe$.



Σχήμα 4.11: Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης Zn παρουσία προσμίξεων Fe.

Για το λόγο αυτό η χρησιμοποίησή τους θα πρέπει να αποφεύγεται, ειδικά όταν ο χρησιμοποιούμενος ψευδάργυρος δεν περιέχει ποσότητες υδραργύρου. Στην περίπτωση του ψευδαργύρου η προσθήκη σιδήρου αυξάνει την σκληρότητα του σημαντικά, δυσκολεύοντας τις διαδικασίες μορφοποίησής του. Αντιθέτως προσμίξεις αρσενικού (As), κασσιτέρου (Sn), ή αντιμονίου (Sb) καθιστούν τον ψευδάργυρο πιο εύθρυπτο (Huber 1974).

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου (ή αλλιώς το θετικό ηλεκτρόδιο), περιλαμβάνει μια σειρά χημικών στοιχείων και ενώσεων με σύνθετη, όπως έχουμε αναφέρει, συμπεριφορά.

Σχετικά με το διοξείδιο του μαγγανίου, ανάλογα με την προέλευσή του διακρίνεται σε φυσικής προέλευσης (NMD) με περιεκτικότητα 70-85% σε διοξείδιο του μαγγανίου, ενεργοποιημένο διοξείδιο του μαγγανίου (AMD), χημικώς συντεθειμένο διοξείδιο του μαγγανίου (CMD) καθαρότητας 90-95% και τέλος ηλεκτρολυτικής χρήσης διοξείδιο του μαγγανίου (EMD). Η διαφορά ανάμεσα στις παραπάνω κατηγορίες, εκτός από το βαθμό καθαρότητας, έγκειται και στην κρυσταλλική μορφή στην οποία βρίσκεται η ένωση. Προφανώς το διοξείδιο του μαγγανίου που προορίζεται για ηλεκτροχημικές εφαρμογές και έχει την υψηλότερη καθαρότητα, είναι και το ακριβότερο. Εντούτοις η επίδοση του συστήματος είναι πολύ πιο καλή με τη χρήση του παραπάνω υλικού και αποτελεί την κύρια επιλογή για μπαταρίες σε βιομηχανικές εφαρμογές. Χαρακτηριστικές μάλιστα αναφορές δείχνουν

την ελάττωση του φαινομένου της πόλωσης, με τη χρησιμοποίηση του συγκεκριμένου τύπου διοξειδίου του μαγγανίου, σε σχέση με διοξείδιο του μαγγανίου φυσικής προέλευσης ή προερχόμενο από χημική σύνθεση (Mantell C.L 1983).

Ο ηλεκτρολύτης για τις μπαταρίες των κλασικών στοιχείων Leclanche αποτελείται από χλωριούχο αμμώνιο μαζί με μικρή ποσότητα χλωριούχου ψευδαργύρου. Η τυπική σύσταση του ηλεκτρολύτη σε μια τέτοια μπαταρία είναι NH_4Cl 26%, ZnCl_2 8,8%, H_2O 65,2% και αναστολείς της οξειδωσης του ψευδαργύρου 0,25-1,0%. Στις μπαταρίες χλωριούχου ψευδαργύρου, ουσιαστικά έχουμε σχεδόν αποκλειστικά χλωριούχο ψευδάργυρο σε ποσοστό το οποίο κυμαίνεται από 15-40%, νερό 60-85%, ενώ το ποσοστό αναστολέων της οξειδωσης του ψευδαργύρου είναι από 0,02-1,0 % (Kozawa και Powers 1972).

Η προσθήκη του άνθρακα γίνεται όπως είπαμε για να αυξηθεί η σχετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του διοξειδίου του μαγγανίου. Ταυτόχρονα προσφέρει σημαντικά στη βελτίωση της συμπεριφοράς του υλικού της καθόδου προσφέροντας ελαστικότητα και ικανοποιητική αντοχή σε αυξημένες πιέσεις. Η αρχική επιλογή του γραφίτη έδωσε τη θέση της στο μέλαν του ακετυλενίου (acetylene black), το οποίο προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα στις περιπτώσεις όπου έχουμε διακοπτόμενη λειτουργία. Από την πλευρά του ο γραφίτης εξυπηρετεί περισσότερο σε εφαρμογές όπου έχουμε συνεχή λειτουργία (Vinal 1950). Από άνθρακα επίσης είναι κατασκευασμένη και η ράβδος η οποία εισέρχεται στην μπομπίνα. Είναι κατασκευασμένη από συμπιεσμένο άνθρακα και συνδετική ύλη και έχει μηδενική σχεδόν ηλεκτρική αντίσταση.

Επίσης στο όλο σύστημα υπάρχουν, όπως έχουμε αναφέρει, αναστολείς της διάβρωσης του ψευδαργύρου. Στην κλασική διάταξη το ρόλο αυτόν τον διαδραματίζει ο υδράργυρος, ο οποίος χρησιμοποιείται στην κάθοδο μαζί με τον ψευδάργυρο, σχηματίζοντας αμάλγαμα του ψευδαργύρου.

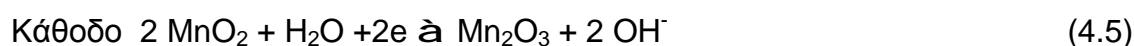
Εκτός όμως από τον ψευδάργυρο, τόσο το μαγνήσιο, όσο και το αργίλιο είναι δύο ακόμη μέταλλα, τα οποία διαθέτουν φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τα οποία τους επιτρέπουν να αποτελούν εναλλακτικές επιλογές για την κατασκευή της καθόδου. Για παράδειγμα το μαγνήσιο έχει ήδη χρησιμοποιηθεί στο ηλεκτροχημικό σύστημα Mg/MnO_2 , το οποίο συγκρινόμενο με το αντίστοιχο ηλεκτροχημικό στοιχείο του Zn/C έχει δύο βασικά πλεονεκτήματα (Wood 1974). Το διπλάσιο χρόνο ζωής σε σχέση με ένα αντίστοιχο μεγέθους Zn/C και την ικανότητα να διατηρεί τη χωρητικότητα αυτή κατά το χρονικό διάστημα της αποθήκευσής της, ακόμα και σε περιπτώσεις όπου

έχουμε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η εξαιρετική επίδοση αναφορικά με τη δυνατότητα αποθήκευσης των μπαταριών αυτών, οφείλεται στο σχηματισμό ενός προστατευτικού film το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια της ανόδου, η οποία αποτελείται από μαγνήσιο (Ratnakumar 1988).

Στα βασικά πλεονεκτήματα των μπαταριών αυτών θα πρέπει να προστεθεί και το ανταγωνιστικό κόστος, ενώ στα μειονεκτήματα θα πρέπει να αναφέρουμε το χρόνο καθυστέρησης ο οποίος διακρίνει τη λειτουργία της, την έκλυση υδρογόνου και τη θέρμανση της κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης. Επιπλέον όταν η μπαταρία έχει μερικώς αποφορτισθεί, η δυνατότητα αποθήκευσης της ουσιαστικά εξαφανίζεται. Για το λόγο αυτό άλλωστε, είναι ακατάλληλη για περιπτώσεις μακράς και διακοπτόμενης χρήσης.

Για τη λειτουργία των πρωτογενών μπαταριών που χρησιμοποιούν μαγνήσιο ως άνοδο και MnO_2 ως κάθοδο, χρησιμοποιείται υδατικός ηλεκτρολύτης ο οποίος αποτελείται από υπερχλωρικό μαγνήσιο ($MgClO_4$) μαζί με χρωμικό βάριο ($BaCrO_4$) ή χρωμικό λίθιο (Li_2CrO_4). Οι παραπάνω ενώσεις λειτουργούν ως αναστολείς της διάβρωσης. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να τονισθεί ότι στον ηλεκτρολύτη προστίθεται επίσης υδροξείδιο του μαγνησίου, με το οποίο το pH ρυθμίζεται σε περίπου 8.5. Με τον τρόπο, αυτό ενισχύεται η δυνατότητα αποθήκευσης των μπαταριών αυτών, για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Οι αντιδράσεις οι οποίες επιτελούνται είναι:



Η θεωρητική τάση η οποία αναπτύσσεται κατά τη λειτουργία της μπαταρίας είναι μεγαλύτερη από 2.8 V αλλά η τάση η οποία αποδίδεται στην πραγματικότητα είναι κατά 1.1 Volt μικρότερη δίδοντας μια τάση ανοικτού κυκλώματος από 1.9 V-2.0 V, υψηλότερη από αυτή που χαρακτηρίζει την μπαταρία Zn/C.

Όπως έχουμε αναφέρει και πιο πάνω οι μπαταρίες Mg/ MnO_2 διακρίνονται από υψηλή δυνατότητα αποθήκευσης. Η δυνατότητα αυτή οφείλεται στο film του $Mg(OH)_2$ το οποίο σχηματίζεται στην κάθοδο, αλλά και στους χρησιμοποιούμενους αναστολείς της διάβρωσης. Οι γενικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του $Mg(OH)_2$ αλλά και οι παράγοντες οι οποίοι ευνοούν το σχηματισμό και τη διαλυτοποίησή του, επηρεάζουν ταυτόχρονα και τη γενικότερη συμπεριφορά του στοιχείου.

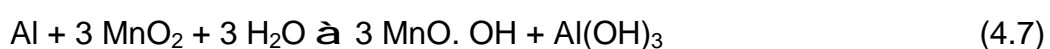
Η καταστροφή του film αυτού κατά την αποφόρτιση, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου. Η ταχύτητα σχηματισμού του παραγόμενου υδρογόνου αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Σχετικά με την καταστροφή του film αυτού έχει προταθεί συγκεκριμένο θεωρητικό μοντέλο (Ratnakumar 1988) βάσει του οποίου μπορούμε να προβλέψουμε τις διαδικασίες οι οποίες επιτελούνται.

Η παραπάνω αντίδραση δεν αποτελεί πρόβλημα μόνο λόγω του υδρογόνου το οποίο παράγεται, αλλά και επειδή καταναλώνεται και νερό το οποίο είναι απαραίτητο για τη λειτουργία της μπαταρίας. Ταυτόχρονα παράγεται θερμότητα και ελαττώνεται η επίδοση της ανόδου.

Κατά αντιστοιχία με τις μπαταρίες Mg/MnO₂ λειτουργούν και οι μπαταρίες αργιλίου-διοξειδίου του μαγγανίου (Al/MnO₂). Με δεδομένο ότι το κανονικό δυναμικό οξειδωσης του αργιλίου είναι μεγαλύτερο κατά 0,9 V αυτού του ψευδαργύρου, θα περίμενε κανείς ότι μία μπαταρία με αργίλιο ως άνοδο θα μπορούσε να αποδώσει πολύ μεγαλύτερη τάση σε σχέση με μια μπαταρία με ψευδάργυρο. Στην πραγματικότητα όμως η τάση η οποία επιτυγχάνεται είναι πολύ μικρότερη από την αναμενόμενη. Στην καλύτερη μάλιστα περίπτωση είναι μόλις 0,1-0,2 V μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν η οποία λαμβάνεται από μια μπαταρία ψευδαργύρου. Για το λόγο αυτό καμιά μπαταρία Al/MnO₂ δεν μπόρεσε να περάσει το πειραματικό στάδιο και να διατεθεί στην αγορά. Η αιτία για τη χαμηλή αυτή παρεχόμενη τάση εντοπίζεται στα προβλήματα τα οποία συνοδεύουν, στην περίπτωση αυτή, το film από οξείδιο του αργιλίου. Έτσι με την καταστροφή του film αυτού, παρατηρείται μια ταχύτατη εκτεταμένη και ανομοιομορφη διάβρωση του αργιλίου, ενώ και η φύση του film είναι τέτοια που επιφέρει υψηλό χρόνο καθυστέρησης προκειμένου να επιτευχθεί η αναμενόμενη τάση.

Στις πειραματικού τύπου μπαταρίες ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από χλωριούχο αργίλιο (AlCl₃) ή χλωριούχο χρώμιο (CrCl₃) ενώ η κάθοδος από διοξείδιο του μαγγανίου και μέλαν του ακετυλενίου κατά αντιστοιχία με τις συμβατικές μπαταρίες Zn / MnO₂.

Η συνολική αντίδραση η οποία επιτελείται, περιγράφεται από την χημική εξίσωση (4.7) που ακολουθεί.



Η επόμενη κατηγορία μπαταριών οι οποίες θεωρούνται από τις σπουδαιότερες αν όχι η σπουδαιότερη κατηγορία πρωτογενών μπαταριών είναι οι

αλκαλικές πρωτογενείς μπαταρίες. Ουσιαστικά διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες

- Τις μπαταρίες ψευδαργύρου - διοξειδίου του μαγγανίου (Zn/MnO₂).
- Τις μπαταρίες ψευδαργύρου - οξειδίου του υδραργύρου (Zn/HgO).
- Τις μπαταρίες ψευδαργύρου - οξειδίου του αργύρου. (Zn/Ag₂O).

Οι μπαταρίες αυτές χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη διαλύματα καυστικού νατρίου ή καυστικού καλίου, με συγκεντρώσεις 25-40 % w/w.

Η γενική αντίδραση η οποία περιγράφει την αντίδραση κατά την αποφόρτιση τους δίδεται από τη χημική εξίσωση (4.8) η οποία ακολουθεί:



Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης το μεταλλικό οξείδιο (MO) ανάγεται είτε στο μέταλλο είτε σε μεταλλικά οξείδια χαμηλότερης οξειδωτικής βαθμίδας. Ταυτόχρονα ψευδάργυρος οξειδώνεται και στο περιβάλλον του αλκαλικού ηλεκτρολύτη σχηματίζει ZnO.

Οι αλκαλικές μπαταρίες διοξειδίου του μαγγανίου, η λειτουργία των οποίων βασίζεται στο σύστημα ψευδαργύρου-καυστικού καλίου-διοξειδίου του μαγγανίου (Zn/KOH/MnO₂) εμφανίσθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1960. Έκτοτε αποτελούν την πρώτη επιλογή στις εφαρμογές οι οποίες αφορούν φορητές συσκευές.

Το γεγονός αυτό οφείλεται σε συγκεκριμένα πλεονεκτήματα τα οποία προκύπτουν από τη χρησιμοποίηση ενός αλκαλικού ηλεκτρολύτη σε σχέση με έναν όξινο, όπως αυτός ο οποίος υπάρχει στην μπαταρίες Zn/C.

Συνοπτικά τα πλεονεκτήματα τα οποία χαρακτηρίζουν μια αλκαλική μπαταρία ειδικά όταν συγκρίνονται με τις μπαταρίες Zn/C είναι :

- Η υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα.
- Η καλύτερη επίδοση κατά τη λειτουργία σε διάφορες συνθήκες, όπως για παράδειγμα σε μέση ή χαμηλή θερμοκρασία και κάτω από συνεχή ή διακοπτόμενο τρόπο.
- Η μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στις διαρροές.
- Η χαμηλότερη εσωτερική αντίσταση.

Στον αντίποδα το βασικό μειονέκτημα των μπαταριών αυτών, είναι το υψηλότερο κόστος το οποίο τις συνοδεύει.

Οι αλκαλικές μπαταρίες από την εμφάνισή τους μέχρι ακόμα και σήμερα υπόκεινται σε μια σειρά αλλαγών και βελτιώσεων, οι οποίες αφορούν τόσο τα δομικά χαρακτηριστικά όσο και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Η σημαντικότερη ίσως από

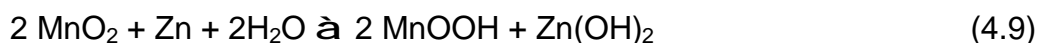
τις αλλαγές αυτές, πραγματοποιήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1980, με τη σταδιακή ελάττωση του ποσοστού του υδραργύρου, ο οποίος υπό τη μορφή αμαλγάματος χρησιμοποιείτο μαζί με τον ψευδάργυρο ως άνοδο.

Σε γενικές γραμμές τα ενεργά υλικά τα οποία συνθέτουν ένα τέτοιο ηλεκτροχημικό στοιχείο είναι το διοξειδίο του μαγγανίου (ηλεκτρολυτικής καθαρότητας), ο ηλεκτρολύτης ο οποίος είναι υδατικό αλκαλικό διάλυμα και ο ψευδάργυρος ο οποίος βρίσκεται υπό τη μορφή σκόνης. Η χρησιμοποίηση φυσικού ή χημικώς συντιθεμένου διοξειδίου του μαγγανίου, έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της δραστηριότητας του στοιχείου.

Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται τις περισσότερες φορές από διάλυμα καυστικού καλίου (ΚΟΗ) συγκέντρωσης 35-52% w/w. Η χρησιμοποίηση ενός τέτοιου ηλεκτρολύτη επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας και σημαντική ελάττωση στην παραγωγή υδρογόνου, συγκρινόμενος με ένα στοιχείο Leclanche.

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται υπό τη μορφή σκόνης, προκειμένου να αυξηθεί το εμβαδό της επιφάνειας επαφής και να δημιουργηθεί ένα πιο ομογενές περιβάλλον μεταξύ στερεών και υγρών επιφανειών.

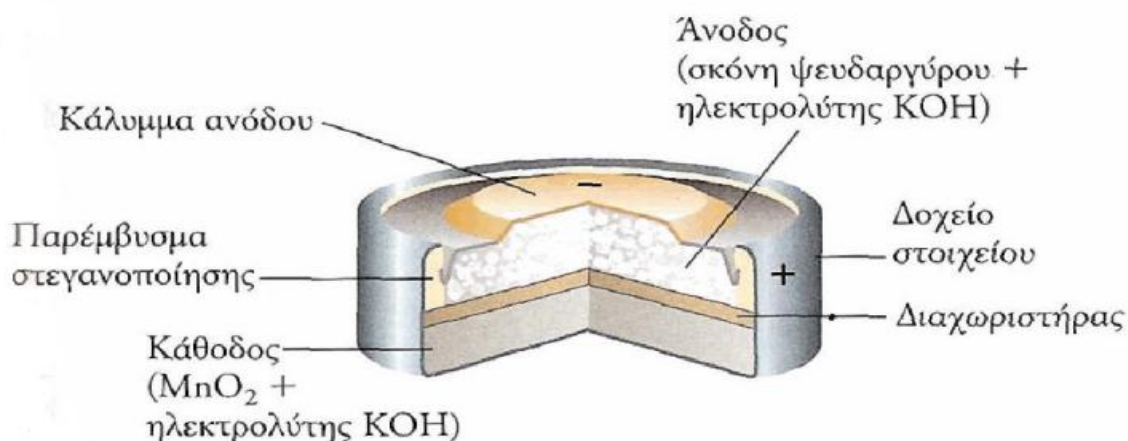
Η συνολική αντίδραση η οποία επιτελείται περιγράφεται από την αντίδραση η οποία ακολουθεί :



Στην πραγματικότητα βέβαια, οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται είναι πολύ πιο πολύπλοκες και περιλαμβάνουν μια σειρά διαφορετικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στις οποίες μετέχει το MnO_2 (Kozawa και Powers 1972).

Από την αντίδραση (4.9) παρατηρούμε ότι το νερό αποτελεί ένα από τα βασικά αντιδραστήρια και η έλλειψή του μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα, ειδικά σε περιπτώσεις όπου έχουμε υψηλό ρυθμό αποφόρτισης. Η χρησιμοποίηση μιας σειράς προσθέτων όπως διοξειδίο του τιτανίου (TiO_2), ή θειικό βάριο (BaSO_4) έχει ως αποτέλεσμα τόσο την καλύτερη διαχείριση του νερού στο σύστημα, όσο και την καλύτερη επίδοση του στοιχείου. Για τη σημαντική όμως αυτή βοήθεια την οποία προσφέρουν τα παραπάνω πρόσθετα, δεν υπάρχει προς το παρών σαφής και αποδεδειγμένη αιτιολόγηση.

Στο Σχ. 4.12 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή μιας κομβιόσχημης αλκαλικής μπαταρίας.



Σχήμα 4.12: Γενικό σχήμα κομβιόσχημων αλκαλικών μπαταριών

Εκτός βέβαια από τις αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται, υπάρχουν και ανεπιθύμητες αντιδράσεις οι οποίες προκαλούν σημαντικά προβλήματα. Η σημαντικότερη αφορά ίσως την παραγωγή αερίων και ειδικά υδρογόνου. Το υδρογόνο μπορεί να προέλθει από την υψηλή δραστηριότητα του ψευδαργύρου και την αντίδρασή του με το νερό. Αν και η παραπάνω αντίδραση είναι στην πράξη εξαιρετικά βραδεία, η παρουσία προσμίξεων βαρέων μετάλλων σε αλκαλικό περιβάλλον αυξάνει την ταχύτητά της και κατά συνέπεια και την ταχύτητα σχηματισμού του υδρογόνου.

Η παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να ελαττωθεί με διάφορους τρόπους όπως με την προσθήκη ανόργανων αναστολέων με τη μορφή συγκεκριμένων ανόργανων οξειδίων, με τη χρησιμοποίηση οργανικών αναστολέων (π.χ. πολυαιθυλενοξειδίου), ή τέλος με την προσθήκη μεταλλικών αναστολέων (παλλάδιο ή ίνδιο). Η πιο συχνή ίσως επιλογή, είναι η προσθήκη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO).

Εξετάζοντας τη σύσταση της καθόδου εκτός από το MnO_2 (σε ποσοστό 79-90 %), θα σημειώναμε και την ύπαρξη άνθρακα (σε ποσοστό 2-10%), ο οποίος κατά αναλογία με όσα έχουμε παρουσιάσει βοηθά σημαντικά στην αύξηση της αγωγιμότητας της καθόδου. Τον ίδιο ρόλο μπορεί να διαδραματίσει και η προσθήκη διαλύματος ΚΟΗ σε ανάλογο ποσοστό.

Στη συνέχεια εξετάζοντας τα συστατικά από τα οποία αποτελείται η άνοδος θα λέγαμε ότι εκτός από τον ψευδάργυρο σε μορφή σκόνης (σε ποσοστό 55-70 %),

υπάρχει υδατικό διάλυμα ΚΟΗ (σε ποσοστό 25-35%), καθώς και ΖnO (σε ποσοστό μέχρι 2%). Επίσης σε ποσοστό μέχρι 0,05% μπορεί να υπάρχουν πρόσθετοι αναστολείς του υδρογόνου, ενώ σε ποσοστό από 0,4-2% υπάρχουν ενώσεις οι οποίες συντελούν στην ομογενοποίηση της ανόδου (παράγοντες σχηματισμού γέλης).

Τέλος σε ποσοστό της τάξης του 4% είναι δυνατό να υπάρχει και υδράργυρος, η παρουσία του οποίου τα τελευταία χρόνια τείνει να καταργηθεί.

Σαν συνέχεια όλων αυτών οι αλκαλικές μπαταρίες οξειδίου του υδραργύρου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Στις αλκαλικές ψευδαργύρου-οξειδίου του υδραργύρου (Zn/HgO) και στις αντίστοιχες καδμίου-οξειδίου του υδραργύρου (Cd/HgO).

Οι αλκαλικές Zn/HgO είναι γνωστές εδώ και εκατό περίπου χρόνια, αλλά ουσιαστικά η χρησιμοποίησή τους άρχισε κατά τη διάρκεια του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου, όταν έγινε αναγκαία η ανάπτυξη μιας μπαταρίας με υψηλή χωρητικότητα σε σχέση με τον όγκο της και η οποία θα μπορούσε επιτυχώς να αποθηκευθεί σε τροπικές συνθήκες. Έκτοτε οι μπαταρίες αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών, αφού διακρίνονται εκτός από υψηλή χωρητικότητα και από πολύ καλά αποθηκευτικά χαρακτηριστικά και σταθερή αποδιδόμενη τάση (Ruetschi 1973).

Η χρησιμοποίηση του καδμίου αντί του ψευδαργύρου είχε ως αποτέλεσμα την περαιτέρω βελτίωση των αποθηκευτικών χαρακτηριστικών της μπαταρίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη χαμηλή διαλυτότητα του καδμίου σε καυστικά αλκάλια. Εντούτοις το κόστος του καδμίου είναι πολύ υψηλότερο συγκρινόμενο με αυτού του ψευδαργύρου και η τάση η οποία αποδίδεται είναι σχετικά χαμηλή. Συγκεκριμένα είναι μικρότερη του 1,0 V. Για το λόγο αυτό οι μπαταρίες Cd/HgO έχουν περιορισμένη σχετικά εφαρμογή.

Η συνολική αντίδραση η οποία περιγράφει τη δράση σε μια μπαταρία Zn / HgO είναι :



Για την περίπτωση του καδμίου (Cd) ισχύει κατά αντίστοιχο τρόπο :



Στον Πιν. 4.6 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των δύο παραπάνω μπαταριών.

Πίνακας 4.6 : Σύγκριση πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων μπαταριών Zn/HgO και Cd/HgO

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Zn/HgO	
Υψηλή ενέργεια ανά μονάδα όγκου (450 Wh/L).	Υψηλό κόστος.
Υψηλός χρόνος αποθήκευσης κάτω από ακραίες συνθήκες.	Μετά από μεγάλο χρόνο αποθήκευσης μπορεί να υπάρξει πρόβλημα διαρροής.
Πολύ σταθερή τάση ανοικτού κυκλώματος (1,35 Volt)	Χαμηλή επίδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες.
Επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης κάτω από διαφορετικές συνθήκες.	Κίνδυνος για το περιβάλλον από τη μη προσεκτική ανακύκλωσή τους.
Cd/HgO	
Υψηλός χρόνος αποθήκευσης κάτω από ακραίες συνθήκες, υψηλότερος του συστήματος Zn/HgO.	Υψηλό κόστος, μεγαλύτερο αυτού του συστήματος Zn/HgO.
Επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης κάτω από διαφορετικές συνθήκες.	Χαμηλή τάση ανοικτού κυκλώματος (0,90 Volt)
Δυνατότητα λειτουργίας σε μεγάλο εύρος συνθηκών ακόμη και κάτω από πολύ υψηλές ή πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.	Χαμηλή ενέργεια ανά μονάδα βάρους
Πολύ καλή δυνατότητα σφραγίσματος εξαιτίας της μηδενικής σχεδόν παραγωγής υδρογόνου.	Κίνδυνος για το περιβάλλον από τη μη προσεκτική ανακύκλωσή τους.

Στις μπαταρίες αυτές ο αλκαλικός ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι καυστικό κάλιο ή καυστικό νάτριο, μαζί φυσικά με το ZnO το οποίο προσθέτουμε προκειμένου να ελαχιστοποιήσουμε τυχόν δημιουργία υδρογόνου.

Στην πρώτη περίπτωση οι μπαταρίες περιέχουν 30-45% KOH, ενώ μπορεί να περιέχουν 7% ZnO. Η χρησιμοποίηση του υδροξειδίου του καλίου γίνεται σε περιπτώσεις όπου η λειτουργία των μπαταριών λαμβάνει χώρα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες αλλά και όταν απαιτούνται υψηλοί ρυθμοί αποφόρτισης. Είναι χαρακτηριστικό ότι διάλυμα 31% w/w KOH έχει σημείο τήξεως χαμηλότερο των -60 °C ενώ υπάρχουν περιπτώσεις που με την προσθήκη μικρών ποσοστών πρόσθετων ουσιών (π.χ. υδροξειδίου του κασίου –CsOH), το σημείο αυτό μπορεί να κατέλθει και οι μπαταρίες να λειτουργήσουν σε ακόμη χαμηλότερες συνθήκες.

Η χρησιμοποίηση καυστικού νατρίου ως ηλεκτρολύτη γίνεται σε περιπτώσεις όπου δεν μας ενδιαφέρει η λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά ούτε και να έχουμε υψηλούς ρυθμούς αποφόρτισης.

Σε γενικές γραμμές στις μπαταρίες Cd/HgO χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά σαν ηλεκτρολύτης το KOH. Με δεδομένο ότι το κάδμιο, σε κάθε θερμοκρασία, είναι ουσιαστικά αδιάλυτο στο αλκαλικό διάλυμα του KOH, η μπαταρία αποτελεί ιδανική επιλογή για λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών η αγορά μπαταριών με βάση το HgO έχει ουσιαστικά ελαχιστοποιηθεί. Το γεγονός αυτό οφείλεται στα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα τα οποία συνδέονται όχι μόνο με τη χρήση του υδραργύρου και των ενώσεών του (Hg^{2+}), αλλά και με αυτήν του καδμίου.

Η επόμενη κατηγορία μπαταριών την οποία θα εξετάσουμε, είναι οι μπαταρίες οι οποίες βασίζουν τη λειτουργία τους στα οξείδια του αργύρου. Η ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου ($\text{Zn}/\text{Ag}_2\text{O}$) παρουσία αλκαλικού ηλεκτρολύτη, είναι η μεγαλύτερη ανάμεσα σε όλα τα συστήματα μπαταριών (Fleischer και Lander 1971). Το γεγονός αυτό κάνει τις μπαταρίες της κατηγορίας αυτής, ιδανικές για χρήση σε εφαρμογές όπου οι διαστάσεις που απαιτούνται είναι μικρές και λεπτές (όπως για παράδειγμα οι κομβιόσχημες μπαταρίες).

Το μονοσθενές οξείδιο του αργύρου αποφορτίζεται με μια επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης, η οποία αποδίδει σταθερή τάση τόσο σε υψηλούς όσο και σε χαμηλούς ρυθμούς αποφόρτισης. Επιπλέον η μπαταρία μπορεί να αποθηκευθεί για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς σημαντικές απώλειες στη χωρητικότητά της. Για παράδειγμα σε θερμοκρασία δωματίου περισσότερο από το 95% της χωρητικότητάς της διατηρείται, ακόμα και μετά από χρονικό διάστημα αποθήκευσης ενός έτους. Τέλος και σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει πολύ καλά χαρακτηριστικά αποφόρτισης. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε θερμοκρασία $0\text{ }^\circ\text{C}$ μπορεί να αποδοθεί το 70 % της χωρητικότητάς της, ενώ σε θερμοκρασία $-20\text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδεται τον 35 % της χωρητικότητας.

Το δισθενές οξείδιο του αργύρου συγκρινόμενο με το μονοσθενές, έχει το πλεονέκτημα όχι μόνο της υψηλότερης θεωρητικής χωρητικότητας αλλά και της δυνατότητα, να αποδίδει και στην πράξη 40% μεγαλύτερη χωρητικότητα. Εντούτοις το μειονέκτημα της μη σταθερής καμπύλης αποφόρτισης, αλλά και της μεγαλύτερης

αστάθειας των ενώσεων του δισθενούς αργύρου σε αλκαλικό περιβάλλον, περιορίζει κατά πολύ τη χρησιμοποίησή της.

Με δεδομένο ότι οι μπαταρίες οξειδίου του αργύρου που διατίθενται στο εμπόριο χρησιμοποιούν το πιο σταθερό οξείδιο του μονοσθενούς αργύρου, θα εστιάσουμε την προσοχή μας στο συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό στοιχείο.

Η βασική αντίδραση σε μια μπαταρία με μονοσθενή οξείδιο του αργύρου περιγράφεται από την εξίσωση (4,12) :



Εξετάζοντας το υλικό της ανόδου θα σημειώναμε ότι κατά αντιστοιχία με όσα έχουμε αναφέρει παραπάνω, η επιλογή του ψευδαργύρου οφείλεται εκτός από το δυναμικό οξειδωσης και στα χαμηλά φαινόμενα πόλωσης που συνοδεύουν τη χρησιμοποίησή του. Ιδιαίτερη σημασία έχει η καθαρότητα του ψευδραγύρου, αφού προσμίξεις σιδήρου (Fe), αντιμονίου (Sb), χαλκού (Cu) και αρσενικού (As) ευνοούν την αντίδρασή του στο αλκαλικό περιβάλλον. Αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός και έκλυση υδρογόνου. Αντίθετα προσμίξεις καδμίου (Cd), αργιλίου (Al) ή μολύβδου (Pb) ευνοούν την σταθερότητα του κράμματος. Φυσικά και η προσθήκη υδραργύρου (Hg) σε ποσοστό 3-6% μπορεί να προσφέρει σημαντική σταθερότητα στον ψευδάργυρο, αν και κάτι τέτοιο κατά κανόνα αποφεύγεται πλέον.

Στην άνοδο εκτός από τον Zn χρησιμοποιούμε μια σειρά αντιδραστηρίων τα οποία βοηθούν στην μεγιστοποίηση της επίδοσης του στοιχείου. Έτσι η ανάμιξη μιας σειράς αντιδραστηρίων, όπως για παράδειγμα το πολυακρυλικό οξύ, με τη σκόνη του ψευδαργύρου, βοηθάει στην ομογενοποίηση του μείγματος σχηματίζοντας γέλη (gel) Με τον τρόπο αυτό βελτιώνεται η λειτουργία της ανόδου κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας.

Στην κάθοδο και με δεδομένο ότι το οξείδιο του αργύρου προσδίδει στο στοιχείο μια πολύ υψηλή εμπέδηση και μια εξαιρετικά χαμηλή τάση κλειστού κυκλώματος, είναι αναγκαία η χρησιμοποίηση πρόσθετων υλικών. Για το λόγο αυτό η πιο συχνή επιλογή είναι η ανάμιξη με γραφίτη σε ποσοστό 1-5%. Επιπλέον με την αποφόρτιση της μπαταρίας ο μεταλλικός άργυρος ο οποίος παράγεται βοηθά σημαντικά στην ελάττωση της εσωτερικής αντίστασης του στοιχείου.

Η ελάττωση του ποσοστού του αργύρου στο στοιχείο είτε για λόγους οικονομίας, είτε για λόγους μεταβολής της καμπύλης αποφόρτισης, μπορεί να

πραγματοποιηθεί με τη χρησιμοποίηση πρόσθετων ουσιών όπως διοξειδίου του μαγγανίου ή οξειδίου του νικελίου-αργύρου (AgNiO_2) (Nagaura 1982).

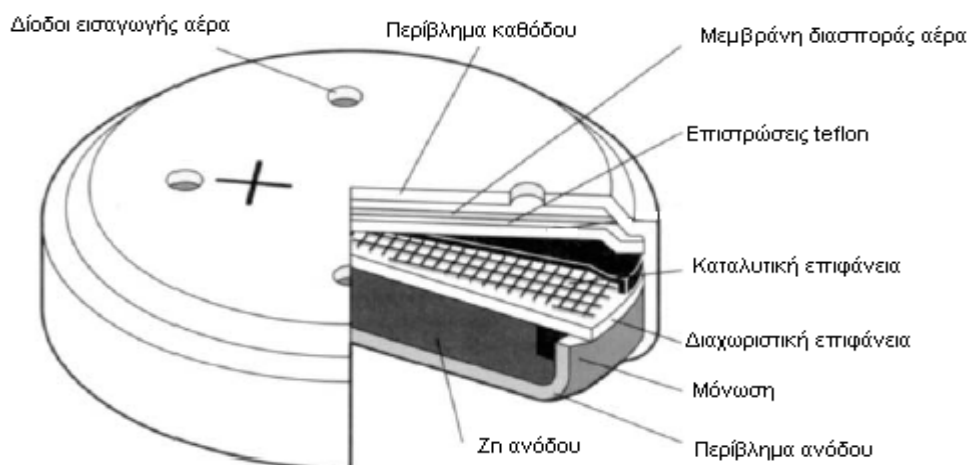
Τέλος αναφορικά με τον χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη αυτός είναι τις περισσότερες φορές διαλύμα καυστικού καλίου 20-45 % w/w, στο οποίο έχει προστεθεί για τους γνωστούς λόγους ZnO . Η συγκέντρωση του ZnO μπορεί να ποικίλει από διαλύμα χαμηλής συγκέντρωσης έως κορεσμένο διάλυμα. Η επιλογή του καυστικού καλίου γίνεται με βάση το γεγονός ότι προσφέρει μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με το καυστικό νάτριο, αλλά και λειτουργεί με καλύτερες επιδόσεις σε ένα ευρύτατο φάσμα συνθηκών αποφόρτισης.

Σε γενικές γραμμές θα σημειώναμε ότι η χρησιμοποίηση του συστήματος $\text{Zn/Ag}_2\text{O}$ αποτελεί εξαιρετική επιλογή για κομβιόσχημες μπαταρίες, δίδοντας αναλόγως του μεγέθους χωρητικότητες από 5-250 mAh.

Το επόμενο σύστημα πρωτογενών μπαταριών στο οποίο θα αναφερθούμε είναι οι μπαταρίες Zn/αέρα . Ο βασικός σχεδιασμός των μπαταριών αυτών ο οποίος διατηρείται λίγο ως πολύ ίδιος ακόμη και σήμερα, παρουσιάσθηκε το 1932 από τους Heise και Schumacher. Θα πρέπει εντούτοις να σημειωθεί ότι η ιδέα είχε αρχίσει να αναπτύσσεται περίπου πενήντα χρόνια νωρίτερα. Η πρώτη εμπορικά διαθέσιμη μπαταρία Zn/αέρα παρουσιάσθηκε το 1989 και έκτοτε μια σειρά από μπαταρίες αυτού του τύπου εφαρμόζονται σε ρολόγια, ιατρικές εφαρμογές, αλλά και σε περιπτώσεις όπου θέλουμε η μπαταρία μας να έχει εξαιρετικά λεπτές διαστάσεις (για παράδειγμα σελιδοδείκτες σε μορφή πιστωτικής κάρτας) (Konishi και Yokohama 1991).

Η λειτουργία των μπαταριών αυτών βασίζεται στη χρησιμοποίηση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου για την παραγωγή της ηλεκτροχημικής ενέργειας. Συγκεκριμένα το οξυγόνο, διαχέεται μέσω χαρακτηριστικών οπών στο στοιχείο και χρησιμοποιείται ως το βασικό αντιδραστήριο της καθόδου. Με την είσοδο του αέρα στην ενεργή επιφάνεια της εσωτερικής καθόδου έχουμε την καταλυτική αναγωγή του οξυγόνου παρουσία ενός υδατικού αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Με δεδομένο ότι το ένα ενεργό υλικό βρίσκεται στο εξωτερικό του στοιχείου το μεγαλύτερο μέρος του όγκου του στοιχείου περιέχει μόνο το άλλο ενεργό συστατικό, το οποίο είναι ο ψευδάργυρος. Συνέπεια του γεγονότος αυτού, είναι η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών, ενώ η αύξηση της χωρητικότητας επιτυγχάνεται σχεδόν αποκλειστικά με την αύξηση του ποσοστού του ψευδαργύρου στο στοιχείο. Ως καταλύτης για την αναγωγή του οξυγόνου, χρησιμοποιείται συνήθως το MnO_2

(Borbelly και Molla 1990). Ιδιαίτερη σημασία για το λειτουργικό χρόνο μιας μπαταρίας Zn/αέρα, αποτελεί ο έλεγχος της εισροής του αέρα στη μπαταρία σε συνδυασμό με την εκπομπή των υδρατμών. Οι υδρατμοί οι οποίοι παράγονται κατά τη λειτουργία της μπαταρίας, παρεμποδίζουν την ομαλή είσοδο του αέρα και επηρεάζουν με αυτό τον τρόπο τη σωστή λειτουργία της. Για το λόγο αυτό ιδιαίτερη σημασία έχει η ανάπτυξη ειδικών μεμβρανών οι οποίες βοηθούν στην ομαλή διάχυση του οξυγόνου παρεμποδίζοντας ταυτόχρονα την εκπομπή των υδρατμών. Η έρευνα μάλιστα στον τομέα αυτό είναι από τις πιο σημαντικές στην προσπάθεια βελτίωσης των ιδιοτήτων των μπαταριών Zn / αέρα Σε πάρα πολλές περιπτώσεις, η τεχνολογία των μπαταριών Zn/αέρα, προσφέρει την υψηλότερη δυνατή ενεργειακή πυκνότητα συγκρινόμενη με τα υπόλοιπα είδη των πρωτογενών μπαταριών. Άλλα πλεονεκτήματα τα οποία συνοδεύουν τη χρησιμοποίηση των μπαταριών αυτών είναι η επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης, η μεγάλη διάρκεια ζωής (εφόσον είναι σφραγισμένες), το χαμηλό κόστος, η ουσιαστικά μηδενική επιβάρυνση του περιβάλλοντος αλλά και η αποσύνδεση της χωρητικότητας από τη θερμοκρασία και το είδος της αποφόρτισης. Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται η περιορισμένη ισχύς η οποία παρέχεται και ο χαμηλός χρόνος ενεργούς λειτουργίας μετά το άνοιγμα της μπαταρίας στον αέρα. Για το λόγο αυτό οι μπαταρίες Zn/αέρα πριν από τη χρήση τους διατίθενται με αυτοκόλλητη ταινία ασφαλείας, η οποία αποκλείει την είσοδο του αέρα μέσω των χαρακτηριστικών διόδων. Στο Σχ. 4.13 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται η εικόνα μιας κομβιόσχημης μπαταρίας Zn/αέρα

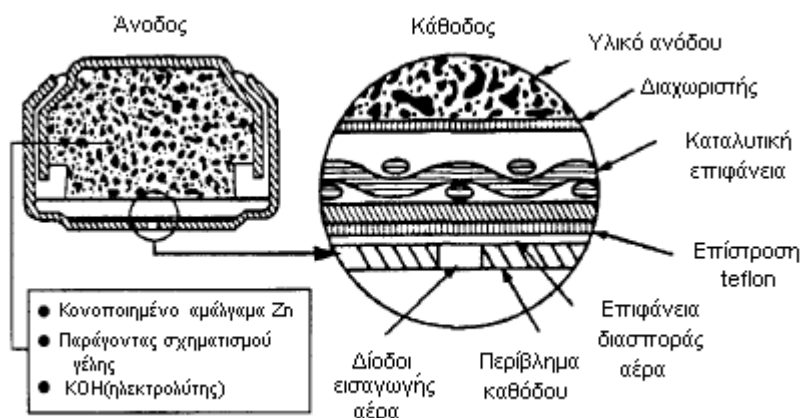


Σχήμα 4.13: Κομβιόσχημη μπαταρία Zn/αέρα

Στο σύστημα Zn/αέρα όπως και στα προηγούμενα συστήματα χρησιμοποιούμε αλκαλικό ηλεκτρολύτη. Οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται είναι αρκετά σύνθετες και στην απλοποιημένη τους μορφή περιγράφονται από τη συνολική, για το στοιχείο, αντίδραση (4.13).



Το υλικό της ανόδου απαρτίζουν ο ηλεκτρολύτης ο οποίος στις μπαταρίες αυτές είναι πάντα ένα καυστικό αλκάλιο, ο ψευδάργυρος ο οποίος κατά τα γνωστά βρίσκεται σε μορφή σκόνης και ένας παράγοντας σχηματισμού γέλης (gel) ο οποίος βοηθάει στη σταθεροποίηση της όλης δομής, αλλά και στην όσο το δυνατό πιο καλή επαφή του ψευδαργύρου με τον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 4.14 : Τομή μπαταρίας Zn/αέρα

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην κάθοδο έχουν δοκιμαστεί και άλλα τρία μέταλλα εκτός από τον ψευδάργυρο. Έτσι έχουν χρησιμοποιηθεί το αργίλιο το μαγνήσιο και το λίθιο. Εντούτοις τα σοβαρά προβλήματα τα οποία σχετίζονται με τη διάβρωση των υλικών αυτών, έχουν εμποδίσει την ευρύτερη εφαρμογή τους.

Η τάση ανοικτού κυκλώματος την οποία λαμβάνουμε από μια μπαταρία Zn/αέρα φτάνει τα 1,4 V, ενώ στην περίπτωση κλειστού κυκλώματος στους 20 °C η τάση κυμαίνεται από 1,15 – 1,35 V ανάλογα με το ρυθμό αποφόρτισης. Η καμπύλη αποφόρτισης έχει επίπεδη μορφή με την τελική τάση στα 0,9 V και ο χρόνος ζωής μιας τέτοιας μπαταρίας φτάνει τους τρεις μήνες.

Ολοκληρώνοντας την παρουσίαση των μπαταριών ψευδαργύρου-αέρα θα αναφερθούμε στους παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη λειτουργία των μπαταριών αυτών. Οι παράγοντες αυτοί είναι :

- Η οξειδωση του ψευδαργύρου. Ο ψευδάργυρος της ανόδου σε μια μπαταρία ψευδαργύρου-αέρα μπορεί να οξειδωθεί απευθείας από το οξυγόνο το οποίο εισέρχεται στο στοιχείο. Σε σχετικές μελέτες (Bender et al 1979) οι οποίες έχουν γίνει έχει υπολογιστεί ότι σε μια μπαταρία αυτού του είδους, η απώλεια της χωρητικότητας είναι περίπου 1,5 % σε ετήσια βάση για μπαταρία βρίσκεται σε 25 °C και 5% όταν βρίσκεται σε 37,5 °C. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε συνδυασμό με την υφιστάμενη αυτοαποφόρτιση της, μια μπαταρία Zn/αέρα χάνει σε ετήσια βάση το 4% της χωρητικότητάς της.
- Η εισαγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Ο ατμοσφαιρικός αέρας ο οποίος εισέρχεται στο εσωτερικό της μπαταρίας, περιέχει διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) σε μια συγκέντρωση της τάξης του 0,04%. Αυτό το CO₂ μπορεί να αντιδράσει με τον αλκαλικό ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας ανθρακικό ή όξινο ανθρακικό άλας του μετάλλου. Αν και η μπαταρία μπορεί να λειτουργήσει κατά ικανοποιητικό τρόπο με έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος περιέχει ανθρακικά άλατα, η υπερβολική εξωτερική προσθήκη δημιουργεί δύο μειονεκτήματα. Την αύξηση της πίεσης των ατμών του ηλεκτρολύτη η οποία μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη απώλεια του νερού (ειδικά σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας) και στο σχηματισμό κρυστάλλων ανθρακικών αλάτων, οι οποίοι εμποδίζουν την ευχερή είσοδο του αέρα ενώ μπορούν να προκαλέσουν και την καταστροφή της καθόδου (Cretzmeyer et al 1977)
- Η δημιουργία υδρατμών από τον ηλεκτρολύτη. Όπως αναφέραμε και πιο πάνω κατά τη λειτουργία του στοιχείου, μέρος από το νερό του ηλεκτρολύτη μπορεί να εξατμισθεί. Η διαδικασία αυτή είναι αρκετά έντονη όταν η υγρασία στο περιβάλλον κατέλθει κάτω από το 60% γεγονός το οποίο προκαλεί τη συμπύκνωση του ηλεκτρολύτη και τη δημιουργία προβλημάτων κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας, αφού δεν υπάρχει επαρκής ποσότητα. Τα ίδια βέβαια προβλήματα προκαλούνται με την υπερβολική είσοδο νερού στο στοιχείο και την αραίωση του ηλεκτρολύτη, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της αγωγιμότητάς του.

Οι μπαταρίες λιθίου τέλος, αποτελούν την πιο εξελιγμένη οικογένεια μπαταριών. Η ανάπτυξη τους ξεκίνησε από τα μέσα της δεκαετίας του 1970, όταν και χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σε πειραματικές στρατιωτικές εφαρμογές. Εντούτοις η εμπορική διάθεσή τους καθυστέρησε για μερικά χρόνια εξαιτίας

προβλημάτων που έπρεπε να επιλυθούν και σχετίζονται με την ασφαλή και αξιόπιστη χρήση τους. Με τη συνεχή έρευνα και βελτίωση η οποία ακολούθησε, τα ηλεκτροχημικά συστήματα με βάση το λίθιο έγιναν πολύ γρήγορα οι σημαντικότερες, από πλευράς επιδόσεων, μπαταρίες της αγοράς (Gabano 2000). Σήμερα οι πρωτογενείς μπαταρίες λιθίου διατίθενται σε μια σειρά μεγεθών με χωρητικότητες από 5 mAh έως 10000 Ah και διαστάσεις από ένα νόμισμα μέχρι μερικά τετραγωνικά μέτρα. Στην τελευταία περίπτωση, οι μπαταρίες αυτές χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά ενεργειακά συστήματα σε εγκαταστάσεις πυρηνικών όπλων.

Τα πλεονεκτήματα των μπαταριών λιθίου, τα οποία τις καθιστούν ως τη πρώτη και πολλές φορές επικρατέστερη επιλογή έναντι των υπολοίπων συμβατικών μπαταριών, θεωρείται ότι είναι :

- Η υψηλή παρεχόμενη τάση. Η τάση που μπορεί να αποδοθεί από τις μπαταρίες λιθίου μπορεί να φτάσει τα 4 V, πολύ μεγαλύτερη από τα περίπου 1,5 V που αποδίδει κατά μέσο όρο μια συμβατική πρωτογενής μπαταρία.
- Η υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα. Η ειδική ενέργεια και η ενεργειακή πυκνότητα φτάνουν τις 200 Wh/Kg και 400 Wh/Lt, μεγέθη τα οποία είναι δύο έως τέσσερις φορές μεγαλύτερα των υπολοίπων πρωτογενών μπαταριών.
- Η δυνατότητα λειτουργίας σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Πολλές από τις μπαταρίες λιθίου λειτουργούν σε θερμοκρασίες από -40 °C έως 70 °C, ενώ πειραματικές διατάξεις φτάνουν σε 150 °C αλλά και -80 °C.
- Η επίπεδη μορφή της καμπύλης αποφόρτισης.
- Ο υψηλός χρόνος αυτοαποφόρτισης. Οι μπαταρίες λιθίου μπορεί να αποθηκευθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα ακόμη και κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. Είναι χαρακτηριστικό ότι μπορούν να αποθηκευθούν σε θερμοκρασία δωματίου για 10 χρόνια, ή σε 70 °C για ένα έτος, χωρίς σημαντικές απώλειες στην χωρητικότητά τους.

Στα κεφάλαια 3.3 και 4.3 παρουσιάζονται γραφικές παραστάσεις μέσα από τις οποίες φαίνονται οι συγκριτικά υψηλές επιδόσεις των μπαταριών λιθίου.

Οι μπαταρίες λιθίου διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το είδος της καθόδου το οποίο χρησιμοποιούν (Eichinger και Besenhard 1980). Έτσι έχουμε :

- Ηλεκτροχημικά στοιχεία με διαλυτή κάθοδο. Τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια υλικά για την κάθοδο, όπως για παράδειγμα διοξειδίο του θείου

(SO₂) ή θειονυλοχλωρίδιο (SOCl₂). Τα υλικά αυτά διαλύονται στον ηλεκτρολύτη ή αποτελούν ακόμη και τον ηλεκτρολύτη. Η μορφή με την οποία μια τέτοια μπαταρία κατασκευάζεται εξαρτάται από το είδος της εφαρμογής για την οποία προορίζεται να λειτουργήσει.

- Ηλεκτροχημικά στοιχεία με στερεή κάθοδο. Ο δεύτερος τύπος ηλεκτροχημικών στοιχείων με βάση το λίθιο, χρησιμοποιεί στερεό υλικό ως υλικό για την κατασκευή της καθόδου. Βασικά υλικά στην περίπτωση αυτή είναι το πεντοξείδιο του βαναδίου (V₂O₅), χρωμικός άργυρος (AgCrO₄), διοξείδιο του μαγγανίου (MnO₂) πολυφθοράνθρακες (CF)_n, θειούχος χαλκός (CuS), θειούχος σίδηρος (FeS) και άλλα. Το πλεονέκτημα των μπαταριών αυτής της κατηγορίας αφορά την κατασκευή τους και συγκεκριμένα τη χρησιμοποίηση απλούστερων διαδικασιών στις οποίες δεν απαιτείται εξαιρετικά ερμητικό κλείσιμο της συσκευής. Η διάθεση αυτών των ηλεκτροχημικών στοιχείων γίνεται σε πρισματικό κυλινδρικό ή κομβιόσχημο σχήμα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η καμπύλη αποφόρτισης των μπαταριών αυτών δεν είναι τόσο επίπεδη όσο οι μπαταρίες με κάθοδο σε υγρή μορφή.
- Ηλεκτροχημικά στοιχεία με στερεό ηλεκτρολύτη. Τα στοιχεία αυτά έχουν εξαιρετικά υψηλό χρόνο αυτοαποφόρτισης (ο οποίος μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 20 έτη), αλλά παρουσιάζουν το μειονέκτημα να έχουν χαμηλούς ρυθμούς αποφόρτισης. Ουσιαστικά χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου το ζητούμενο είναι ο υψηλός χρόνος λειτουργίας και όχι ο τρόπος αποφόρτισης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα χρησιμοποίησής τους είναι οι καρδιακοί βηματοδότες. Ως υλικό της καθόδου χρησιμοποιείται συνήθως ιώδιο (I₂) ή ιωδιούχες ενώσεις του μολύβδου (PbI₂ μαζί με PbS/Pb).

Στις παραγράφους οι οποίοι ακολουθούν, θα παρουσιασθούν οι σημαντικότερες από τις μπαταρίες λιθίου και ειδικά αυτές στις οποίες η κάθοδο είναι σε διαλυτή μορφή ή στερεή κατάσταση.

Οι μπαταρίες λιθίου χρησιμοποιούν μη υδατικούς διαλύτες, εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας του λιθίου με το νερό. Η αντίδραση του λιθίου με το νερό (Εξ. 4.14), χωρίς να είναι το ίδιο βίαιη με αυτήν του νατρίου (πιθανώς εξαιτίας της χαμηλότερης διαλυτότητας του λιθίου), ελευθερώνει αρκετά μεγάλα ποσά ενέργειας ικανά να οδηγήσουν σε ανάφλεξη του σχηματιζόμενου υδρογόνου.



Για το λόγο αυτό ο χειρισμός του λιθίου θα πρέπει να γίνεται με σχετική προσοχή σε όσο το δυνατό πιο ξηρή ατμόσφαιρα.

Με βάση τα παραπάνω οι διαλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται είναι κατά κανόνα μη πρωτικοί οργανικοί αλλά και ανόργανοι. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το ακετονιτρίλιο, το διμεθόξυαιθάνιο, αλλά και το θειονυλοχλωρίδιο, με το τελευταίο να αποτελεί όχι μόνο τον ηλεκτρολύτη αλλά και το υλικό της καθόδου (Nelson και Green 1972). Σε γενικές γραμμές οι βασικές ιδιότητες τις οποίες πρέπει να διαθέτει ένας ηλεκτρολύτης, για να χρησιμοποιηθεί σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα με βάση το λίθιο είναι :

- Να είναι απρωτικός, δηλαδή δεν θα πρέπει να έχει δραστικά πρωτόνια ή άτομα υδρογόνου. Αυτό δεν αποκλείει φυσικά, το να υπάρχουν άτομα υδρογόνου μέσα στο μόριο.
- Να έχει χαμηλή δραστικότητα έναντι του λιθίου αλλά και ενάντι του υλικού της καθόδου. Πολλές φορές και κατά αντιστοιχία με τα όσα έχουμε αναφέρει παραπάνω, είναι πιθανό να σχηματίζεται ένα προστατευτικό φιλμ στην επιφάνεια του λιθίου, προστατεύοντας έτσι το μέταλλο από περαιτέρω αντίδραση.
- Να χαρακτηρίζεται από υψηλή ιονική αγωγιμότητα ή τουλάχιστον με μικρές αλλαγές, να μπορεί να δώσει ηλεκτρολύτη με αυτά τα χαρακτηριστικά.
- Στην περίπτωση κατά την οποία είναι σε υγρή μορφή, θα πρέπει να διατηρείται σε αυτή για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.
- Να διαθέτει κατάλληλα φυσικά χαρακτηριστικά όπως για παράδειγμα χαμηλή τάση ατμών, μη τοξικότητα, σταθερότητα και φυσικά να μην είναι εύφλεκτος.

Για την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι αρκετά συχνή η προσθήκη κάποιου διαλυτού συστατικού, το οποίο τις περισσότερες φορές είναι κάποιο άλας του λιθίου (Besenhard και Eichinger 1976). Παραδείγματα τέτοιων άλατα είναι το χλωρικό λίθιο (LiClO_4), το βρωμιούχο λίθιο (LiBr), το τριφλουοροσουλφόνυλο λίθιο (LiCF_3SO_3). Η μέγιστη συνηθως αγωγιμότητα επιτυγχάνεται με διαλύματα 1M. Εντούτοις η ηλεκτρική αγωγιμότητα που επιτυγχάνεται, δεν υπερβαίνει 1/10 αυτής ενός υδατικού ηλεκτρολύτη.

Εξετάζοντας αναλυτικότερα τα ηλεκτροχημικά στοιχεία με βάση το λίθιο και αρχίζοντας από αυτά τα οποία έχουν διαλυτή κάθοδο, θα λέγαμε ότι διακρίνονται σε δύο επιμέρους ομάδες. Στην πρώτη ομάδα είναι τα ηλεκτροχημικά στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούν διοξείδιο το θείου (SO_2) διαλυμένο σε έναν οργανικό διαλύτη και στην

δεύτερη είναι τα οξυχλωρίδια, δηλαδή το θειονυλοχλωρίδιο (SOCl_2) και το σουλφουρυλοχλωρίδιο (SO_2Cl_2) τα οποία λειτουργούν τόσο ως κάθοδο όσο και ως ηλεκτρολύτης. Οι παραπάνω ενώσεις σχηματίζουν στην επιφάνεια του λιθίου ένα φιλμ το οποίο την παθητικοποιεί (Dey 1977) και με τον τρόπο αυτό την προστατεύει από περαιτέρω αντιδράσεις, αυξάνοντας το χρόνο αυτοαποφόρτισής της.

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία με βάση διαλυτή κάθοδο απαιτούν εξαιρετικά ερμητικό τρόπο κλεισίματος, αφού το SO_2 για παράδειγμα, είναι αέριο σε θερμοκρασία $20\text{ }^\circ\text{C}$. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι ένα αφόρτιστο στοιχείο στη θερμοκρασία αυτή έχει εσωτερική πίεση η οποία φτάνει τα $4 \cdot 10^5\text{ Pa}$. Τα οξυχλωρίδια με τη σειρά τους είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά με χαμηλό σημείο ζέσεως. Έτσι σε λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες θα αναπτυχθεί σίγουρα μια πίεση στο εσωτερικό της μπαταρίας, η οποία όμως δεν θα φτάσει σε πολύ υψηλές τιμές.

Το ηλεκτρολυτικό στοιχείο Li/SO_2 αποτελεί ένα από τα πιο προηγμένα ηλεκτροχημικά συστήματα (Linden και McDonald 1980). Οι μπαταρίες με βάση το σύστημα αυτό χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικούς σκοπούς, καθώς και σε βιομηχανικές και αεροδιαστημικές εφαρμογές. Η μπαταρία έχει ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα η οποία φτάνει τα 260 Wh/Kg και 415 Wh/L αντίστοιχα. Η λειτουργία της βασίζεται στην αντίδραση :



Ο ηλεκτρολύτης ο οποίος χρησιμοποιείται είναι συνήθως ακετονιτρίλιο, εντός του οποίου είναι διαλυμένο LiBr . Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι αρκετά υψηλή και διατηρείται σε υψηλά επίπεδα ακόμα και με την ελάττωση της θερμοκρασίας.

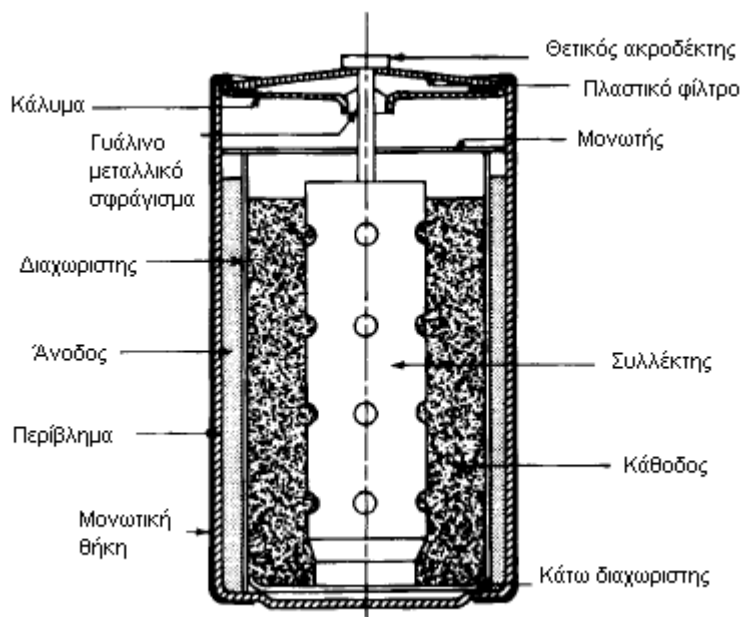
Οι μπαταρίες Li/SO_2 κατασκευάζονται ως επί το πλείστον σε κυλινδρική μορφή, με χωρητικότητα η οποία φτάνει τα 35 Ah και τάση ανοικτού κυκλώματος η οποία φτάνει τα $3,0\text{ V}$, έναντι $1,5\text{ V}$ αυτής του Zn .

Για την περίπτωση όπου έχουμε μπαταρίες Li/SOCl_2 θα πρέπει να σημειώσουμε ότι οι μπαταρίες αυτές έχουν εξαιρετικά υψηλή τάση λειτουργίας, η οποία φτάνει τα $3,6\text{ V}$ (ονομαστική τάση). Η ειδική ενέργεια και η ενεργειακή πυκνότητα των συστημάτων αυτών είναι 590 Wh/Kg και 1100 Wh/L οι υψηλότερες που μπορούν να επιτευχθούν σε μπαταρίες με χαμηλό ρυθμό αποφόρτισης. Η λειτουργία των μπαταριών αυτών βασίζεται στην αντίδραση η οποία περιγράφεται από την Εξ. (4.16)



Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία λιθίου / θειονυλοχλωριδίου αποτελούνται από μια άνοδο λιθίου και μια κάθοδο από πορώδης άνθρακα μαζί με έναν μη υδατικό ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι SOCl_2 με LiAlCl_4 (Zurancic 1980). Η αναλογία των συστατικών της ανόδου, της καθόδου και του SOCl_2 ποικίλει ανάλογα με την εταιρεία κατασκευής της μπαταρίας. Ταυτόχρονα μερικά στοιχεία έχουν περισσότερο του ενός πρόσθετα στον ηλεκτρολύτη. Επιπλέον στον άνθρακα της καθόδου είναι πολύ συχνή η προσθήκη καταλυτών, μεταλλικών κόνεων, ή άλλων ενώσεων με στόχο την αύξηση της επίδοσης της μπαταρίας.

Το LiCl το οποίο παράγεται από την παραπάνω αντίδραση είναι αδιάλυτο στον ηλεκτρολύτη και ουσιαστικά επικάθεται στον πορώδη άνθρακα της καθόδου. Αυτό όμως που μπορεί να δημιουργεί προβλήματα είναι ο σχηματισμός του θείου κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας. Το θείο (S) μπορεί να αντιδρά με το λίθιο προκαλώντας θερμικά προβλήματα στη λειτουργία της μπαταρίας.



Σχήμα 4.15: Τομή μπαταρίας Li/SOCl_2 (μπομπίνα)

Οι μπαταρίες Li/SOCl_2 κατασκευάζονται σε ένα μεγάλο εύρος μεγεθών, σχημάτων και χωρητικότητων. Έτσι μπορούμε να έχουμε μικρές κομβιόσχημες μπαταρίες με χωρητικότητα χαμηλότερη των 400 mAh, μέχρι μεγάλες πρισματικές με χωρητικότητα 10000 Ah.

Τέλος για τις μπαταρίες Li/SO₂Cl₂ θα πρέπει να επισημάνουμε ότι παρουσιάζουν χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα έναντι των μπαταριών Li/SOCl₂ (Elster et al 1994). Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι :

- Η υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ως αποτέλεσμα της υψηλότερης τάσης η οποία παρέχεται (τάση ανοικτού κυκλώματος 3,9 Volt).
- Το χαμηλότερο ποσό στερεού το οποίο παράγεται κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας, με συνέπεια να μην μπλοκάρεται η κάθοδος και να έχουμε ευχερή λειτουργία αυτής.
- Η μεγαλύτερη ασφάλεια αφού τα προϊόντα τα οποία παράγονται δεν περιέχουν θείο ώστε να προκαλέσουν προβλήματα θερμικής υπερφόρτωσης της μπαταρίας.

Εντούτοις το παραπάνω συστημα δεν χρησιμοποιείται τόσο πολύ όσο το σύστημα Li/SOCl₂, γιατί παρουσιάζει και συγκεκριμένα μειονεκτήματα. Τα μειονεκτήματα αυτά είναι ο υψηλότερος ρυθμός αυτοαποφόρτισης και η ευαισθησία του στοιχείου σε μεταβολές της θερμοκρασίας.

Τα ηλεκτροχημικό σύστημα χαρακτηρίζεται από ειδική ενέργεια ίση με 480 Wh/Kg και 1040 Wh/L. Η ολική αντίδραση η οποία επιτελείται είναι :



Μια σημαντική παρατήρηση η οποία πρέπει να γίνει για τις μπαταρίες οξυχλωριδίων, είναι η προσθήκη αλογονούχων ενώσεων στον ηλεκτρολύτη. Τα πρόσθετα αυτά αυξάνουν την παρεχόμενη τάση, την ενεργειακή πυκνότητα και την ειδική ενέργεια, αλλά και γενικότερα βελτιώνουν τη συμπεριφορά της μπαταρίας. Στην περίπτωση του συστήματος Li/SOCl₂ η προσθήκη BrCl αυξάνει την τάση λειτουργίας σε 3,95 V, ενώ με την προσθήκη χλωρίου στο σύστημα έχουμε σημαντική ελάττωση του φαινομένου της καθυστέρησης παροχής της προβλεπόμενης τάσης.

Οι μπαταρίες με κάθοδο σε στερεή κατάσταση, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου έχουμε χαμηλούς ή μεσαίους ρυθμούς αποφόρτισης. Η κατασκευή τους γίνεται, κατά κύριο λόγο, σε μικρό επίπεδο ή κυλινδρικό σχήμα. Οι χωρητικότητες τις οποίες συναντάμε στις μπαταρίες αυτές, ποικίλουν από 30 mAh έως 5 Ah. Για μεγαλύτερες χωρητικότητες κατασκευάζονται κατά περίπτωση μεγαλύτερες μπαταρίες κυλινδρικού ή πρισματικού σχήματος.

Το βασικό μειονέκτημα των μπαταριών λιθίου με στερεά κάθοδο έναντι αυτών με διαλυτή κάθοδο, είναι η χαμηλότερη ρυθμοί αποφόρτισης οι οποίοι επιτυγχάνονται η χαμηλότερες επιδόσεις κατά τη λειτουργία τους σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά και μια λιγότερο επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης. Για να μπορέσουμε να περιορίσουμε τα παραπάνω μειονεκτήματα και ειδικά αυτό του χαμηλού ρυθμού αποφόρτισης, πραγματοποιούνται μια σειρά ειδικών σχεδιασμών κατά την κατασκευή της μπαταρίας, στόχος των οποίων είναι η αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων.

Ως υλικά για την κατασκευή της καθόδου έχουν χρησιμοποιηθεί μια σειρά από στερεές ενώσεις με σημαντικότερες αυτές του διοξειδίου του μαγγανίου (MnO_2), των πολυφθοροανθράκων $(CF)_n$, αλάτων του αργύρου (Ag_2CrO_4 και $AgV_2O_{5,5}$), πεντοξειδίου του βαναδίου (V_2O_5) και άλλων. Στον Πίν. 4.7 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά τα σημαντικότερα από τα παραπάνω ηλεκτροχημικά συστήματα.

Πίνακας 4.7 : Χαρακτηριστικά μπαταριών λιθίου με στερεή κάθοδο

Ηλεκτροχημικό Σύστημα	Τάση λειτουργίας (V)	Χαρακτηριστικά
Li/ MnO_2	3,0	Υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα, εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας από -20 έως 50 °C, χαμηλό κόστος, διαθέσιμη σε κυλινδρική και κομβιόσχημη μορφή.
Li/ $(CF)_n$	2,8	Μεγίστη θεωρητική ειδική ενέργεια, εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας από -20 έως 60 °C, επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης, διαθέσιμη σε κυλινδρική και κομβιόσχημη μορφή.
Li/ CuO	1,5	Μεγίστη θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα μεγάλο χρόνο αποθήκευσης θερμοκρασίες λειτουργίας μέχρι 125 °C, χωρίς σημαντική καθυστέρηση τάσης
Li/ FeS_2	1,5	Ικανοποιητική συμβατική συμπεριφορά με στόχο την αντικατάσταση των μπαταριών Zn/C.
Li/ Ag_2CrO_4	3,1	Υψηλή ειδική ενέργεια, ενεργειακή πυκνότητα και αξιοπιστία. Εφαρμογή σε χρήσεις μακράς διάρκειας, με υψηλό όμως κόστος.
Li/ $AgV_2O_{5,5}$	3,2	Υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα. Καμπύλη αποφόρτισης πολλών σταδίων. Εφαρμογή σε ιατρικές χρήσεις.
Li/ V_2O_5	3,3	Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, αποφόρτιση σε δύο στάδια.

Εξετάζοντας τις μπαταρίες Li/MnO₂ θα πρέπει να πούμε ότι αποτελούν ένα από τα πρώτα και πιο αξιόπιστα ηλεκτροχημικά συστήματα με βάση το λίθιο που έχουν χρησιμοποιηθεί (Ikeda et al 1980). Οι μπαταρίες Li/MnO₂ είναι διαθέσιμες σε διάφορες μορφές (κομβιόσχημες, μπομπίνες, κυλινδρικές σπειροειδείς, πρισματικές κλπ). Η χωρητικότητα αυτών των εμπορικά διαθέσιμων μπαταριών φτάνει τα 2,5 Ah, με ειδική ενέργεια 230 Wh/Kg και ενεργειακή πυκνότητα τα 535 Wh/L ανάλογα με το σχεδιασμό και την εφαρμογή. Η ονομαστική τάση την οποία παρέχουν είναι 3 V, ενώ η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι από 3,1-3,3 Volt. Βρίσκουν εφαρμογή σε συστήματα ασφαλείας, κάμερες, στρατιωτικές χρήσεις και γενικά σε οποιαδήποτε εμπορικά διαθέσιμη συσκευή (ρολόγια υπολογιστές κλπ).

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο Li/MnO₂ χρησιμοποιεί λίθιο ως άνοδο, ενώ ο ηλεκτρολύτης περιέχει άλατα του λιθίου σε ένα μείγμα οργανικών διαλυτών, όπως ανθρακικός προπυλεστέρας και 1, 2-διμεθοξυαιθάνιο. Η κάθοδος περιλαμβάνει MnO₂, το οποίο έχει παρασκευασθεί με ειδική θερμική κατεργασία.

Η αντίδραση που περιγράφει τη λειτουργία του συστήματος περιγράφεται από την Εξ. (4.18)



Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση το MnO₂ ανάγεται από την οξειδωτική βαθμίδα +4 σε αυτήν της +3, με τα ιόντα λιθίου να εισέρχονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του MnO₂.

Ένα ακόμη ηλεκτρολυτικό στοιχείο το οποίο περιλαμβάνει λίθιο ως άνοδο είναι αυτό του Li/(CF)_n. (Morita et al 1980). Το συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό σύστημα παρουσιάζει μια εξαιρετικά επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης και παρουσιάζει μέγιστη θεωρητική ειδική ενέργεια. Η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι όπως είπαμε 3,2 V, ενώ η τάση λειτουργίας είναι από 2,5-2,7 V. Η ειδική ενέργεια και η ενεργειακή πυκνότητα ποικίλει από 250 Wh/Kg και 635 Wh/L στις μικρότερες συσκευές, μέχρι 590 Wh/Kg και 1050 Wh/L στις μεγαλύτερες. Το σύστημα χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου έχουμε χαμηλούς ή μέσους ρυθμούς αποφόρτισης.

Τα ενεργά συστατικά του συστήματος είναι το λίθιο για την κάθοδο και τα πολυανθρακικά φθορίδια για την άνοδο. Τα παολυανθρακικά φθορίδια παρασκευάζονται από την αντίδραση κονιοποιημένου άνθρακα με ατμούς φθορίου. Οι τυπικοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται είναι το εξαφθοουρο-αρσενικό άλας του λιθίου (LiAsF₆) σε δ-βουτυρολακτόνη, ή το τετραφθοροβορίουχο άλας του λιθίου

(LiBF₄) σε διμεθόξυαιθάνιο και ανθρακικό προπυλεστέρα. Η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την Εξ.(4.19) :



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας τα πολυανθρακικά φθορίδια μετατρέπονται σε άμορφο άνθρακα, με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του στοιχείου. Ταυτόχρονα όμως η εναπόθεση κρυσταλλικού LiF στην κάθοδο, έχει ως αποτέλεσμα το μπλοκάρισμα αυτής και την ελάττωση των επιδόσεων του.

Τα ηλεκτροχημικά συστήματα Li/(CF)_n απαντώνται σε ένα μεγάλο αριθμό μεγεθών και διαμορφώσεων. Έτσι οι μπαταρίες του τύπου αυτού είναι διαθέσιμες σε επίπεδη κομβίοσχημη ή κυλινδρική μορφή, με τυπικές τιμές αναφορικά με τη χωρητικότητά τους από 0,020 έως 25 Ah. Αναφορικά με την κατασκευή τους χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των επίπεδων μπαταριών όπου η άνοδος αποτελείται από ένα φύλλο λιθίου και η κάθοδος από συνεδεδμένο σε Teflon και μέλαν του ακετυλενίου πολυανθρακικό φθορίδιο. Η όλη αυτή διάταξη κλείνεται σε περίβλημα το οποίο αποτελείται από ανοξειδωτο επινικελιωμένο ατσάλι.

Η χρησιμοποίηση του οξειδίου του χαλκού (CuO) σε συνδυασμό με το λίθιο, δίνει ηλεκτροχημικά στοιχεία με υψηλή ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα (280 Wh/Kg και 650 Wh/L), αφού το οξείδιο του χαλκού από μόνο του διακρίνεται από την υψηλή ανά μονάδα όγκου χωρητικότητα (4,16 Ah/Kg). Η μπαταρία έχει τάση ανοικτού κυκλώματος 2,25 V και λειτουργική τάση από 1,2 -1,5 V γεγονός το οποίο την κάνει συμβατή με πολλές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνταν πρωτογενείς μπαταρίες. Ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από υψηλή δυνατότητα αποθήκευσης, χαμηλό ρυθμό αυτοαποφόρτισης και λειτουργία σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Οι μπαταρίες Li / CuO έχουν σχεδιαστεί κατά βάση σε κυλινδρικό ή κομβίοσχημο σχήμα, με χωρητικότητες της τάξης των 3,5 Ah και χρήσεις σε εφαρμογές όπου απαιτούνται μικροί και μεσαίοι ρυθμοί αποφόρτισης.

Η αντίδραση αποφόρτισης περιγράφεται από την Εξ. (4.20)



Κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης έχουμε ουσιαστικά την αναγωγή του CuO σύμφωνα με το σχήμα $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}$ χωρίς όμως ο ακριβής μηχανισμός να είναι αποσαφηνισμένος (Iijima et al 1980).

Ανάμεσα στα ηλεκτροχημικά στοιχεία τα οποία περιέχουν λίθιο ως κάθοδο, ιδιαίτερα σημαντικά είναι αυτά που χρησιμοποιούν στην άνοδο ενώσεις βαναδίου και αργύρου. Οι μπαταρίες οι οποίες χρησιμοποιούν το σύστημα Li/AgV₂O_{5,5} έχουν ευρύτατη εφαρμογή σε ιατρικές εφαρμογές και χαρακτηριστικά χρησιμοποιούνται σε νευροδιεγέρτες και καρδιακούς απινιδωτές (Takeuchi 1995). Η μπαταρία έχει τη δυνατότητα να δίνει παλμούς από 1-2 Amp όσο δηλαδή απαιτείται για τη λειτουργία των καρδιακών απινιδωτών. Το συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό σύστημα έχει γενικά τη δυνατότητα να παρέχει 310 mAh/Kg, ενώ η ενεργειακή πυκνότητα αλλά και η ειδική ενέργεια από την οποία χαρακτηρίζεται είναι αντίστοιχα 780 Wh/Kg και 270 Wh/L.

Η παρασκευή του AgV₂O_{5,5} πραγματοποιείται με τη θερμική αντίδραση μεταξύ του AgNO₃ και του V₂O₅. Το υλικό έχει σημαντικές ιδιότητες ως ημιαγωγός και η όλη διαδικασία της αποφόρτισης, είναι μια πολυσταδιακή διαδικασία από την οποία το V⁺⁵ μετατρέπεται σε V⁺⁴ ακολουθούμενο από την αναγωγή του Ag⁺ σε Ag⁰ και από μερική αναγωγή του V⁺⁴ σε V⁺³. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρούνται πλατό κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης και ως εκ τούτου η καμπύλη αποφόρτισης δεν έχει σταθερή κλίση.

Η αντίδραση περιγράφει την αποφόρτιση του συστήματος είναι :



Ο ηλεκτρολύτης ο οποίος συνήθως χρησιμοποιείται σε αυτή την περίπτωση, είναι τετραφθοριούχο άλας του βορίου-λιθίου (LiBF₄) σε ανθρακικό προπυλεστέρα και κυρίως εξαφθοριούχο άλας του αρσενικού-λιθίου (LiAsF₆) σε μείγμα 1:1 v/v ανθρακικού προπυλεστέρα και διμεθοξυαιθανίου. Η χρήση διοξειδίου του άνθρακα μέσω ενώσεων που μπορούν να το απελευθερώσουν, έχει ως αποτέλεσμα το φιλμ με το οποίο παθητικοποιείται το λίθιο, να μπορεί να καταστραφεί γρηγορότερα και το φαινόμενο υστέρησης της τάσης να μην είναι τόσο έντονο.

5. ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ

Οι δευτερογενείς ή επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, σύμφωνα με αυτά τα οποία έχουμε αναφέρει σε προηγούμενες ενότητες, παρουσιάζουν μια διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση, ακόμα και σε εφαρμογές στις οποίες μέχρι τώρα χρησιμοποιούνταν πρωτογενείς μπαταρίες. Ειδικά με τη χρησιμοποίηση δευτερογενών μπαταριών, σε εφαρμογές οι οποίες περιλαμβάνουν την κίνηση ηλεκτρικών ή υβριδικών οχημάτων, έχει εγκαινιασθεί τα τελευταία χρόνια μια εξαιρετικά μεγάλη προσπάθεια ανάπτυξης προηγμένων μπαταριών του τύπου αυτού.

5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Συνοπτικά οι δευτερογενείς μπαταρίες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες.

i. Στις δευτερογενείς μπαταρίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ουσιαστικά σαν συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Οι μπαταρίες αυτές φορτίζονται από μια πρωτογενή ενεργειακή πηγή και παρέχουν ενέργεια στις περιπτώσεις που απαιτείται. Συνήθως αυτό συμβαίνει σε περιπτώσεις όπου η βασική ενεργειακή μονάδα, παρουσιάζει ανεπάρκεια λειτουργίας ή κάποια μορφή βλάβης.

ii. Σε εφαρμογές στις οποίες η δευτερογενής μπαταρία αποφορτίζεται (κατά παρόμοιο τρόπο με μια πρωτογενή) και επαναφορτίζεται μετά τη χρήση της. Η επαναφόρτιση αυτή πραγματοποιείται είτε εντός της ίδιας της συσκευής είτε σε διαφορετικό χώρο. Η χρησιμοποίηση των δευτερογενών μπαταριών σε εφαρμογές αυτού του είδους, γίνεται με γνώμονα την ελάττωση του κόστους και την ευκολία χρήσης της προσφερόμενης συσκευής.

Όπως έχουμε αναφέρει οι υδατικού τύπου δευτερογενείς μπαταρίες χαρακτηρίζονται από επίπεδες σχετικά καμπύλες αποφόρτισης, καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες και φυσικά από τη δυνατότητα επαναφόρτισής τους. Σε σχέση με τις πρωτογενείς μπαταρίες υστερούν βέβαια σε ενεργειακή πυκνότητα, ειδική ενέργεια και έχουν χαμηλότερο χρόνο παραμονής σε κατάσταση φόρτισης.

Οι σύγχρονες όμως επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, όπως αυτές οι οποίες χρησιμοποιούν τεχνολογία ιόντων λιθίου, έχουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, καλύτερους χρόνους κατά τους οποίους παραμένουν φορτισμένες και άλλα ιδιαίτερος ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά τα οποία προέρχονται από τη χρησιμοποίηση υλικών με δυνατότητα απόδοσης υψηλού ποσού ενέργειας.

Είναι γεγονός ότι οι μπαταρίες νεότερης γενιάς χρησιμοποιούν πολλές φορές έναν απρωτικό ηλεκτρολύτη, ο οποίος έχει μικρότερη αγωγιμότητα συγκρινόμενος με έναν ηλεκτρολύτη υδατικού τύπου. Σε αυτήν την περίπτωση η πυκνότητα ισχύος μπορεί να επηρεαστεί σε σημαντικό βαθμό. Εντούτοις, η χρησιμοποίηση ηλεκτροδίων με μεγαλύτερη επιφάνεια αντισταθμίζει το μειονέκτημα αυτό.

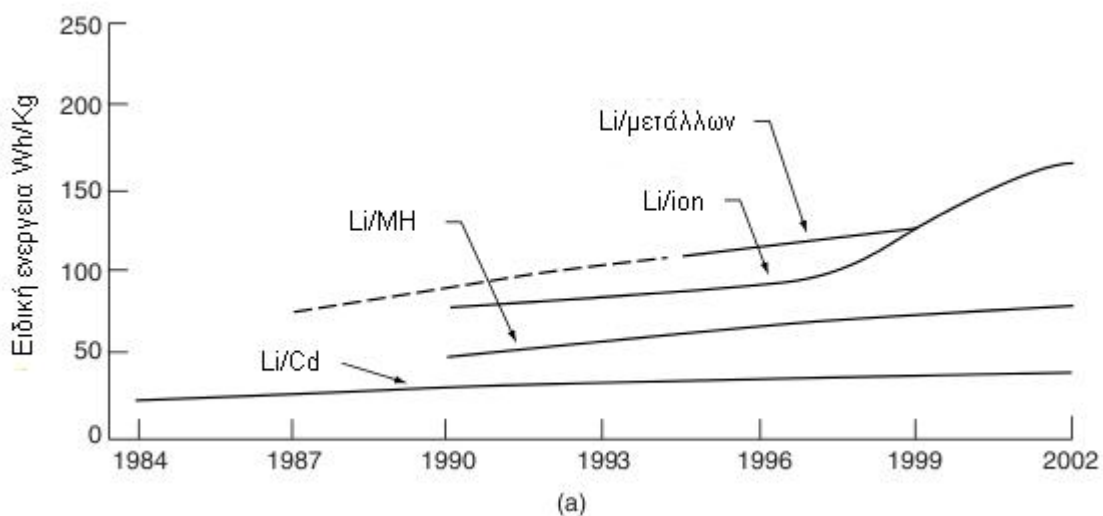
Οι δευτερογενείς μπαταρίες υφίστανται εδώ και περίπου 100 χρόνια με την παρουσίαση το 1859 από τον Plante της μπαταρίας μολύβδου – οξέος. Η συγκεκριμένη μπαταρία ακόμη και σήμερα διατηρείται σε χρήση έχοντας βέβαια υποστεί, με το πέρασμα του χρόνου, τις κατάλληλες αλλαγές και βελτιώσεις. Μια δεύτερη μπαταρία η παρουσίαση της οποίας έγινε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα εξακολουθεί και αυτή με τη σειρά της να βρίσκει εφαρμογές ακόμη και σήμερα. Η μπαταρία αυτή είναι η αλκαλική μπαταρία νικελίου–σιδήρου. Η μπαταρία αυτή παρουσιάσθηκε από τον T. Edison το 1908 και χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ισχύος στα πολύ πρώιμα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Η εφαρμογή της σε περιπτώσεις αυτοκινήτων τα οποία χρησιμοποιούνται σε υπόγειες εργασίες, αλλά και γενικότερα σε οχήματα τα οποία είναι απαραίτητα ή επιθυμητά η κίνησή τους να γίνεται με ηλεκτρική ενέργεια, οφείλεται στον υψηλό χρόνο ζωής που τη διακρίνει. Σταδιακά βέβαια έχασε το μεγαλύτερο μέρος της αγοράς, γεγονός το οποίο οφείλεται στο υψηλό κόστος, τις ιδιαιτερότητες όσον αφορά τη διατήρησή της καθώς και τη χαμηλή σχετικά ειδική ενέργεια.

Οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου οι οποίες παρουσιάσθηκαν το 1909 χρησιμοποιήθηκαν αρχικά σε βαριές βιομηχανικές εφαρμογές. Η εξέλιξη των μπαταριών αυτών οδήγησε σε μπαταρίες με αυξημένη δυνατότητα ισχύος αλλά και υψηλότερη ενέργεια. Κατά την δεκαετία του 1950 μπαταρίες αυτού του τύπου

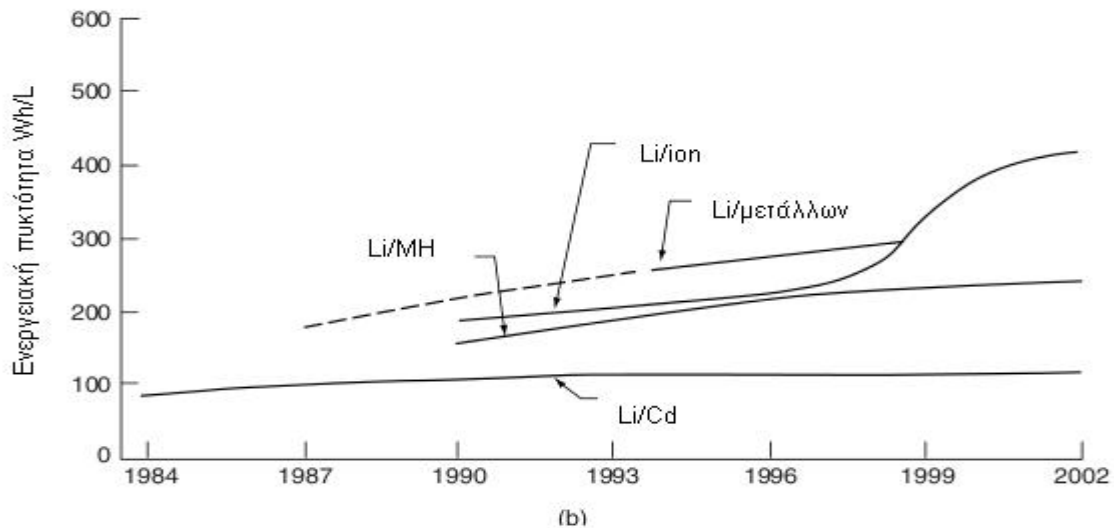
χρησιμοποιήθηκαν σε εφαρμογές όπως μηχανές αεροσκαφών και συστήματα επικοινωνίας. Οι περαιτέρω βελτιώσεις σε αυτές τις μπαταρίες βοήθησαν στην ευρύτερη χρησιμοποίησή τους και τις κατέστησαν για πολλά χρόνια κυρίαρχες και στο χώρο των φορητών συσκευών. Η κυριαρχία αυτή διακόπηκε από την εμφάνιση των μπαταριών νικελίου-μεταλλικών υδριδίων και ιόντων λιθίου, οι οποίες παρέχουν πολύ υψηλότερη ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα.

Σε όλα τα παραπάνω παρατηρούμε ότι η εξέλιξη στην τεχνολογία των μπαταριών και η εμφάνιση νέων συστημάτων, βοήθησε στο να βελτιωθούν με το πέρασμα του χρόνου τα επιμέρους χαρακτηριστικά των δευτερογενών μπαταριών. Στόχος των περισσότερων από τις παραπάνω προσπάθειες, ήταν οι μπαταρίες αυτές να μπορέσουν να αποκτήσουν τέτοια χαρακτηριστικά, τα οποία θα τους επιτρέπουν να τις καταστήσουν κατάλληλες για χρήση σε φορητές συσκευές.

Στα Σχ. 5.1 και 5.2 τα οποία ακολουθούν παρουσιάζεται η εξέλιξη των δευτερογενών μπαταριών αναφορικά με τη δυνατότητα τους να χρησιμοποιηθούν σε φορητές εφαρμογές.



Σχήμα 5.1: Εξέλιξη των δευτερογενών μπαταριών. Μεταβολή της ειδικής ενέργειας στην πορεία του χρόνου



Σχήμα 5.2: Εξέλιξη των δευτερογενών μπαταριών. Μεταβολή της ενεργειακής πυκνότητας στην πορεία του χρόνου.

Από τα αποτελέσματα του σχεδιαγράμματος αυτού παρατηρούμε ότι για τις φορητές επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου–καδμίου, η ειδική ενέργεια και η ενεργειακή πυκνότητα δεν έχουν βελτιωθεί σημαντικά την τελευταία δεκαετία. Οι τιμές για τις δύο αυτές λειτουργικές παραμέτρους παραμένουν στις 35 Wh/Kg και στις 100 Wh/L.

Αντίθετα στις μπαταρίες νικελίου μεταλλικών υδριδίων, με τη χρησιμοποίηση νέων υδριδίων μέσω των οποίων αποθηκεύεται το υδρογόνο, δίδεται η δυνατότητα για αύξηση τόσο της ειδικής ενέργειας όσο και της ενεργειακής πυκνότητας. Οι τιμές για τις παραπάνω παραμέτρους έχουν ανέλθει στις 75 Wh/Kg και στις 240 Wh/L.

Εκεί όπου υπάρχει πραγματικά σημαντική αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας και της ειδικής ενέργειας, είναι στην περίπτωση των μπαταριών με ιόντα λιθίου. Στη περίπτωση αυτή, η χρήση στο ηλεκτρόδιο της καθόδου νέων υλικών από γραφίτη, με πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα, έχει επιτρέψει την παραγωγή μπαταριών με ενεργειακή πυκνότητα 400 Wh/L και ειδική ενέργεια 150 Wh/Kg. Οι τιμές τους αφορούν περιπτώσεις μπαταριών με μικρό κυλινδρικό σχήμα οι οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως σε ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Η παγκόσμια αγορά επαναφορτιζόμενων μπαταριών έχει φτάσει τα 20 .10⁹ \$ ετησίως. Στον Πίν. 5.1 παρουσιάζεται μια ενδεικτική κατανομή αυτού του ποσού σε σχέση με τις εφαρμογές που οι δευτερογενείς μπαταρίες χρησιμοποιούνται (Freedonia Group 1999).

Πίνακας 5.1 : Κόστος χρησιμοποίησης σε Παγκόσμιο επίπεδο δευτερογενών μπαταριών με βάση τη χρήση κατά το έτος 1999 (σε εκατομμύρια δολάρια).

Εφαρμογή	Είδος Μπαταρίας		
	Pb/οξύς	Αλκαλικές	Ιόντων Li
Οχήματα (SLI)	9600		
Βιομηχανικές Εφαρμογές	2700	600	
Μικρές ηλεκτρονικές συσκευές	200	2430	2500
Αποθήκευση Ενέργειας	130	30	
Στρατιωτικές Εφαρμογές	70	400	
Κίνηση μικρών οχημάτων (Βοηθητικών-Υβριδικών)	240		
Σύνολο	12940	3460	2500

Από τον πίνακα αυτό, ο οποίος ως σημειωθεί δεν περιλαμβάνει τη διάθεση μπαταριών σε Κίνα και πρώην Σοβιετική Ένωση, προκύπτει ότι οι μπαταρίες μολύβδου-οξέων κατέχουν το σημαντικότερο μερίδιο στην αγορά των δευτερογενών μπαταριών. Εντούτοις, από τη χρονική περίοδο που έγινε η παραπάνω καταγραφή, το μερίδιο αυτό έχει ελαττωθεί σημαντικά, εξαιτίας της αυξανόμενης χρησιμοποίησης των άλλων τύπων μπαταριών.

Στην περίπτωση δευτερογενών μπαταριών οι οποίες προορίζονται για μικρές ηλεκτρονικές συσκευές, οι αλκαλικού τύπου μπαταρίες καθώς και οι μπαταρίες ιόντων λιθίου μοιράζονται σχεδόν εξίσου την αγορά.

5.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Για την επιτυχή χρησιμοποίηση δευτερογενών μπαταριών, θα πρέπει να ικανοποιούνται συγκεκριμένα λειτουργικά χαρακτηριστικά τα οποία περιλαμβάνουν :

- Την ομαλή, αντιστρεπτή και αποτελεσματική διαδικασία φόρτισης και αποφόρτισης, κατά την οποία η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική και το αντίστροφο.
- Την ελαχιστοποίηση των φυσικών μεταβολών, οι οποίες περιορίζουν το κύκλο ζωής μιας μπαταρίας.

- Την απουσία χημικής δράσης, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε αδρανοποίηση των χημικών συστατικών τα οποία συνθέτουν το ηλεκτροχημικό στοιχείο. Ως αποτέλεσμα μιας τέτοιας λειτουργίας είναι ταυτόχρονη ελάττωση του χρόνου ζωής της μπαταρίας, η απώλεια της ενέργειάς της και η γενικότερη μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της.

Με βάση τα παραπάνω το εύρος των υλικών τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μιας δευτερογενούς μπαταρίας είναι σχετικά περιορισμένο. Στις επόμενες παραγράφους θα εξετάσουμε αναλυτικότερα τους τύπους και την συμπεριφορά των πιο κοινών δευτερογενών μπαταριών με βάση δεδομένες βιβλιογραφικές πηγές (Vincent και Scrosati 1997, Kiehne 2003, Linden 2003, Huggins 2009, Huber 1974, Gabano 1983), και τις αναφορές οι οποίες περιέχονται εντός αυτών.

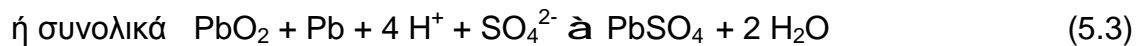
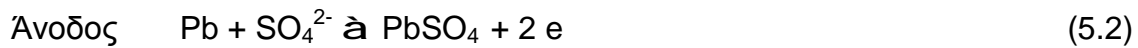
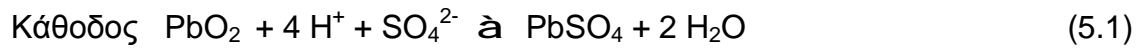
5.2.1. Μπαταρίες μολύβδου οξέος

Οι μπαταρίες μολύβδου οξέος συγκεντρώνουν πολλά από τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Η διαδικασία φόρτισης και αποφόρτισης είναι πλέον ομαλά αντιστρεπτή, ενώ το όλο ηλεκτροχημικό σύστημα δεν χαρακτηρίζεται από σημαντικές παράπλευρες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες περιορίζουν την προβλεπόμενη επίδοσή του. Επιπλέον ακόμα και στην περίπτωση που τόσο η ενεργειακή πυκνότητα όσο και η ειδική ενέργεια είναι σχετικά χαμηλές, η μπαταρία μολύβδου-οξέος λειτουργεί ομαλά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Τέλος μια σημαντική παράμετρος η οποία επηρεάζει την εκλογή μας ως προς την μπαταρία αυτή, είναι το χαμηλό κόστος το οποίο τη συνοδεύει αλλά και ο εξαιρετικά μεγάλος αριθμός προμηθευτών ανά τον κόσμο.

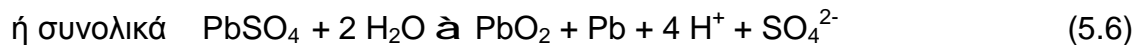
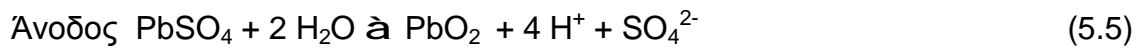
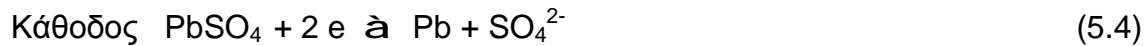
Ο σχεδιασμός των μπαταριών μολύβδου-οξέος έχει γίνει για διάφορες διαστάσεις. Οι διαστάσεις αυτές περιλαμβάνουν μικρά στοιχεία χωρητικότητας 1 Ah, μέχρι μπαταρίες των οποίων η χωρητικότητα υπερβαίνει τα 12000 Ah .

Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος περιλαμβάνουν μία κάθοδο διοξειδίου του μολύβδου, μια άνοδο από μόλυβδο με χαρακτηριστική σπογγώδη μορφή και διάλυμα θειικού οξέος ως ηλεκτρολύτη.

Οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας είναι:



Αντίστοιχα οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται κατά τη φόρτισή της είναι:



Εκτός όμως από πλεονεκτήματα οι μπαταρίες αυτές παρουσιάζουν και σημαντικά μειονεκτήματα. Τα μειονεκτήματα εστιάζονται στη σχετικά αργή και με αυξημένο κίνδυνο υπερθέρμανσης, επαναφόρτισή τους και στο μικρό σχετικά χρόνο ζωής (300-500 κύκλους).

Επίσης αμέσως μετά την εισαγωγή του ηλεκτρολύτη η μπαταρία θα πρέπει να παραμένει σε φορτισμένη κατάσταση προκειμένου να μην αδρανοποιηθούν τα ενεργά χημικά υλικά. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της θείωσης το οποίο συμβαίνει όταν η μπαταρία παραμένει αδρανής για μεγάλο χρονικό διάστημα, ή όταν η φόρτισή της είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Στην περίπτωση αυτή σχηματίζονται μεγάλοι κρύσταλλοι θειικού μολύβδου, οι οποίοι κατά την επαναφόρτιση δεν είναι εύκολο να μετατραπούν σε μολύβδο, διοξείδιο του μολύβδου και θειικό οξύ. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης της μπαταρίας. Σε ακραίες περιπτώσεις αυτοί οι κρύσταλλοι μπορούν να προκαλέσουν την καταστροφή των πλακών οι οποίες αποτελούν τα ηλεκτρόδια της μπαταρίας.

Ένα ακόμη μειονέκτημα των μπαταριών μολύβδου-οξέος είναι και η παραγωγή αερίων (υδρογόνου και οξυγόνου), κατά τη φόρτισή της. Η παραγωγή αυτών των αερίων μπορεί να προκαλέσει και διαρροή του ηλεκτρολύτη, ενώ ο κίνδυνος για μια έκρηξη σε περιπτώσεις φόρτισης μπαταριών μεγάλων διαστάσεων είναι αυξημένος. Εντούτοις όπως θα δούμε και παρακάτω η ανάπτυξη μπαταριών με ρυθμιζόμενη βαλβίδα απελευθέρωσης αυτών των αερίων (VRLA), διευκολύνει κατά πολύ τη χρησιμοποίησή τους.

Τέλος ένα ακόμη πρόβλημα το οποίο συνοδεύει τη χρησιμοποίηση των μπαταριών αυτών, είναι η τοξικότητα των στοιχείων που τις συνθέτουν.

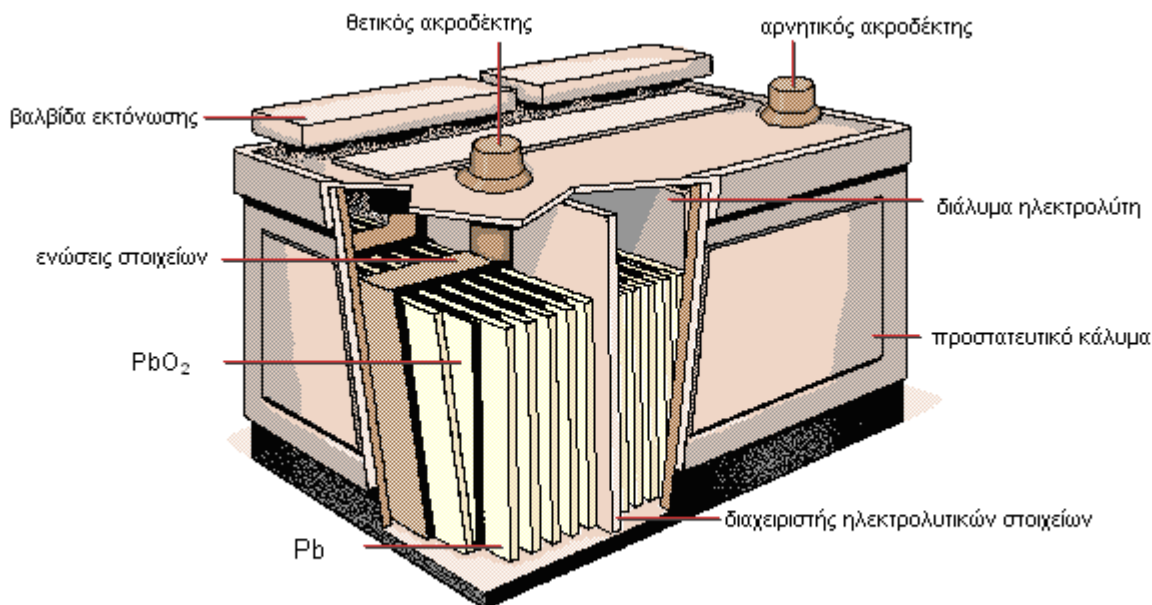
Όπως παρατηρούμε, οι βελτιώσεις οι οποίες έχουν γίνει από τότε που οι μπαταρίες αυτές πρωτοεμφανίστηκαν, έχουν αυξήσει κατά πολύ την αξιοπιστία τους.

Οι κυριότερες από τις βελτιώσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στις μπαταρίες αυτές, περιλαμβάνουν τη χρησιμοποίηση πλαστικού περιβλήματος (γεγονός το οποίο τις καθιστά ελαφρότερες), αλλά και τις τροποποιήσεις με στόχο τη βελτίωση του χρόνου ζωής τους . Ειδικά σε σχέση με την βελτίωση του χρόνου ζωής, η χρησιμοποίηση στα ηλεκτρόδια εκτός από μόλυβδο, ασβέστιο ή αντιμόνιο έχει ελαττώσει την απώλεια νερού η οποία παρατηρείται κατά τη διάρκεια της φόρτισης, Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η ανάγκη προσθήκης νέας ποσότητας νερού. Ταυτόχρονα οι μπαταρίες γίνονται ανθεκτικότερες όσον αφορά τη οξειδωσή τους, ενώ ελαττώνεται και η ταχύτητα αυτοαποφόρτισης τους, παραμένοντας φορτισμένες για μεγάλο χρονικό διάστημα .

Θα πρέπει να σημειωθεί όμως ότι οι μπαταρίες οι οποίες μαζί με τον μόλυβδο περιέχουν και αντιμόνιο, έχουν σημαντικά μεγαλύτερη ταχύτητα αυτοαπόφορτισης συγκρινόμενες με αυτές του ασβεστίου. Υπολογίζεται ότι η ταχύτητα αυτοαπόφορτισης μιας μπαταρίας μολύβδου αντιμονίου είναι της τάξης του 2-10 % ανά εβδομάδα, ενώ αυτή του ασβεστίου-μολύβδου 1-5 % ανά μήνα. Όμως η προσθήκη αντιμονίου προσφέρει σημαντική μηχανική σταθερότητα στα ηλεκτρόδια.

Η πιο σημαντική ίσως εξέλιξη στο χώρο των μπαταριών μολύβδου / οξέως είναι η εισαγωγή ρυθμιστικής βαλβίδας προκειμένου να απομακρύνονται τα παραγόμενα αέρια του οξυγόνου και του υδρογόνου. Οι μπαταρίες αυτές (VRLA), διαθέτουν μια βαλβίδα αντεπιστροφής, η οποία, όταν η ποσότητα των αερίων υπερβεί μια συγκεκριμένη τιμή, ανοίγει και απελευθερώνει τα αέρια αυτά στο περιβάλλον. Εν αντιθέσει με τις κοινές βαλβίδες ασφαλείας τις οποίες δυνατόν να φέρουν οι συνηθισμένοι τύπου μπαταρίες, οι βαλβίδες αυτές ανοίγουν μόνο σε ακραίες καταστάσεις και κλείνουν όταν η πίεση γίνει ίση με την ατμοσφαιρική. Το παραπάνω σύστημα συνδυάζεται με την παρουσία ενός καταλύτη, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει την επανένωση του παραγόμενου οξυγόνου με το υδρογόνο και το σχηματισμό νερού. Οι μπαταρίες αυτού του τύπου αποτελούν το 70% περίπου των μπαταριών οι οποίες χρησιμοποιούνται στο χώρο των τηλεπικοινωνιών και το 80% περίπου των μπαταριών οι οποίες χρησιμοποιούνται σε σταθεροποιητές τάσης.

Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος οι οποίες χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες οι οποίες χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις οχημάτων (SLI). Επιπλέον τα χαρακτηριστικά της κατασκευής είναι συνήθως καλύτερα και ποιοτικότερα .



Εικόνα 5.1: Μπαταρία μολύβδου οξέος

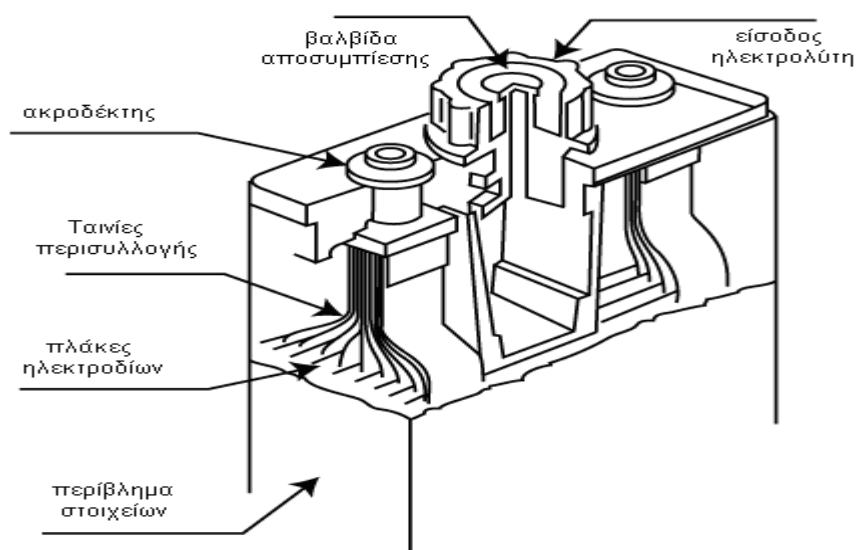
5.2.2 Δευτερογενείς αλκαλικές μπαταρίες

Οι δευτερογενείς αλκαλικές μπαταρίες χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη υδατικό διάλυμα βάσεως, όπως για παράδειγμα διάλυμα καυστικού καλίου (ΚΟΗ) ή καυστικού νατρίου (ΝαΟΗ). Θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων είναι λιγότερο ενεργά έναντι βασικών ηλεκτρολυτών σε σχέση με αντίστοιχους όξινους. Επιπλέον ο μηχανισμός φόρτισης και αποφόρτισης σε βασικούς ηλεκτρολύτες περιλαμβάνει μόνο τη μεταφορά οξυγόνου ή ιόντων υδροξυλίου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, ενώ η σύσταση και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της αποφόρτισης. Η τελευταία παρατήρηση παρουσιάζεται στις αντιδράσεις (5.7) – (5.9) που ακολουθούν . Οι αλκαλικές επαναφορτιζόμενες μπαταρίες περιλαμβάνουν μια σειρά από ηλεκτροχημικά στοιχεία τα σημαντικότερα των οποίων παρουσιάζονται στις παρακάτω ενότητες.

5.2.2.1. Μπαταρίες νικελίου καδμίου .

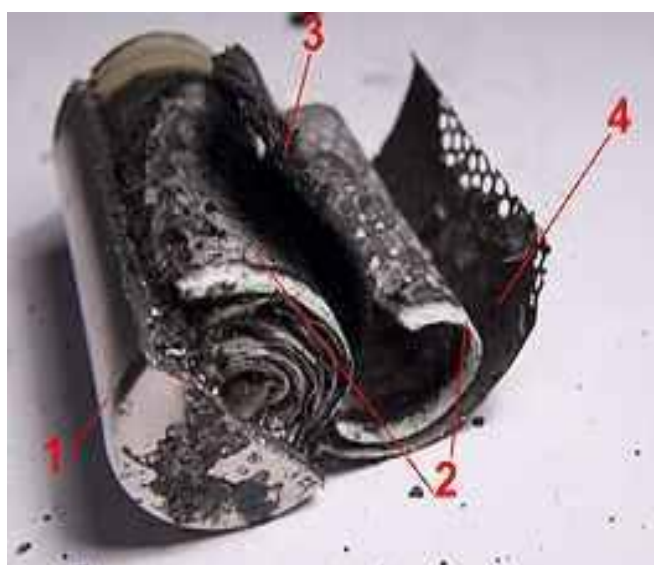
Οι δευτερογενείς μπαταρίες νικελίου-καδμίου (Ni/Cd) αποτελούν ίσως τις πιο δημοφιλείς μπαταρίες της κατηγορίας αυτής. Είναι διαθέσιμες σε ένα μεγάλο εύρος μεγεθών, ενώ διακρίνονται σε δύο διαφορετικά είδη. Στις σφραγισμένες (sealed) και σε αυτές οι οποίες διαθέτουν μια βαλβίδα αποσυμπίεσης (vented) . Οι τελευταίες κατά αναλογία με τις VRLA μπαταρίες ψευδαργύρου-οξέος, επιτρέπουν την απελευθέρωση των αερίων τα οποία δημιουργούνται στο εσωτερικό της. Στις σφραγισμένες μπαταρίες είναι απαραίτητο, τα αέρια τα οποία παράγονται να επαναντιδράσουν προκειμένου να μην δημιουργείται περίσσεια αερίων. Στις μπαταρίες οι οποίες διαθέτουν βαλβίδα αποσυμπίεσης, η παραγωγή οξυγόνου ή υδρογόνου η οποία προέρχεται για παράδειγμα από υψηλούς ρυθμούς φόρτισης, διοχετεύεται στο περιβάλλον. Με τον τρόπο αυτό οι μπαταρίες αυτού του είδους αυτού είναι ασφαλέστερες και ο κίνδυνος καταστροφής τους κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης ή της φόρτισης, είναι σχετικά περιορισμένος. Εντούτοις το γεγονός της δυνατότητας απελευθέρωσης αερίων, σημαίνει ότι θα πρέπει να υπάρχει περίσσεια νερού στα στοιχεία, ενώ η όποια απώλεια νερού θα πρέπει περιοδικά να αναπληρώνεται.

Στο Σχ. 5.3 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται μια μπαταρία νικελίου καδμίου αυτού του είδους.



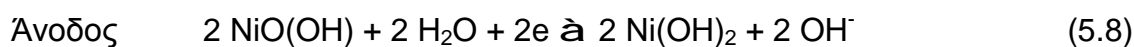
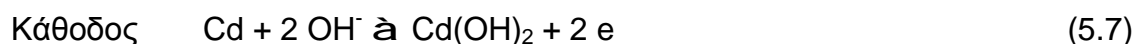
Σχήμα 5.3: Μπαταρία Ni/Cd με βαλβίδα αποσυμπίεσης

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο νικελίου-καδμίου αποτελείται από ένα θετικό ηλεκτρόδιο τρισθενούς νικελίου, ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο καδμίου, ένα διαχωριστικό μέσο και ένα διάλυμα βάσης ως ηλεκτρολύτη. Οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου έχουν συνήθως μεταλλικό περίβλημα και είναι εφοδιασμένες με μια μονωτική πλάκα. Το θετικό και αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι υπό την μορφή ρολού σε ένα σπειροειδές σχήμα (Εικ.5.2) το οποίο βοηθά ώστε να παρέχεται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ρεύματος σε σύγκριση με την ποσότητα ρεύματος η οποία παρέχεται από μια ίδια μπαταρία η οποία δεν έχει αυτή τη διάταξη. Αυτό γιατί η κυλινδρική μορφή η οποία μπορεί να χαρακτηρίζει τα λοιπά αλκαλικά ηλεκτροχημικά στοιχεία, δημιουργεί μια σχετικά μικρή επιφάνεια επαφής μεταξύ ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίου και έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της μέγιστης δυνατότητας παροχής ηλεκτρικού ρεύματος.



Εικόνα 5.2: Μπαταρία νικελίου καδμίου (1 εξωτερικό περίβλημα, 2 διαχωριστής ,3 Θετικό Ηλεκτρόδιο, 4 Αρνητικό Ηλεκτρόδιο)

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης λαμβάνουν χώρα σε μια τέτοια μπαταρία είναι :



Κατά τη διαδικασία της φόρτισης οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα, είναι ακριβώς οι αντίθετες από τις παραπάνω.

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία νικελίου-καδμίου έχουν ονομαστική τάση 1,2 V, η οποία είναι χαμηλότερη του 1,5 V που παρουσιάζουν οι μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα ή και άλλες αλκαλικές μπαταρίες. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου, δεν είναι πάντα σίγουρο ότι μπορούν αντικαταστήσουν τις υπόλοιπες σε όλες τις εφαρμογές. Εντούτοις μπορούν να αντικαταστήσουν πολλές από τις πρωτογενείς μπαταρίες, οι οποίες λειτουργούν μέχρι 0,9-1,0 V. Θα πρέπει να σημειωθεί εντούτοις, ότι το σημείο στο οποίο αποφορτίζονται οι μπαταρίες αυτές διαφέρει πολύ λίγο από την ονομαστική τους τάση .

Τα πλεονεκτήματα μιας μπαταρίας νικελίου καδμίου περιλαμβάνουν τη χαμηλή εσωτερική αντίσταση, τη δυνατότητα υψηλού ρυθμού φόρτισης και αποφόρτισης, την επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης, το μεγάλο εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας (μέχρι και 70°C), τον ικανοποιητικό αριθμό κύκλων ζωής (μπορεί να φτάσει και τις 1000), τη δυνατότητα να αποθηκεύονται φορτισμένες ή αφόρτιστες χωρίς να δημιουργούνται περαιτέρω προβλήματα, αλλά και τη δυνατότητα να διατίθενται σε μεγάλο εύρος μεγεθών και χωρητικότητας. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα δεν είναι παράξενο που μέχρι τη δεκαετία του 2000, ο αριθμός των παραγόμενων μπαταριών νικελίου καδμίου, έφθανε ετησίως μέχρι και 1,5 δισεκατομμύριο στήλες σε παγκόσμιο επίπεδο.

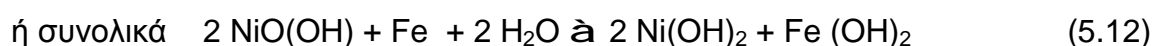
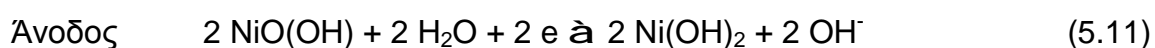
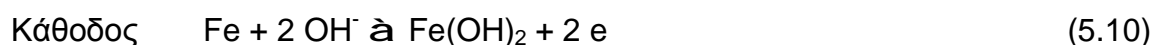
Τα μειονεκτήματα των μπαταριών νικελίου-καδμίου περιλαμβάνουν τα συνήθη προβλήματα τα οποία συνδέονται με την υπερφόρτωση μιας δευτερογενούς μπαταρίας. Έτσι σε περίπτωση υπερφόρτωσης δημιουργείται υδρογόνο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και οξυγόνο στο θετικό. Για την αποφυγή της υπερβολικής έκλυσης υδρογόνου, πολλές φορές το ηλεκτρόδιο της ανόδου σχεδιάζεται ώστε να έχει μεγαλύτερη χωρητικότητα από αυτό της καθόδου. Το χαρακτηριστικότερο ίσως πρόβλημα των μπαταριών νικελίου-καδμίου είναι το φαινόμενο μνήμης το οποίο τις διακρίνει. Σύμφωνα με αυτό όταν η συγκεκριμένη μπαταρία χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές, έχει καταγράψει κατά κάποιον τρόπο το σημείο αποφόρτισής της και ενώ είναι φορτισμένη επιστρέφει ταχύτατα στην τάση στην οποία θεωρείται αποφορτισμένη, χωρίς να έχει αποδώσει την προβλεπόμενη χωρητικότητα. Τέλος ένα πρόβλημα το οποίο έχει να κάνει με την μπαταρία αυτή είναι η τοξικότητα των υλικών τα οποία χρησιμοποιούνται. Το κάδμιο το οποίο αποτελεί συνήθως το 6% του βάρους μιας τέτοιας μπαταρίας, είναι ένα ισχυρά τοξικό μέταλλο έναντι του περιβάλλοντος, αλλά

και έναντι του ανθρώπου. Για το λόγο αυτό η χρησιμοποίησή τους ειδικά στις Η.Π.Α. έχει ελαττωθεί σημαντικά και επιτρέπεται σε περιπτώσεις που περιλαμβάνουν ιατρικές χρήσεις, συστήματα συναγερμού και φωτισμού ασφαλείας. Στο γεγονός αυτό συνέτεινε και η ανάπτυξη νέων αντίστοιχων μπαταριών όπως αυτές νικελίου-μεταλλικών υδριδίων και ιόντων λιθίου.

5.2.2.2 Μπαταρίες νικελίου σιδήρου (Ni-Fe)

Οι μπαταρίες αυτές παρουσιάστηκαν το 1900 από τον T. Edison και χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή σε δονήσεις, υψηλές θερμοκρασίας, αλλά και γενικότερες καταπονήσεις, κάτι το οποίο βοηθάει στη χρησιμοποίησή τους σε ορυχεία. Τα τελευταία χρόνια, η εφαρμογή τους μελετάται σε περιπτώσεις συστημάτων παραγωγής ηλιακής και αιολικής ενέργειας, αλλά και σε περιπτώσεις σκαφών και πλοίων. Στα πλεονεκτήματα της μπαταρίας είναι και ο υψηλός χρόνος ζωής που τη διακρίνει και μπορεί κάτω από κατάλληλη χρήση να φτάσει και τα 30 χρόνια, ενώ σε γενικές γραμμές δεν επιβαρύνει σοβαρά το περιβάλλον. Ταυτόχρονα μπορεί να παραμείνει αφόρτιστη για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς να δημιουργηθεί σοβαρή βλάβη.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης λαμβάνουν χώρα σε μια τέτοια μπαταρία είναι :



Κατά τη διαδικασία της φόρτισης, οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα είναι ακριβώς οι αντίθετες από τις παραπάνω.

Η τάση ανοικτού κυκλώματος η οποία συνοδεύει τις μπαταρίες αυτές είναι 1,4 V, η οποία πέφτει στα 1,2 V κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας. Το μείγμα των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούμε, περιλαμβάνει και τη χρησιμοποίηση υδροξειδίου του λιθίου (LiOH), το οποίο γενικά βελτιώνει τις επιδόσεις του στοιχείου.

Έκτος όμως από τα πλεονεκτήματα υπάρχουν και σημαντικά μειονεκτήματα τα οποία περιλαμβάνουν, τη χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, τον υψηλό χρόνο

αυτοαποφόρτισης (γεγονός που καθιστά αναγκαία τη συχνή φόρτισή της), το μεγάλο βάρος και τον όγκο που συνήθως τη χαρακτηρίζουν.

Και σε αυτή την περίπτωση οι μπαταρίες νεότερης γενιάς έχουν υποκαταστήσει τη χρησιμοποίησή της.

5.2.2.3. Μπαταρίες ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου (Zn/Ag_2O).

Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου αποτελούν μια πολύ καλή περίπτωση δευτερογενούς μπαταρίας, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και χαμηλή εσωτερική αντίσταση, γεγονός το οποίο της επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις όπου έχουμε υψηλούς ρυθμούς αποφόρτισης. Με βάση τα παραπάνω η μπαταρία αυτή είναι κατάλληλη σε στρατιωτικές εφαρμογές όπως για παράδειγμα χρησιμοποίηση της σε υποβρύχια ή σε διαστημικές εφαρμογές, αλλά και σε ακουστικά βοηθήματα και ηλεκτρονικές συσκευές, όπου το ζητούμενο είναι η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα.

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο οξειδίου του αργύρου ως κάθοδο και ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου ως άνοδο. Ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι συνήθως υδροξείδιο του νατρίου ή υδροξείδιο του καλίου. Η συνολική αντίδραση η οποία επιτελείται είναι:



Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου παρουσιάζουν και σημαντικά μειονεκτήματα. Έτσι το κόστος μιας τέτοιας μπαταρίας είναι σημαντικά υψηλό, γεγονός το οποίο δεν της επιτρέπει να έχει ευρύτερη χρησιμοποίηση. Ταυτόχρονα οι επιδόσεις της σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με τις άλλες δευτερογενείς αλκαλικού τύπου μπαταρίες, ενώ και οι κύκλοι ζωής είναι ιδιαίτερα λίγοι.

Προς την κατεύθυνση παραλαβής μπαταριών αργύρου με βελτιωμένες τις παραπάνω ιδιότητες ήταν και η ανάπτυξη των μπαταριών καδμίου-οξειδίου του αργύρου. Παρά το γεγονός ότι οι μπαταρίες αυτές είχαν καλύτερη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες και περισσότερους κύκλους ζωής, υστερούσαν σημαντικά σε σύγκριση με τις μπαταρίες νικελίου-καδμίου, ενώ και η ενεργειακή του πυκνότητα

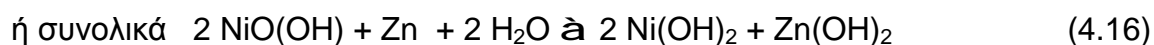
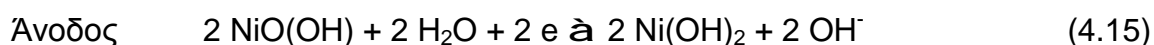
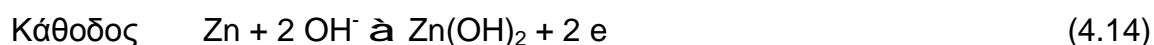
είναι ανάμεσα σε αυτή του νικελίου-καδμίου και του ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου. Ταυτόχρονα και το κόστος μιας τέτοιας μπαταρίας είναι πολύ υψηλό αφού τόσο το κάδμιο όσο και το οξείδιο του αργύρου είναι ακριβά υλικά. Ουσιαστικά μια τέτοια μπαταρία δεν μπήκε σχεδόν ποτέ σε εμπορική χρήση.

5.2.2.4. Μπαταρίες νικελίου ψευδαργύρου (Ni-Zn).

Οι μπαταρίες νικελίου-ψευδαργύρου έχουν χαρακτηριστικά μεταξύ αυτών του νικελίου-καδμίου και του νικελίου-οξειδίου του αργύρου. Η ενεργειακή τους πυκνότητα είναι διπλάσια αυτής των μπαταριών νικελίου-καδμίου, αλλά ο κύκλος ζωής τους είναι σχετικά χαμηλός, εξαιτίας της δραστικότητας και διάβρωσης του ψευδαργύρου σε αλκαλικό διάλυμα. Αποτέλεσμα αυτής της διάβρωσης είναι η βαθμιαία ελάττωση της χωρητικότητας της μπαταρίας, ενώ σταδιακά το παραγόμενο υδρογόνο οδηγεί σε ρήξη και καταστροφή το στοιχείο. Η αντίδραση αυτή έχει παρατηρηθεί και στις μπαταρίες ψευδαργύρου-οξειδίου του αργύρου (Zn/Ag₂O).

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο ψευδαργύρου-καδμίου αποτελείται από ένα θετικό ηλεκτρόδιο τρισθενούς νικελίου και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης λαμβάνουν χώρα σε μια τέτοια μπαταρία είναι :



Κατά τη διαδικασία της φόρτισης οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα είναι ακριβώς οι αντίθετες από τις παραπάνω.

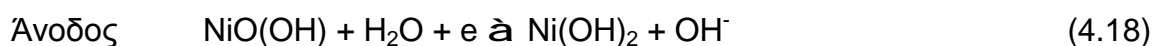
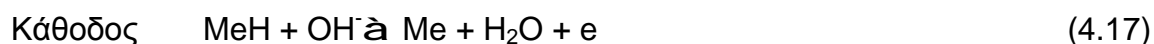
Προς την κατεύθυνση βελτίωσης των ιδιοτήτων των μπαταριών αυτών, χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά πρόσθετων ενώσεων στο ηλεκτρόδιο της καθόδου (π.χ. υδράργυρος), αλλά και ελάττωση της συγκέντρωσης του διαλύματος καυστικού καλίου που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης. Και οι δύο αυτές τροποποιήσεις επιμήκυναν σημαντικά τον κύκλο ζωής των μπαταριών, με αποτέλεσμα τη χρήση τους πλέον και σε εμπορικούς σκοπούς όπως για παράδειγμα για την κίνηση ηλεκτρικών δικύκλων σε Η.Π.Α. και Ασία.

5.2.2.5 Μπαταρίες νικελίου-μεταλλικών υδριδίων.

Οι μπαταρίες νικελίου-μεταλλικών υδριδίων μοιάζουν πάρα πολύ με τις σφραγισμένες (sealed) αλκαλικές μπαταρίες νικελίου-καδμίου. Μόνο που στην περίπτωση αυτή το ενεργό υλικό στο αρνητικό ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι το υδρογόνο, το οποίο βρίσκεται σε μορφή μεταλλικού υδριδίου. Το ηλεκτρόδιο αυτό είναι κατασκευασμένο από κράματα λανθανιδών ή σπανίων γαιών, τα οποία ως μεταλλικά υδρίδια έχουν τη δυνατότητα να κατακρατούν ή να απελευθερώνουν υψηλά ποσά υδρογόνου, χωρίς επιπρόσθετη πίεση. Τα ποσά αυτά μπορεί να φθάσουν μέχρι και 1000 φορές τον όγκο του χρησιμοποιούμενου κράματος ενώ η σωστή επιλογή των συστατικών και των αναλογιών του κράματος επιτρέπει ώστε η διαδικασία αυτή να πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου.

Ουσιαστικά η εμπορική εκμετάλλευση των μπαταριών αυτών άρχισε το 1986 από τον Stanford Ovshinsky ιδρυτή της Ovonics.

Παρουσιάζοντας τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στα δύο ηλεκτρόδια θα σημειώναμε, ότι στο ηλεκτρόδιο της ανόδου πραγματοποιούνται οι ίδιες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε μια τυπική άνοδο μπαταρίας νικελίου. Στη κάθοδο όμως τα πράγματα είναι τελείως διαφορετικά. Εδώ και κατά τη διάρκεια της φόρτισης τα άτομα του υδρογόνου αντιδρούν με το μέταλλο της καθόδου δίνοντας υδρίδια του μετάλλου. Η αντίστροφη διαδικασία συμβαίνει κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης, όπου το υδρογόνο αφήνει γυμνό το μέταλλο ως προϊόν της αποφόρτισης. Έτσι οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης είναι :



Ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης για το στοιχείο αυτό, είναι διάλυμα υδροξειδίου του καλίου και η ονομαστική τάση είναι 1,2 V.

Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα των μπαταριών νικελίου-μεταλλικών υδριδίων είναι η υψηλή ενεργειακή τους πυκνότητα η οποία είναι 50% μεγαλύτερη των αντίστοιχων νικελίου-καδμίου και η χαμηλή εσωτερική τους αντίσταση, η οποία όμως δεν είναι τόσο χαμηλή όσο αυτή την οποία παρουσιάζουν οι νικελίου καδμίου.

Επιπλέον χαρακτηρίζονται από πολύ γρήγορη δυνατότητα φόρτισης, ενώ παρουσιάζουν κύκλο ζωής με τουλάχιστον 500 επαναφορτίσεις. Έχουν επίσης μια επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης και μπορούν να λειτουργούν σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά τους, είναι το γεγονός ότι εν αντιθέσει προς τις μπαταρίες νικελίου-καδμίου, είναι φιλικές προς το περιβάλλον.

Τα μειονεκτήματα των μπαταριών αυτών είναι ο υψηλός ρυθμός αυτοαποφόρτισης που τις διακρίνει, το 'φαινόμενο μνήμης' που υφίσταται και σε αυτές (αν και σε πιο περιορισμένο βαθμό σε σχέση με τις μπαταρίες νικελίου-καδμίου), οι υψηλοί ρυθμοί αποφόρτισης, η χαμηλή ονομαστική τάση και χωρητικότητα του στοιχείου, αλλά και η περιορισμένη ποσότητα σπάνιων γαιών.

Σήμερα οι εφαρμογές των μπαταριών νικελίου-μεταλλικών υδριδίων περιλαμβάνουν χρήσεις σε κάμερες, κινητά τηλέφωνα, μικρές ηλεκτρικές μηχανές, παιχνίδια, ιατρικές εφαρμογές και εφαρμογές που αφορούν διαδικασίες κίνησης όπως ηλεκτρικά υβριδικά αυτοκίνητα καθώς και ηλεκτρικά οχήματα.

5.2.2.6. Μπαταρίες ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου (Zn/MnO₂).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αρκετά από τα συστήματα τα οποία έχουν εφαρμοσθεί σε πρωτογενείς μπαταρίες έχουν χρησιμοποιηθεί και για δευτερογενείς. Η πιο σημαντική από τις προσπάθειες αυτές αφορά το σύστημα ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου. Οι μπαταρίες του τύπου αυτού χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή χωρητικότητα συγκρινόμενη με όλες τις άλλες δευτερογενείς μπαταρίες και αρκετά χαμηλό κόστος. Εντούτοις η χρησιμοποίησή της περιορίζεται από τον περιορισμένο κύκλο ζωής που τη διακρίνει και τις γενικά χαμηλότερες υπόλοιπες επιδόσεις.

5.2.3. Μπαταρίες λιθίου.

Το λίθιο είναι το ελαφρότερο απ' όλα τα μέταλλα και θεωρητικά έχει τη δυνατότητα να επιπλέει το νερό. Η θέση του στον πίνακα με την ηλεκτροχημική δράση των μετάλλων, το καθιστά ως ένα από τα δραστικότερα μεταλλικά στοιχεία.

Αποτέλεσμα όλων αυτών ήταν η προσπάθεια χρησιμοποίησης του λιθίου προκειμένου να κατασκευάσουμε μπαταρίες οι οποίες, να διακρίνονται από υψηλή ενέργεια και ισχύ, αλλά ταυτόχρονα να έχουν και χαμηλό βάρος. Προς την κατεύθυνση αυτή αναπτύχθηκαν μια σειρά μπαταριών η λειτουργία των οποίων, βασίζεται στη χημική συμπεριφορά και τις αντιδράσεις του λιθίου και των ενώσεών του.

Οι μπαταρίες λιθίου αποτελούν και στην περίπτωση των δευτερογενών εφαρμογών την πιο αξιόπιστη ίσως επιλογή και χρησιμοποιούνται σε μια σειρά από συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές, φωτογραφικές μηχανές αλλά και αυτοκίνητα.

Η ευρύτατη αποδοχή των μπαταριών λιθίου βασίζεται στα πλεονεκτήματα τα οποία συγκεντρώνει η χρησιμοποίησή τους. Έτσι χαρακτηρίζονται από υψηλή τάση, η οποία φτάνει τα 3,6 V ανά ηλεκτροχημικό στοιχείο. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι για την επίτευξη υψηλών τάσεων απαιτούνται λιγότερα ηλεκτροχημικά στοιχεία με ότι αυτό συνεπάγεται από πλευράς κόστος. Για παράδειγμα ένα στοιχείο λιθίου, μπορεί να αντικαταστήσει τρία στοιχεία νικελίου-καδμίου η τάση του καθενός δεν υπερβαίνει τα 1,2 V. Επιπλέον η πολύ υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και ισχύ των μπαταριών λιθίου σε συνδυασμό με το χαμηλό τους βάρος μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά τη χρησιμοποίησή τους, σε εφαρμογές που απαιτείται ή επιδιώκεται ελάττωση του βάρους της μπαταρίας. Ταυτόχρονα μπορούν να αποφορτισθούν κάτω από πολύ έντονους ρυθμούς, οι οποίοι μπορούν να φτάσουν ή και να υπερβούν ακόμη τα 40C, ενώ και η φόρτισή τους μπορεί να είναι επίσης ταχύτατη. Η αποφόρτιση μάλιστα των μπαταριών λιθίου είναι υψηλού βάθους, με αποτέλεσμα η μπαταρία να χαρακτηρίζεται από σταθερή τάση για το 80% περίπου της καμπύλης αποφόρτισης. Αντίθετα μια μπαταρία μολύβδου οξέος διατηρεί σταθερή την τάση μόνο στο 50 % της συνολικής αποφόρτισής της. Σχετικά με τη φόρτιση των μπαταριών αυτών θα πρέπει να επισημανθεί ότι πραγματοποιείται με συνεχές ρεύμα και σταθερή ένταση, ενώ η μπαταρία διαρκεί περισσότερο όταν φορτίζεται περιοδικά και δεν αφήνεται να αποφορτισθεί πλήρως.

Οι μπαταρίες λιθίου διακρίνονται από υψηλό χρόνο ζωής ο οποίος μπορεί να ξεπεράσει τους 1000 κύκλους και κάτω από ορισμένες συνθήκες να φθάσει και τους 3000 κύκλους λειτουργίας. Ταυτόχρονα χαρακτηρίζονται από ένα εξαιρετικά βραδύ ρυθμό αυτοαποφόρτισης ο οποίος στη χειρότερη περίπτωση είναι της τάξης του 5% ανά μήνα. Τα παραπάνω γεγονότα αντισταθμίζουν σε μεγάλο βαθμό το υψηλό αρχικό κόστος αυτών των μπαταριών. Επιπλέον δεν υπάρχουν φαινόμενα μνήμης τα οποία να περιορίζουν την επίδοση ανά κύκλο λειτουργίας κάτι το οποίο συμβαίνει με τις μπαταρίες νικελίου. Οι κατασκευαστές μπαταριών λιθίου θέτουν ως ικανοποιητικό κόστος για την λειτουργία των μπαταριών αυτών τα 300\$ / kWh, το οποίο όμως στην παρούσα χρονική περίοδο δεν έχουμε καταφέρει να το προσεγγίσουμε σε όλες τις περιπτώσεις των εφαρμογών των μπαταριών αυτών.

Ένα ακόμη πρόσθετο στοιχείο το οποίο συνηγορεί υπέρ της ευρείας χρησιμοποίησής του είναι το ότι οι ηλεκτρολύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται δεν είναι υδατικής φύσεως, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι περιορίζονται διαβρώσεις και διαρροές.

Οι μπαταρίες λιθίου όμως εκτός από πλεονεκτήματα συγκεντρώνουν και συγκεκριμένα μειονεκτήματα.

Έτσι η αντίσταση την οποία παρουσιάζουν είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των μπαταριών νικελίου-καδμίου.

Στις περιπτώσεις στις οποίες απαιτείται παροχή υψηλής ισχύος, το κόστος των μπαταριών λιθίου είναι πολύ υψηλότερο συγκρινόμενο με αυτό των μπαταριών μολύβδου. Εντούτοις προς την κατεύθυνση ελάττωσης του κόστους, τα τελευταία χρόνια καταβάλλεται σημαντική προσπάθεια και η χρησιμοποίηση των μπαταριών λιθίου επεκτείνεται σε ολοένα και περισσότερες -μεγαλύτερης ισχύος- εφαρμογές.

Επίσης η αστάθεια και υψηλή δραστικότητα του λιθίου μπορεί να αποτελέσει σημαντικό πρόβλημα και ως εκ τούτου ο σχεδιασμός και η κατασκευή της μπαταρίας θα πρέπει να είναι εξαιρετικά προσεγμένοι, προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα δυσλειτουργίας κατά τη χρήση, αλλά και κατά τη διακίνηση του υλικού. Η χρησιμοποίηση το τελευταίο χρονικό διάστημα μπαταριών πολυμερών /λιθίου έχει ως στόχο την παράκαμψη του προβλήματος αυτού.

Άλλα προβλήματα τα οποία έχουν ανακύψει από τη χρησιμοποίηση των μπαταριών λιθίου, είναι η μη ικανοποιητική συμπεριφορά και λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και η αποικοδόμηση την οποία υφίστανται τα ηλεκτροχημικά στοιχεία σε αποφορτίσεις που καταλήγουν να είναι μικρότερες των 2

V. Ταυτόχρονα όταν η φόρτιση υπερβεί συγκεκριμένες τιμές το αποτέλεσμα, σε επίπεδο ηλεκτροχημικού στοιχείου, ακόμα και εάν δεν συμβεί κάποιο ατύχημα μπορεί να καταστροφικό.

Ανεξαρτήτως πάντως των όποιων μειονεκτημάτων των μπαταριών αυτών, τα πλεονεκτήματα τα οποία προσφέρει η χρησιμοποίησή τους υπερκαλύπτουν τα μειονεκτήματα. Η έρευνα στον τομέα των μπαταριών αυτών, έχει πολλά ακόμη να προσφέρει προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης συνθετότερων και πιο αποτελεσματικών ηλεκτροχημικών συστημάτων. Για παράδειγμα η χρήση νανο-υλικών στην κατασκευή των ηλεκτροδίων, δίνει τη δυνατότητα για μεγαλύτερη δραστική επιφάνεια, η οποία συνδέεται με αυξημένη χωρητικότητα και μεγαλύτερη ποσότητα παρεχόμενου ρεύματος.

Στις επόμενες ενότητες θα αναπτυχθούν μερικά ηλεκτροχημικά συστήματα τα οποία βασίζονται σε ενώσεις του λιθίου.

Έτσι από το 1991 η Sony έχει εισαγάγει στην αγορά τις πρώτες μπαταρίες ιόντων λιθίου. Στις μπαταρίες αυτές η άνοδο αποτελείται από ένα μείγμα λιθίου σε άνθρακα ή γραφίτη και η κάθοδο από ενώσεις οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να απελευθερώνουν ιόντα λιθίου. Συνήθως στην κάθοδο έχουμε μείγματα λιθίου με οξειδία μετάλλων όπως μείγμα λιθίου-οξειδίου του κοβαλτίου (LiCoO_2), λιθίου - οξειδίου του μαγγανίου (LiMn_2O_4) και λιθίου-οξειδίου του νικελίου (LiNiO_2). Ο ηλεκτρολύτης στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι άλας του λιθίου διαλυμένο σε έναν οργανικό διαλύτη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αλάτων του λιθίου τα οποία χρησιμοποιούνται, είναι το άλας του λιθίου με εξαφθοριούχο φώσφορο (LiPF_6), αλλά και το υπερχλωρικό λίθιο (LiClO_4). Ο συνηθέστερος οργανικός διαλύτης ο οποίος επιλέγεται, είναι ο ανθρακικός εστέρας της αιθυλενογλυκόλης και εναλλακτικά ο ανθρακικός διαιθυλεστέρας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τάση, η χωρητικότητα, ο χρόνος ζωής ακόμα και η ασφάλεια μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου μεταβάλλονται σε σημαντικό βαθμό, ανάλογα με τα υλικά τα οποία έχουμε επιλέξει για την κατασκευή της μπαταρίας. Στον Πίν. 5.2 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται μερικά χαρακτηριστικά των δευτερογενών μπαταριών ιόντων λιθίου συναρτήσει του υλικού κατασκευής της καθόδου.

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά δευτερογενών μπαταριών ιόντων λιθίου με βάση το υλικό της καθόδου

Υλικό καθόδου	Τάση (V)	Χωρητικότητα (mAh/g)	Ειδική ενέργεια (kWh/Kg)
LiCoO ₂	3,7	140	0,518
LiMn ₂ O ₄	4,0	100	0,400
LiNiO ₂	3,5	180	0,635
LiFePO ₄	3,3	150	0,495
LiFePO ₄ F	3,6	115	0,414
LiCo _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	3,6	160	0,576

Κατά αντίστοιχο τρόπο και ανάλογα με το υλικό της ανόδου θα έχουμε αντίστοιχη μεταβολή στα χαρακτηριστικά της μπαταρίας (Πίν. 5.3).

Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά δευτερογενών μπαταριών ιόντων λιθίου με βάση το υλικό της ανόδου

Υλικό ανόδου	Τάση (V)	Χωρητικότητα (mAh/g)	Ειδική ενέργεια (kWh/Kg)
Γραφίτης	0,1-0,2	374	0,0372-0,0744
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1-2	160	0,16-0,32
Li _{4,4} Si	0,5-1	4212	2,106-4,212
Li _{4,4} Ge	0,7-1,2	1624	1,137-1,949

Κατά τη λειτουργία (αποφόρτιση) μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου, τα ιόντα λιθίου (Li⁺), μεταφέρονται με τη βοήθεια του ηλεκτρολύτη, από το αρνητικό ηλεκτρόδιο της ανόδου στο θετικό ηλεκτρόδιο της καθόδου. Κατά τη φόρτιση της μπαταρίας η εξωτερική παρεχόμενη ενέργεια, έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση των ιόντων αυτών προς την αντίθετη κατεύθυνση και την ενσωμάτωσή τους στο πορώδες υλικό της ανόδου.

Οι ημιαντιδράσεις οι οποίες μπορούν να περιγράψουν το τι ακριβώς συμβαίνει στην άνοδο και στην κάθοδο του συγκεκριμένου ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι :



Κατά τις παραπάνω αντιδράσεις και συγκεκριμένα κατά τη μεταφορά των ιόντων λιθίου από την κάθοδο στην άνοδο, το κοβάλτιο (Co) οξειδώνεται από την οξειδωτική βαθμίδα +4 στην οξειδωτική βαθμίδα +3. Το αντίθετο συμβαίνει κατά την

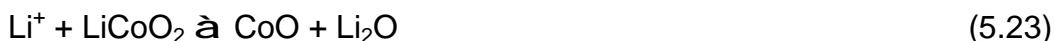
διάρκεια της φόρτισης. Φυσικά δεν χρειάζεται να ανφερούμε ότι κατά τη διάρκεια της φόρτισης οι αντιδράσεις (5.20) και (5.21) πραγματοποιούνται κατά την αντίθετη φορά.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει οι δευτερογενείς μπαταρίες λιθίου, είναι ευαίσθητες τόσο στην υπερφόρτιση όσο και στην υπερβολική αποφόρτιση.

Έτσι στην περίπτωση κατά την οποία η φόρτιση πραγματοποιείται σε τάση μεγαλύτερη των 5,2 V αυτό το οποίο συμβαίνει είναι η διάσπαση του LiCoO_2 όπως περιγράφεται στην αντίδραση (5.22)



Ταυτόχρονα σε περιπτώσεις υπερβολικής αποφόρτισης στο ηλεκτρόδιο της καθόδου πραγματοποιείται η παρακάτω μη αντιστρεπτή αντίδραση, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό οξειδίου του λιθίου.



Οι πολυμερείς μπαταρίες ιόντων λιθίου, οι οποίες άρχισαν να παρουσιάζονται στην αγορά το 1996, βασίζουν τη λειτουργία τους στις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι στις πολυμερείς μπαταρίες ιόντων λιθίου, ο ηλεκτρολύτης δεν είναι σε υγρή μορφή και το άλας του λιθίου βρίσκεται σε ένα στερεό πολυμερές, όπως για παράδειγμα πολυακρυλονιτρίλιο ή πολυαιθυλενοξειδίο. Το γεγονός αυτό έχει ως πλεονέκτημα η κατασκευή των μπαταριών αυτών να είναι χαμηλότερου κόστους, ενώ μπορεί να λάβει ένα μεγάλο αριθμό διαμορφώσεων και σχημάτων. Έτσι ενώ οι μπαταρίες ιόντων λιθίου απαιτούν ένα σκληρό, μεταλλικό τις περισσότερες φορές περίβλημα, οι πολυμερείς μπαταρίες λιθίου διατίθενται ως ένα σχετικά εύκαμπτο προϊόν, το οποίο τις περισσότερες φορές περιλαμβάνει τα ηλεκτρόδια σε μορφή φύλλων σε πλαστικό περίβλημα. Το γεγονός αυτό μπορεί να επιφέρει όφελος έως και 20% αναφορικά με το βάρος του.

Φυσικά υπάρχουν και συγκεκριμένα μειονεκτήματα από τη χρήση του στερεού ηλεκτρολύτη και αυτά εντοπίζονται κυρίως στο γεγονός, ότι η συνολική επιφάνεια επαφής μεταξύ ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίου, είναι πλέον σχετικά περιορισμένη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ταχύτητα μεταφοράς του ρεύματος να είναι ελαττωμένη χωρίς φυσικά να είναι ελαττωμένη η χωρητικότητα.

Η τάση των πολυμερών μπαταριών λιθίου ποικίλει από 2,7 V στην περίπτωση που είναι αφορτιστες, μέχρι και τα 4,23 V στην περίπτωση που είναι πλήρως φορτισμένες. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την αποφόρτιση των μπαταριών η τάση δεν θα πρέπει να κατεβαίνει κάτω από τα 3 V, διαφορετικά τα προβλήματα τα οποία δημιουργούνται στα ηλεκτρόδια θα οδηγήσουν στην απώλεια της δυνατότητας

πλήρους φόρτισης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε περίπτωση υπερφόρτισης, είναι πολύ πιθανός ο κίνδυνος ατυχήματος και για τον λόγο αυτό θα πρέπει να υπάρχει (όπως και στις περιπτώσεις των άλλων δευτερογενών μπαταριών) ειδικό κύκλωμα ασφαλείας που να διακόπτει τη φόρτιση. Ειδικά η φόρτιση των πολυμερών μπαταριών λιθίου είναι ταχύτερη και η πλήρη φόρτιση δεν διαρκεί περισσότερο από μία ώρα. Το 2008 μάλιστα κυκλοφόρησε από την Toshiba μία καινούργια σχεδίαση, η οποία προσφέρει τη δυνατότητα να φορτισθεί η μπαταρία κατά 90% μέσα σε χρονικό διάστημα 5 λεπτών.

Ολοκληρώνοντας την παρουσίαση των δευτερογενών μπαταριών παρουσιάζεται στον Πίν. 5.4 ο οποίος ακολουθεί, μια σύγκριση των σημαντικότερων λειτουργικών τους χαρακτηριστικών. Στον Πίν 5.5 αυτά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά τα οποία παραθέτονται συγκρίνονται με μια ποιοτική αξιολόγηση (Linden 2003).

Πίνακας 5.4: Γενικά χαρακτηριστικά λειτουργίας δευτερογενών μπαταριών

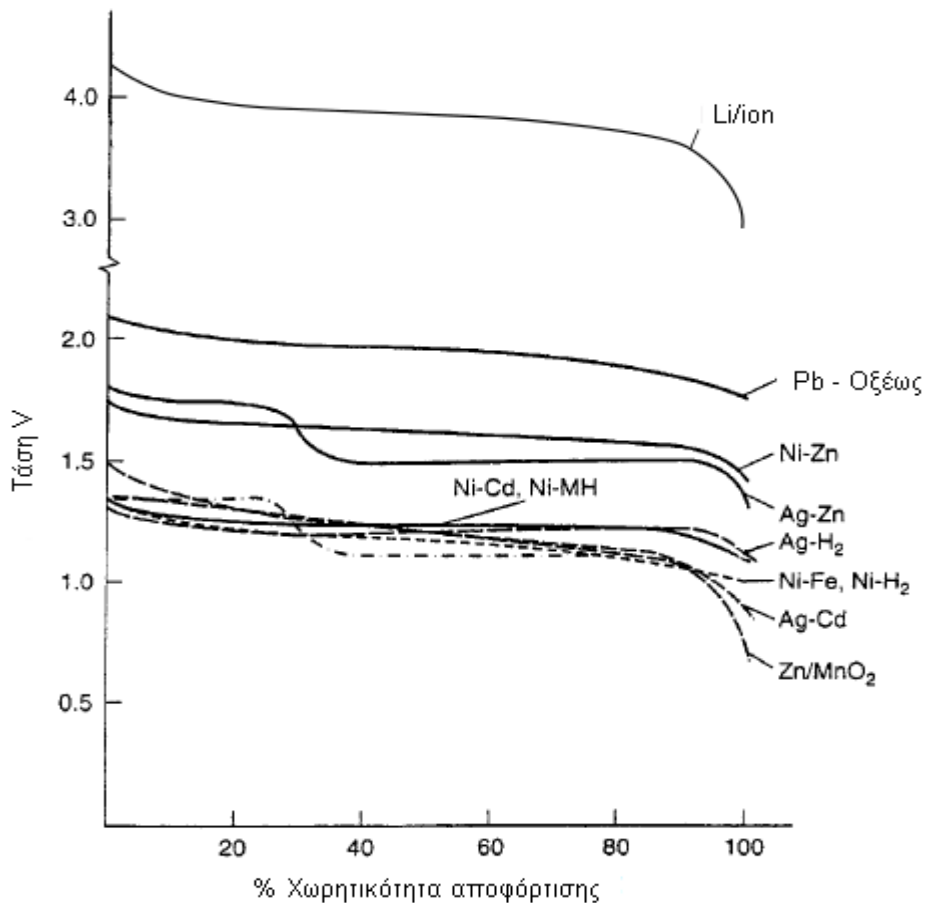
Τύπος	Τάση (V)	Ενεργειακή Πυκνότητα			Ισχύ (W/kg)	Αυτοαποφόρτιση (%/μήνα)	Αριθμός Κύκλων Λειτουργίας	Χρόνος Ζωής (έτη)
		(MJ/kg)	(Wh/kg)	(Wh/L)				
Pb / οξέως	2.1	0.11-0.14	30-40	60-75	180	3%-4%	500-800	5- 20
VRLA	2.105							
Αлкаλικές	1.5	0.31	85	250	50	<0.3	100-1000	<5
Ni / Fe	1.2	0.18	50		100	20%-40%		50+
Ni / Cd	1.2	0.14-0.22	40-60	50-150	150	20%	1500	
NiH ₂	1.5		75				20,000	15+
NiMH	1.2	0.11-0.29	30-80	140-300	250-1000	30%	500-1000	
Ni / Zn	1.7	0.22	60	170	900		100-500	
Ιόντων Li	3.6	0.58	150-250	250-360	1800	5%-10%	1200	2-3
Πολυμερής Li	3.7	0.47-0.72	130-200	300	3000+		500~1000	2-3
LiFePO ₄	3.25		80-120	170	1400		2000	
Li / S	2.0	0.94-1.44	400	350			~100	
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	2.3		90		4000+		9000+	20+
ZnBr			75-85					
Ag/Zn	1,86		230	240				

Πίνακας 5.5: Σύγκριση δευτερογενών μπαταριών (Σε κλίμακα 1-5, με 1 η υψηλότερη επίδοση και 5 η χαμηλότερη)

Σύστημα	Ενεργειακή Πυκνότητα	Πυκνότητα Ισχύος	Επιτεδνη Καμπύλη Αποφόρτισης	Παραμο-νή σε Φόρτιση	Λειτουργία σε Χαμηλή Θερμοκρασία	Ανθεκτικό-τητα	Χρόνος Ζωής	Κόστος
Pb/οξέος (sealed)	4	3	3	3	2	5	3	1
Ιόντων Λιθίου	1	2	3	2	2	3	1	2
Ni/Cd (sealed)	4	1	2	4	1	2	3	2
Ni/Fe	5	5	4	5	5	1	1	3
NiMH	3	5	2	4	2	2	3	3
Ni / Zn	2	3	2	4	3	3	4	3
Cd / Ag ₂ O	2	3	5	1	4	3	4	4
Zn / Ag ₂ O	1	1	4	1	3	2	5	4
Zn / MnO ₂	2	4	5	1	3	4	5	2

5.4 ΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Στο Σχ.5.4 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες αποφόρτισης δευτερογενών μπαταριών οι οποίες ενδεικτικά έχουν καταγραφεί σε θερμοκρασία 20 °C και με ρυθμό αποφόρτισης C/5.



Σχήμα 5.4: Αποφόρτιση δευτερογενών μπαταριών

Όπως παρατηρούμε από το παραπάνω σχήμα, οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος έχουν την υψηλότερη τιμή παρεχόμενης τάσης ανάμεσα στα υδατικής φύσεως ηλεκτροχημικά συστήματα. Κάτω από τις συνθήκες υπό τις οποίες έχουμε καταγράψει την αποφόρτιση των μπαταριών, παρατηρούμε ότι το σχήμα των καμπυλών αποφόρτισης έχει πολύ μικρές διαφορές ανάμεσα στα ηλεκτροχημικά συστήματα που παρουσιάζονται. Εντούτοις σε υψηλότερους ρυθμούς αποφόρτισης,

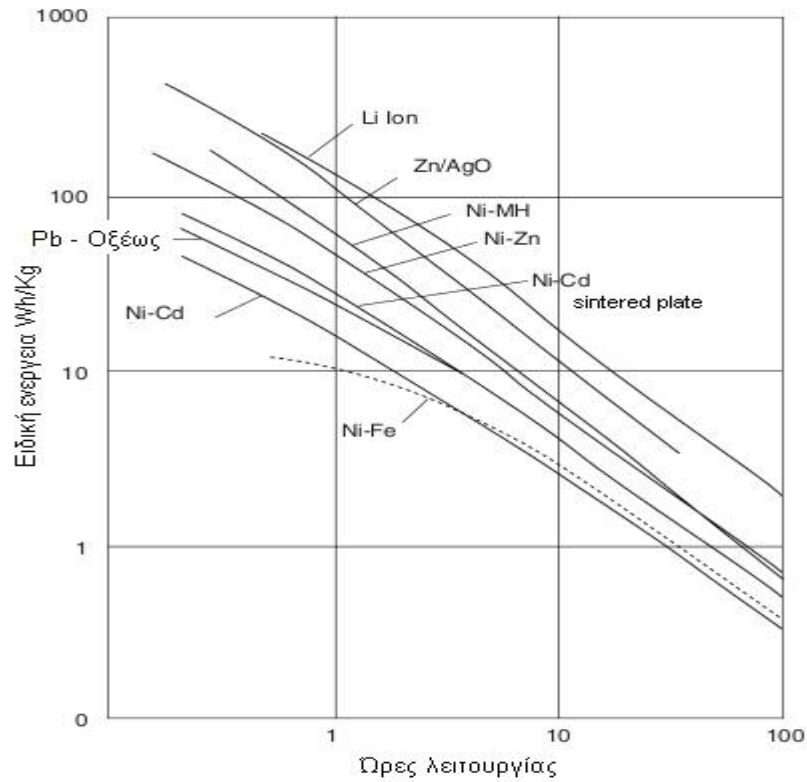
ή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι διαφορές αυτές θα μπορούσαν να είναι πολύ σημαντικές, ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του κάθε ηλεκτροχημικού συστήματος.

Οι καμπύλες του παραπάνω σχήματος παρουσιάζουν σχεδόν στο σύνολό τους μια επίπεδη καμπύλη αποφόρτισης, εκτός από την περίπτωση των συστημάτων που περιλαμβάνουν ηλεκτρόδια αργύρου όπου η αποφόρτιση γίνεται ουσιαστικά σε δύο στάδια. Διαφοροποιήσεις επίσης διακρίνονται και στην καμπύλη αποφόρτισης των ηλεκτροχημικών συστημάτων ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου .

Από το Σχ. 5.4 παρατηρούμε επίσης την υψηλή τάση των ηλεκτροχημικών στοιχείων με ιόντα λιθίου. Η καμπύλη αποφόρτισης των ηλεκτροχημικών συστημάτων των ιόντων λιθίου δεν είναι το ίδιο επίπεδη με τις άλλες, οι οποίες χαρακτηρίζουν υδατικής φύσεως ηλεκτροχημικά στοιχεία . Το γεγονός αυτό οφείλεται στη χαμηλότερη αγωγιμότητα των χρησιμοποιούμενων μη υδατικών διαλυτών, αλλά και στις επιμέρους θερμοδυναμικές παραμέτρους των αντιδράσεων, που επιτελούνται στα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια .

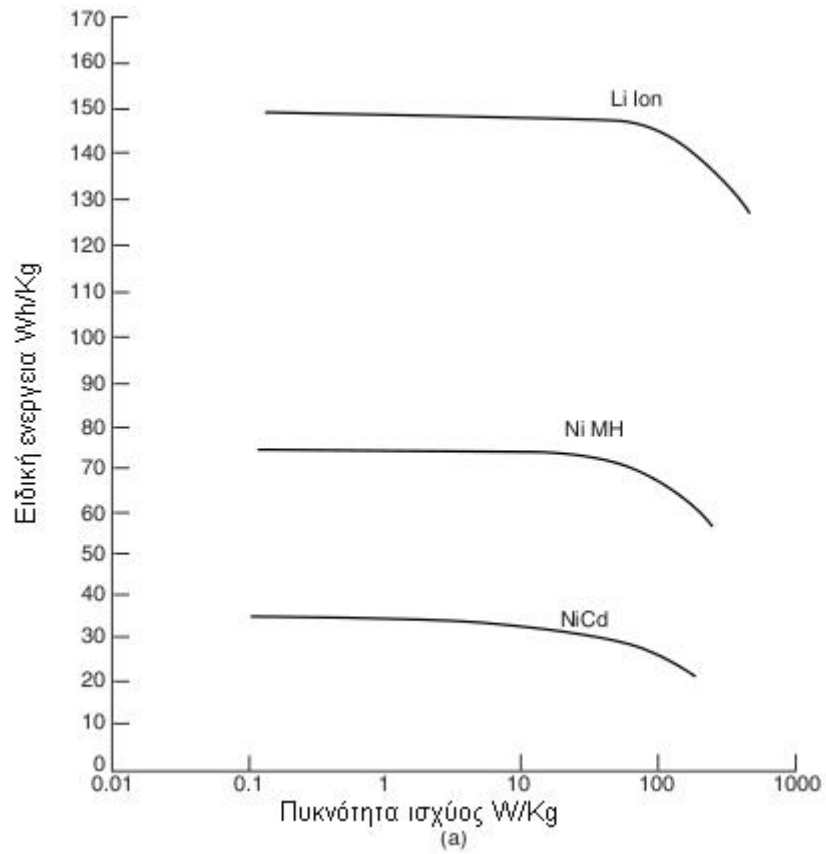
5.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΔΟΣΗ ΤΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ.

Η επίδοση μιας μπαταρίας μπορεί να αξιολογηθεί με βάση τη μεταβολή της ισχύος συναρτήσει των ωρών λειτουργίας. Στο Σχ. 5.5 το οποίο ακολουθεί, παρουσιάζεται σε σχετικό διάγραμμα αυτή η μεταβολή όπως καταγράφεται για διάφορους τύπους μπαταριών. Σε αυτές τις περιπτώσεις όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση τόσο μεγαλύτερη είναι η διατήρηση της χωρητικότητας στις περιπτώσεις αύξησης του ρυθμού αποφόρτισης.

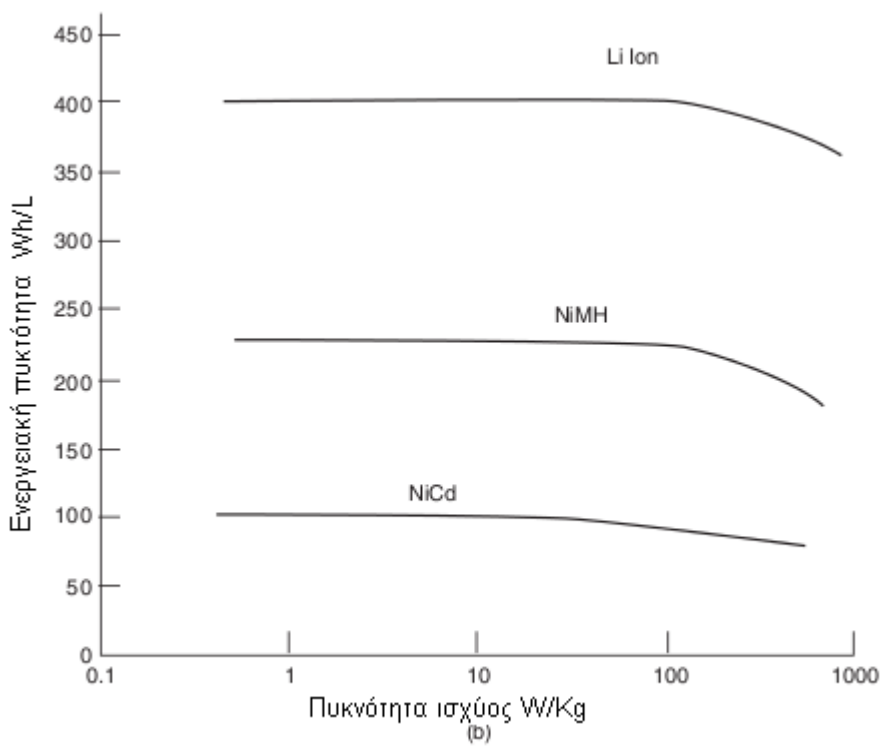


Σχήμα 5.5 : Μεταβολή της ειδικής ενέργειας δευτερογενούς μπαταρίας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Στην ίδια λογική οι καμπύλες του Σχ 5.6 και 5.7 παρουσιάζουν τη μεταβολή της ειδικής ενέργειας και της ενεργειακής πυκνότητας συναρτήσει της πυκνότητας ισχύος. Η σύγκριση γίνεται χρησιμοποιώντας τρεις μπαταρίες αυτή του νικελίου-καδμίου, αυτή του νικελίου-μεταλλικών υδριδίων και αυτή των ιόντων λιθίου.



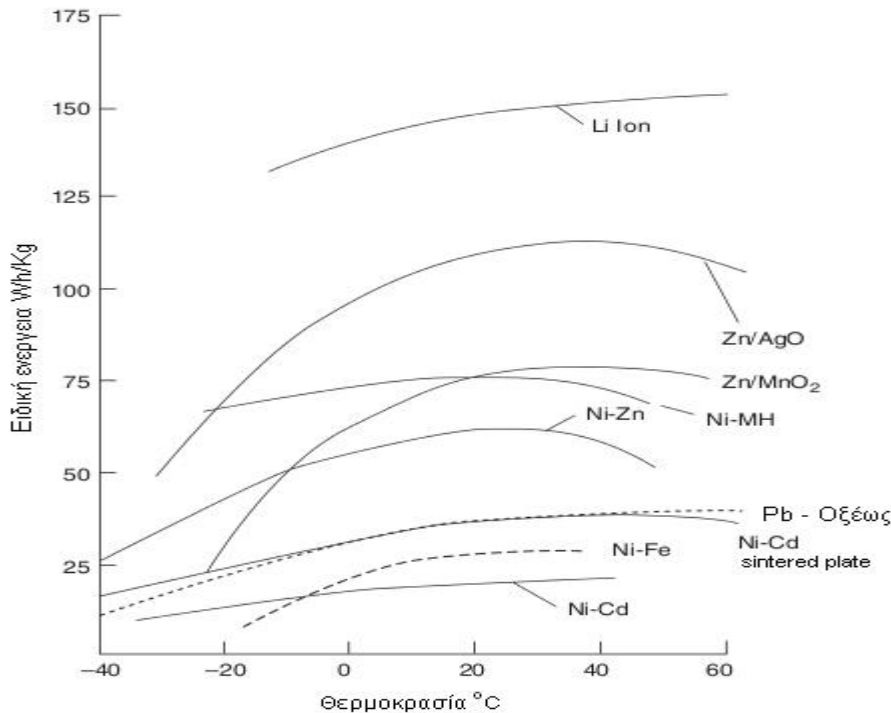
Σχήμα 5.6: Μεταβολή της ειδικής ενέργειας συναρτήσει της πυκνότητας ισχύος



Σχήμα 5.7: Μεταβολή της ενεργειακής πυκνότητας συναρτήσει της πυκνότητας ισχύος

5.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Οι επιδόσεις των διαφόρων τύπων δευτερογενών μπαταριών σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών παρουσιάζονται στο Σχ. 5.8 το οποίο ακολουθεί.



Σχήμα 5.8: Μεταβολή της ειδικής ενέργειας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

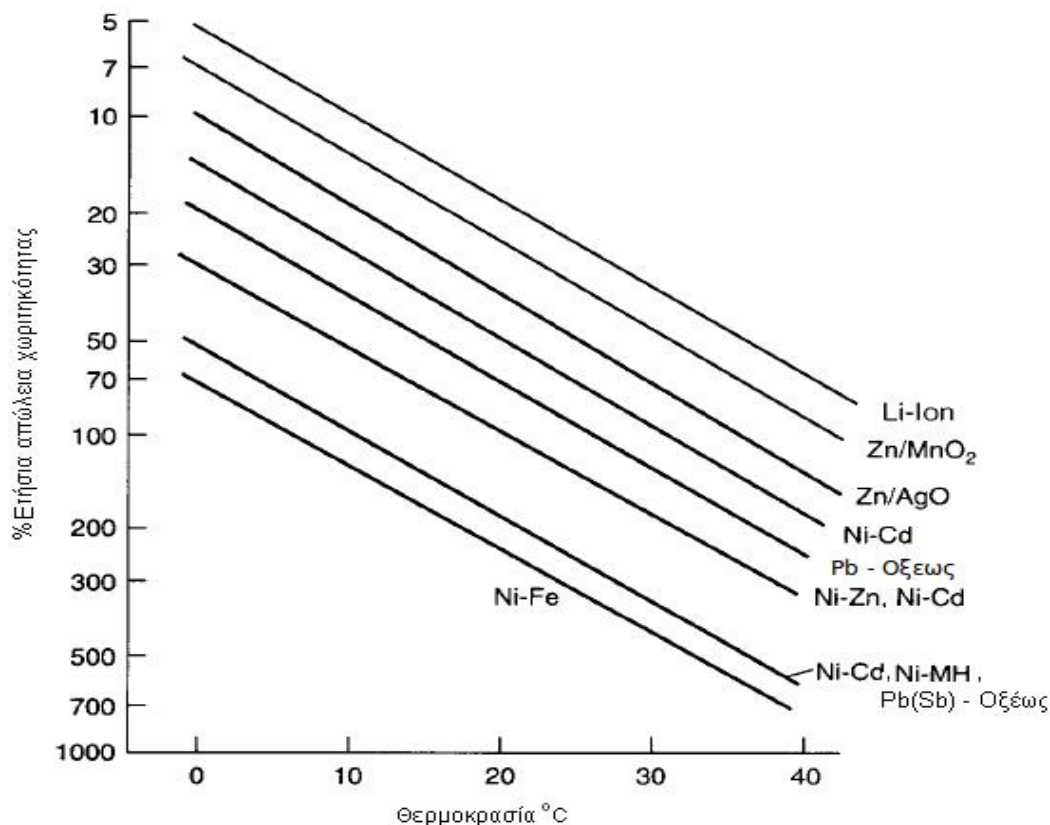
Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται η ειδική ενέργεια ενός ηλεκτροχημικού συστήματος όπως αυτή καταγράφεται για θερμοκρασίες από -40 έως 60 °C και με ρυθμό αποφόρτισης ίσο με C/5. Όπως προκύπτει από το σχήμα αυτό οι μπαταρίες ιόντων λιθίου παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ειδική ενέργεια σε θερμοκρασία -20 °C, ακολουθούμενη από αυτή του ψευδαργύρου-αργύρου και αυτή του νικελίου-μεταλλικών υδριδίων. Εντούτοις σε ακόμη πιο χαμηλές θερμοκρασίες οι αλκαλικές μπαταρίες είναι αυτές οι οποίες έχουν καλύτερες επιδόσεις, με εξαίρεση την περίπτωση της μπαταρίας νικελίου σιδήρου.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα στοιχεία αυτά έχουν ληφθεί για μπαταρίες στις οποίες η αποφόρτιση έχει γίνει κάτω από τις βέλτιστες δυνατές συνθήκες. Έχουμε ήδη αναφέρει ότι αυτή η εικόνα μπορεί να διαφοροποιείται ανάλογα με τις συνθήκες αποφόρτισης.

5.7 ΡΥΘΜΟΣ ΑΥΤΟΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Είναι ήδη γνωστό ότι οι δευτερογενείς μπαταρίες αποφορτίζονται πολύ πιο εύκολα σε σύγκριση με τις πρωτογενείς. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαίο να επαναφορτίζονται περιοδικά. Οι περισσότερες από τις αλκαλικές μπαταρίες μπορούν να αποθηκευθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς να προκληθούν βλάβες στη μετέπειτα λειτουργία τους. Αντίθετα στις μπαταρίες μολύβδου οξέος και σύμφωνα με όσα έχουμε αναφέρει στη παράγραφο 4.1.1. θα υπάρξουν σημαντικές επιπτώσεις.

Στο Σχ. 5.9 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η μεταβολή στη χωρητικότητα διαφόρων μπαταριών, συναρτήσει της θερμοκρασίας κάτω από την οποία παραμένουν φορτισμένες, χωρίς βέβαια να χρησιμοποιούνται. Θα πρέπει να σημειωθεί εντούτοις ότι η ελάττωση της χωρητικότητας παρουσιάζει μειωμένους ρυθμούς όσο αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης.



Σχήμα 5.9 : Ρυθμός αυτοαποφόρτισης δευτερογενών μπαταριών

Από το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι οι μπαταρίες ιόντων λιθίου καθώς και αυτές που αποτελούνται από ψευδάργυρο και διοξείδιο του μαγγανίου, χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό διατήρησης της φόρτισής τους, τον καλύτερο ανάμεσα στις δευτερογενείς μπαταρίες. Ο συνήθης ρυθμός αυτοαποφόρτισης μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου έχει υπολογιστεί ότι είναι λιγότερο από 2% ανά μήνα, σε μια μέση θερμοκρασία.

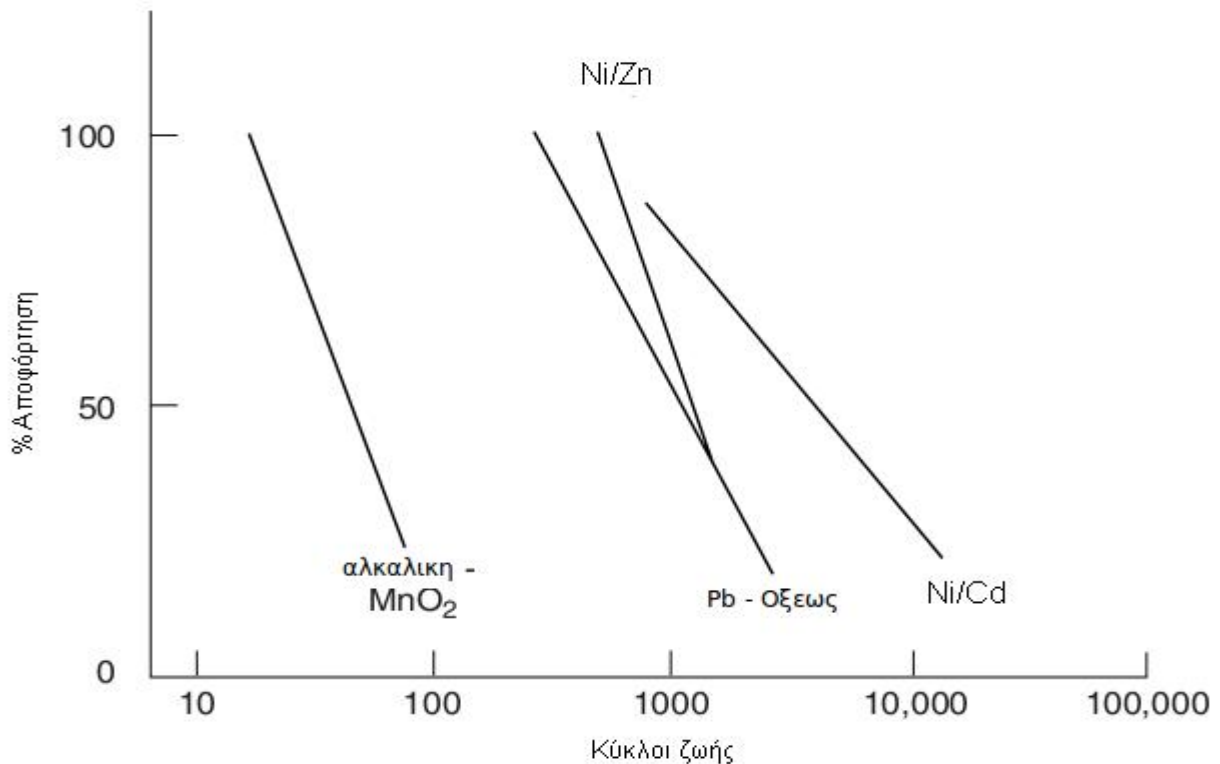
Ακολουθούν οι μπαταρίες αργύρου, όπου η απώλεια της χωρητικότητας είναι της τάξης του 30 - 40 % ανά έτος, ενώ τελευταίες είναι οι αλκαλικές μπαταρίες, με τελευταία σε επιδόσεις την μπαταρία νικελίου σιδήρου.

Αναφορικά με τις μπαταρίες μολύβδου οξέος ο χρόνος αυτοαποφόρτισης, είναι άμεσα συνδεδεμένος με τον τρόπο κατασκευής των μπαταριών αυτών, το υλικό κατασκευής των ηλεκτροδίων, τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και διάφορους άλλους παράγοντες. Συνήθως ο χρόνος αυτοαποφόρτισης μιας μπαταρίας, στην οποία το ηλεκτρόδιο του μολύβδου περιέχει μέση ποσότητα αντιμονίου, είναι σχετικά μικρός. Η ελάττωση του ποσοστού του αντιμονίου, επιφέρει αύξηση στο χρόνο αυτοαποφόρτισης και η χωρητικότητα αυτών των μπαταριών διατηρείται τουλάχιστον σε ποσοστό 60 % μετά από ένα έτος αδράνειας.

Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα των δευτερογενών μπαταριών των ιόντων λιθίου, είναι και ο υψηλός χρόνος κατά τον οποίο παραμένουν φορτισμένες και που πλησιάζει αυτόν των πρωτογενών μπαταριών λιθίου.

5.8 ΧΡΟΝΟΣ ΖΩΗΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Ο υπολογισμός του χρόνου ζωής των δευτερογενών μπαταριών υπολογίζεται λαμβάνοντας πάντα υπόψη όχι μόνο τον ειδικό σχεδιασμό και κατασκευή τους αλλά και τον τρόπο χρήσης τους. Στο Σχ. 5.10 παρουσιάζεται το πώς το βάθος που μπορεί να αποφορτισθεί μια μπαταρία μεταβάλλεται συναρτήσει των κύκλων ζωής της.



Σχήμα 5.10: Αποφόρτιση δευτερογενών μπαταριών συναρτήσεσι των κύκλων ζωής

5.9 ΚΟΣΤΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Το κόστος λειτουργίας μιας δευτερογενούς μπαταρίας μπορεί να αξιολογηθεί με βάση πολλές παραμέτρους και είναι ευθέως ανάλογο του τρόπου λειτουργίας της. Εάν θα θέλαμε να εκτιμήσουμε ποιοι είναι αυτοί οι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σε αυτήν την αξιολόγηση, μπορούμε να ξεκινήσουμε από τον ηλεκτρολύτη, το υλικό κατασκευής της μπαταρίας και τους κύκλους λειτουργίας, οι οποίοι αναμένεται να πραγματοποιηθούν. Μια ακόμη παράμετρος η οποία λαμβάνεται υπόψη, είναι το κόστος της κατανάλωσης του ρεύματος που απαιτείται για τη φόρτιση της μπαταρίας. Το κόστος μιας μπαταρίας επηρεάζεται επίσης πολλές φορές από το μέγεθός της, αλλά και τη χωρητικότητά της. Αυτό δε σημαίνει ότι κατά ανάγκη οι μεγαλύτερες μπαταρίες είναι και ακριβότερες, αφού οι μικρές κομβιόσχημες μπαταρίες μπορεί να αποδειχθούν πολύ ακριβές κατασκευαστικά. Τελικά το κόστος

μιας μπαταρίας υπολογίζεται συνήθως σε δολάρια ανά κύκλο λειτουργίας η αλλιώς δολάρια ανά παρεχόμενη κιλοβατώρα.

Ανάμεσα στις μπαταρίες που χρησιμοποιούμε η μπαταρία μολύβδου οξέος (SLI) είναι σαφώς η φθηνότερη από πλευράς κόστους. Οι μετατροπές οι οποίες έχουν ως στόχο τη βελτίωση της συμπεριφοράς της επιβαρύνουν αρκετά το κόστος αυτής, αλλά και σε αυτήν την περίπτωση παραμένει φθηνότερη συγκρινόμενη με όλες τις άλλες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.

Οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου και οι επαναφορτιζόμενες ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου είναι οι αμέσως πιο ακριβές, με τις μπαταρίες νικελίου μεταλλικών υδριδίων να ακολουθούν.

Οι πιο ακριβές μπαταρίες είναι σίγουρα οι μπαταρίες αργύρου στις οποίες συνεκτιμάται και ο σχετικά μικρός κύκλος ζωής τους. Τα τελευταία χρόνια η τιμή της μπαταρίας ιόντων λιθίου, η οποία αρχικά ήταν σχετικά ακριβή, έχει σχετικά μειωθεί κάτι στο οποίο έχει συμβάλει και η ευρεία χρησιμοποίησή της. Υπολογίζεται ότι τα τελευταία χρόνια το κόστος της εν λόγω μπαταρίας είναι μικρότερο από 1,22\$ / kWh .

5.10 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ.

Οι περισσότερες από τις δευτερογενείς μπαταρίες φορτίζονται κάτω από συνθήκες σταθερού ρεύματος. Ουσιαστικά αυτό το οποίο γίνεται στην πράξη είναι η φόρτιση της μπαταρίας να γίνεται κάτω από σταθερή τάση.

Οι μπαταρίες νικελίου καδμίου οι οποίες διαθέτουν βαλβίδα αποσυμπίεσης (vented) παρουσιάζει τις καλύτερες ιδιότητες και μπορεί να φορτισθούν ταχύτατα κάτω από μια σειρά διαφορετικών διαδικασιών και θερμοκρασιών. Οι λοιπές μπαταρίες νικελίου - σιδήρου, νικελίου - καδμίου (sealed) και νικελίου - μεταλλικών υδριδίων (sealed) έχουν καλά χαρακτηριστικά φόρτισης αλλά η θερμοκρασία φόρτισης έχει σαφώς μικρότερο εύρος. Αναφορικά με τις μπαταρίες νικελίου - μεταλλικών υδριδίων θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στην υπερφόρτωση και θα πρέπει να υπάρχει σύστημα ελέγχου φόρτισης.

Πολλοί από τους κατασκευαστές μπαταριών συστήνουν πλέον τη μέθοδο της 'γρήγορης' φόρτισης μπαταριών η οποία διαρκεί λιγότερο από 2 με 3 ώρες. Η μέθοδος αυτή προϋποθέτει τον έλεγχο και τη διακοπή της φόρτισης πριν αναπτυχθεί

υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία οδηγεί σε αύξηση της πίεσης και της παραγωγής αερίων. Σε τέτοια περίπτωση η βλάβη που θα προκληθεί μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις στη λειτουργία και το χρόνο ζωής της μπαταρίας, ενώ μπορεί να οδηγήσει πολύ εύκολα και σε καταστροφή της μπαταρίας.



Εικόνα 5.2: Καταστροφή μπαταρίας από υπερφόρτωση

Μια εναλλακτική μέθοδο η οποία έχει αναπτυχθεί στη φόρτιση μιας μπαταρίας είναι η μέθοδο με παλμούς η οποία μπορεί να παρέχει μεγαλύτερες ταχύτητες φόρτισης .

Σε γενικές γραμμές σε μια δευτερογενή μπαταρία είναι απαραίτητη η ύπαρξη συστημάτων έλεγχου φόρτισης.

6 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

6.1 ΟΦΕΛΗ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας όχι μόνο στο χώρο των μπαταριών αλλά και σε όλα τα επίπεδα είναι πολλές φορές συνδεδεμένη με την χρησιμοποίηση πρώτων υλών που προέρχονται από το φυσικό περιβάλλον. Όσο όμως οι ανάγκες για πρώτες ύλες αυξάνονται τόσο αυξάνεται και ο κίνδυνος για περαιτέρω επιβάρυνση του οικοσυστήματος.

Στην περίπτωση της κατασκευής μπαταριών και με βάση τις ποσότητες που ετησίως διακινούνται, η συνεχής εξόρυξη βαρέων μετάλλων θα έχει ως αποτέλεσμα όχι μόνο την ταχύτερη εξάντληση των διαθέσιμων αποθεμάτων, αλλά και τη σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Αυτή η επιβάρυνση δεν προέρχεται μόνο από τις εγκαταστάσεις εξόρυξης, αλλά κυρίως από την απόρριψη των άχρηστων στηλών.

Κατά την εξόρυξη των μετάλλων δαπανάται ηλεκτρική ενέργεια η οποία διατίθεται τόσο για την εξόρυξή τους όσο και για την επεξεργασία των μεταλλευμάτων. Ένα σεβαστό ποσοστό αυτής της ενέργειας καταναλώνεται για τη μετατροπή αυτών των μεταλλευμάτων σε μέταλλα κατάλληλα για την παρασκευή προϊόντων. Υπολογίζεται ότι για κάθε τεμάχιο μπαταρίας το οποίο ανακυκλώνεται το ποσοστό της ενέργειας που εξοικονομείται φτάνει το 80%.

Αναφορικά με την επιβάρυνση του περιβάλλοντος με την απόρριψη των μπαταριών, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι σχεδόν μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1990, αυτή η απόρριψη γινόταν αποκλειστικά μέσω των αστικών αποβλήτων χωρίς περαιτέρω έλεγχο. Με τον τρόπο αυτό, και με την σταδιακή αποσύνθεση των μπαταριών, μια σειρά από επικίνδυνες και τοξικές πρώτες ύλες περνάνε στο υπέδαφος δημιουργώντας σημαντικά προβλήματα μόλυνσης. Αυτή η μόλυνση αργά ή γρήγορα θα περάσει στον υδροφόρο ορίζοντα και θα επηρεάσει και περιοχές οι

οποίες βρίσκονται πολύ πιο μακριά από το σημείο απόρριψης. Επιπλέον στους χώρους απόρριψης συμβαίνουν πολύ συχνά ατυχήματα, όπως για παράδειγμα πυρκαγιές από ανάφλεξη των απορριμμάτων, στις οποίες συνδράμουν πολλές φορές και υλικά από τις μπαταρίες. Εκτός του τοξικού νέφους το οποίο παράγεται, οι θερμοκρασίες και οι συνθήκες οι οποίες αναπτύσσονται, ευνοούν την εξαέρωση πολλών μετάλλων τα οποία με τη βροχή επανέρχονται στο νερό και στο έδαφος, μολύνοντας το φυσικό περιβάλλον και δημιουργώντας κινδύνους για την ανθρώπινη ζωή.

Με την ανακύκλωση, ξαναβάζουμε στο ρεύμα παραγωγής τα υλικά που μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν. Ειδικά τα μέταλλα ανήκουν στην κατηγορία των υλικών που ανακυκλώνονται σχετικά εύκολα. Μπορούμε με διάφορες βιομηχανικές μεθόδους να τα διαχωρίσουμε και στη συνέχεια να τα μορφοποιήσουμε κατάλληλα για να κατασκευάσουμε νέα προϊόντα. Υπολογίζεται όπως παρουσιάζεται και στο Σχ. 6.1 το οποίο ακολουθεί ότι το 65% των υλικών μιας μπαταρίας μπορεί να ανακυκλωθεί προς νέα υλικά, με οικονομικά συμφέρουσες σε γενικές γραμμές διαδικασίες.



Σχ. 6.1: Γενική εικόνα ανακυκλώσιμων υλικών σε μια μπαταρία

Προς την κατεύθυνση τόσο της προστασίας του περιβάλλοντος όσο και της οικονομικής εκμετάλλευσης των άχρηστων μπαταριών, σε όλα σχεδόν τα κράτη έχουν θεσπισθεί νομοθετικές διατάξεις οι οποίες προβλέπουν την ανακύκλωση των μπαταριών, αλλά και τον περιορισμό των βαρέων και τοξικών μετάλλων σε αυτές. Ήδη η Ε.Ε. έχει θεσπίσει σχετική νομοθεσία για τον περιορισμό της αλόγιστης χρήσης βαρέων μετάλλων απαγορεύοντας από 1/1/1993 την εμπορία μπαταριών με

ποσότητες υδραργύρου άνω του 0,005% w/w, ενώ ταυτόχρονα έχει ήδη θεσπίσει τα ανώτερα όρια των βαρέων μετάλλων, στο νερό την ατμόσφαιρα και το έδαφος.

Ολοκληρώνοντας αυτήν τη σύντομη αναφορά στα οφέλη της ανακύκλωσης, θα σημειώναμε ότι εκτός από τα περιβαλλοντικά ή οποιαδήποτε άλλα οικονομικά οφέλη, υπάρχουν και έμμεσα κοινωνικά οφέλη τα οποία προκύπτουν από τις διαδικασίες ανακύκλωσης. Αυτά σχετίζονται με τη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας στους φορείς οι οποίοι δημιουργούνται και είναι επιφορτισμένοι με την διαδικασία αυτή, ενώ και η ανάπτυξη τεχνογνωσίας πάνω στις διαδικασίες αυτές μπορεί να ωφελήσει σημαντικά την οικονομία ενός κράτους.

6.2 ΝΟΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Στην Ελλάδα οι διαδικασίες ανακύκλωσης καθορίζονται από τις διατάξεις του νόμου 2939/2001 (ΦΕΚ179/6.8.2001) καθώς και από αυτές του Π.Δ 115 (ΦΕΚ 80/5-3-2004).

Με βάση το Νόμο 2939/2001 (ΦΕΚ 179/6.8.2001) περί εναλλακτικής διαχείρισης των συσκευασιών και άλλων προϊόντων όλες οι επιχειρήσεις που εισάγουν, παράγουν και διαθέτουν στην Ελληνική αγορά συσκευασμένα προϊόντα, καθώς και άλλα προϊόντα όπως μπαταρίες, συσσωρευτές, ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, ελαστικά οχημάτων κλπ. είναι υποχρεωμένες να μεριμνούν για τη συλλογή και την ανακύκλωση τους.

Πιο συγκεκριμένα, ως εναλλακτική διαχείριση προσδιορίζονται οι εργασίες συλλογής, μεταφοράς, μεταφόρτωσης, προσωρινής αποθήκευσης, επαναχρησιμοποίησης και αξιοποίησης των χρησιμοποιημένων προϊόντων ώστε να επιστρέφουν στο ρεύμα της αγοράς.

Οι βασικές αρχές που διέπουν την εναλλακτική διαχείριση περιλαμβάνουν:

- Την αρχή της πρόληψης δημιουργίας αποβλήτων με τη μείωση του συνολικού όγκου τους και των επικίνδυνων συστατικών τους καθώς και την επαναχρησιμοποίηση ή την ανάκτηση των υλικών που αποτελούνται.
- Την αρχή της ευθύνης του προσώπου που ρυπαίνει.
- Την αρχή της ευθύνης όλων των εμπλεκόμενων οικονομικών παραγόντων, δημοσίων και ιδιωτικών.

- Την αρχή της ενημέρωσης του χρήστη και καταναλωτή και την συμβολή του στα προγράμματα της εναλλακτικής διαχείρισης.

Το προεδρικό διάταγμα 115 (ΦΕΚ 80/5-3-2004) στοχεύει στη θέσπιση μέτρων για την διαχείριση των ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών, που ανταποκρίνονται στους στόχους και τις γενικές αρχές του νόμου 2939/2001 και τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Έτσι επιτυγχάνεται πιο αποτελεσματικά τόσο για την υγεία του ανθρώπου όσο και την προστασία του περιβάλλοντος, η κατά προτεραιότητα πρόληψη δημιουργίας αποβλήτων ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών και η περαιτέρω αξιοποίησή τους.

Στο Προεδρικό Διάταγμα καταγράφονται οι όροι και οι προϋποθέσεις για την λειτουργία συστημάτων εναλλακτικής διαχείρισης ηλεκτρικών στηλών καθώς και οι γενικές κατευθύνσεις των προγραμμάτων εναλλακτικής διαχείρισης και μέτρων που στοχεύουν: α) στην πρόληψη και περιορισμό των ζημιογόνων για το περιβάλλον επιπτώσεων, β) στη μείωση της επικινδυνότητας των ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών ως προς την περιεκτικότητά τους σε βαρέα μέταλλα, γ) στη μείωση των χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών στα οικιακά απόβλητα, δ) στην προώθηση της αξιοποίησης-ανακύκλωσης των χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών, ε) στην ενημέρωση και ευαισθητοποίηση του τελικού χρήστη, στ) στις οδηγίες για την χωριστή συλλογή, προσωρινή αποθήκευση και μεταφορά των χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών στηλών και ζ) στην επίτευξη των στόχων συλλογής του 30% κατά βάρος των χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών και ανακύκλωσης του 80% κατά βάρος των συλλεγόμενων ηλεκτρικών στηλών.

Τέλος στο Προεδρικό Διάταγμα αναγράφονται οι υποχρεώσεις των παραγωγών, εισαγωγέων και ανακυκλωτών Η.Σ. καθώς και των συστημάτων εναλλακτικής διαχείρισης.

Με σχετική ανακοίνωση το γραφείο εναλλακτικής διαχείρισης συσκευασιών και άλλων προϊόντων του Υπουργείου Περιβάλλοντος Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων, γνωστοποίησε την έναρξη του Συλλογικού Συστήματος Εναλλακτικής Διαχείρισης Φορητών Ηλεκτρικών Στηλών (Σ.Σ.Ε.Δ.Φ.Η.Σ).

Σύμφωνα με την ανακοίνωση αυτή το ΥΠΕΧΩΔΕ ενημερώνει ότι, δυνάμει του Ν. 2939/2001(ΦΕΚ 179Α/06.08.2001) και του ΠΔ 115/2004 (ΦΕΚ 80Α/05.03.2004), επιχειρήσεις οι οποίες:

- κατασκευάζουν φορητές ηλεκτρικές στήλες και συσσωρευτές ,

- εισάγουν φορητές ηλεκτρικές στήλες και συσσωρευτές,
- οργάνωσαν και συμμετέχουν στο συλλογικό σύστημα εναλλακτικής διαχείρισης φορητών ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών με τον διακριτικό τίτλο Σ.Σ.Ε.Δ.Φ.Η.Σ Α.Ε το οποίο εγκρίθηκε με την υπ. αριθ. 106155/7.7.2004 απόφαση του Υπουργού ΠΕΧΩΔΕ (ΦΕΚ 1056B/14.07.2004).

Η 1η Αυγούστου 2004 ορίστηκε ως η ημερομηνία εκκίνησης των οικονομικών υποχρεώσεων των υπόχρεων διαχειριστών προς το Σ.Σ.Ε.Δ.Φ.Η.Σ, ανεξαρτήτως της ημερομηνίας συμμετοχής τους στο Σύστημα.

Η εταιρεία ΑΦΗΣ είναι ο εγκεκριμένος φορέας ο οποίος, σύμφωνα με την παραπάνω απόφαση, αναλαμβάνει την ανακύκλωση των φορητών μπαταριών στην χώρα μας.

Επισημάνθηκε τέλος, ότι οποιοδήποτε φυσικό ή νομικό πρόσωπο παραβαίνει τις διατάξεις του Ν. 2939/2001 και του ΠΔ 115/2004 (δεν έχει οργανώσει ή δεν συμμετέχει σε εγκεκριμένο σύστημα εναλλακτικής διαχείρισης), υπόκειται βάσει των άρθρων 20 και 14 αντίστοιχα σε ποινικές αστικές και διοικητικές κυρώσεις και η διανομή των προϊόντων του δεν είναι σύννομη.

Όλες οι επιχειρήσεις που παράγουν ή εισάγουν φορητές ηλεκτρικές στήλες, κατ' εφαρμογή του Νόμου 2939/2001 και του Προεδρικού Διατάγματος 115/2004, υποχρεούνται να οργανώνουν ατομικά συστήματα ή να συμμετέχουν σε Συλλογικά Συστήματα Εναλλακτικής Διαχείρισης Φορητών Ηλεκτρικών Στηλών.

Παράλληλα επισημαίνεται ότι βάση του άρθρου 10, παρ.β του Π.Δ. 115 απαγορεύεται να διακινούνται στην αγορά ηλεκτρικές στήλες και συσσωρευτές, που δεν είναι ενταγμένα σε Σύστημα Εναλλακτικής Διαχείρισης.

Επεκτείνοντας αυτή την παρουσίαση του νομικού πλαισίου που διέπει την ανακύκλωση των μπαταριών, αξίζει να σημειώσουμε ότι με βάση το άρθρο 10 της Οδηγίας 2006/66 της Ευρωπαϊκής Ένωσης που ψηφίσθηκε στις 26/9/2006, όλα τα κράτη μέλη υποχρεώνονται να συλλέγουν το 25% κατά βάρος, των μπαταριών που διακινούνται στην αγορά, το αργότερο μέχρι τις 26 Σεπτεμβρίου του 2012. Στα πλαίσια αυτά το Σεπτέμβριο του 2010 υπογράφηκε Κοινή Υπουργική Απόφαση μεταξύ του Υπουργείου Περιβάλλοντος και του Υπουργείου Περιφερειακής Ανάπτυξης σχετικά την ανακύκλωση των μπαταριών.

Η ΚΥΑ ενσωματώνει στο εθνικό δίκαιο τις σχετικές κοινοτικές οδηγίες 2006/66/ΕΚ «αναφορικά με τις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές και τα απόβλητα ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών και με την κατάργηση της Οδηγίας

91/157/ΕΟΚ» και 2008/103/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19ης Νοεμβρίου 2008 «για την τροποποίηση της οδηγίας 2006/66/ΕΚ σχετικά με τις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές και τα απόβλητα ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών, όσον αφορά στην τοποθέτηση ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών στην αγορά».

Επίσης, τονίζεται ότι η βασική αρχή της οργάνωσης και χρηματοδότησης της εναλλακτικής διαχείρισης των ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών, πραγματοποιείται από τους παραγωγούς. Καθορίζεται ότι οι παραγωγοί χρηματοδοτούν όλο το καθαρό κόστος που προκύπτει από τη συλλογή, την επεξεργασία και την ανακύκλωση όλων των αποβλήτων φορητών ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών, όπως και των αποβλήτων από ηλεκτρικές στήλες και συσσωρευτές βιομηχανίας και αυτοκινήτων.

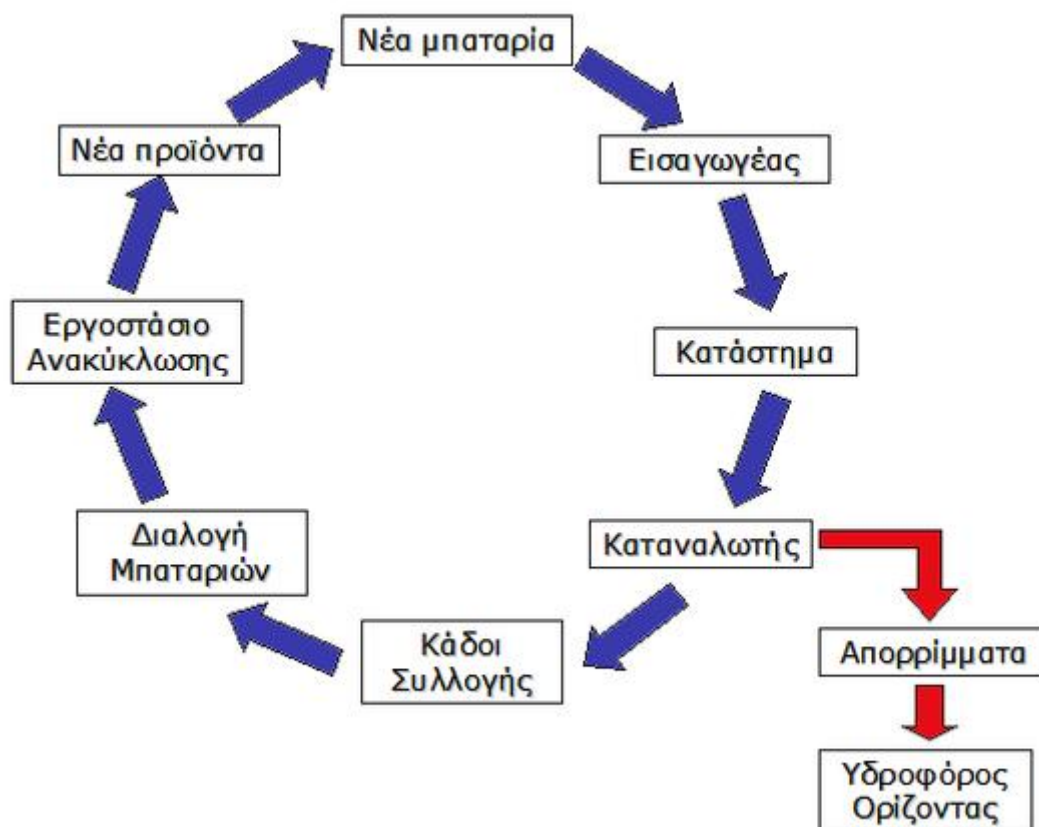
Αρμόδια αρχή για την εφαρμογή της Υπουργικής Απόφασης είναι ο Εθνικός Οργανισμός Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ).

Τα βασικά σημεία του σχεδίου της ΚΥΑ είναι τα εξής:

- Καθορίζονται απαιτήσεις για την επεξεργασία και ανακύκλωση των αποβλήτων ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών, καθώς και ελάχιστες αποδόσεις ανακύκλωσης.
- Ορίζονται στόχοι συλλογής για τις ηλεκτρικές στήλες και συσσωρευτές 25% για το έτος 2012 και 45% για το έτος 2016, ενώ συγκεκριμενοποιείται ο τρόπος υπολογισμού του ποσοστού συλλογής.
- Περιλαμβάνονται ρυθμίσεις για την απαγόρευση διάθεσης στην αγορά ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών όταν δεν πληρούνται συγκεκριμένες προϋποθέσεις.
- Προβλέπεται υποχρεωτική καταγραφή των παραγωγών σε μητρώο το οποίο τηρεί ο (Ε.Ο.Ε.Δ.Σ.Α.Π.).
- Απαγορεύεται η διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής ή η αποτέφρωση των αποβλήτων ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών βιομηχανίας και αυτοκινήτων.
- Περιλαμβάνονται συγκεκριμένες απαιτήσεις σήμανσης, που αποτελούν προϋπόθεση για τη διάθεση στην αγορά των ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών.

6.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Η διαδικασία ανακύκλωσης των μπαταριών είναι μια πολυσταδιακή διαδικασία η οποία παρουσιάζεται σε γενικές γραμμές, στο Σχ. 6.2 το οποίο ακολουθεί.



Σχ. 6.2: Γενικό διάγραμμα ανακύκλωσης μπαταριών

Ουσιαστικά αυτή η διαδικασία ανακύκλωσης ξεκινάει με τη συλλογή των άχρηστων στηλών σε ειδικούς κάδους. Με δεδομένο ότι ο μέσος χρήστης δεν μπορεί να διακρίνει τις ιδιαιτερότητες της κάθε μπαταρίας, οι μπαταρίες συγκεντρώνονται όλες μαζί και διαχωρίζονται στο επόμενο στάδιο, το οποίο είναι το στάδιο της διαλογής.

Η διαλογή των μπαταριών αρχίζει κατά κανόνα με τη δια χειρός απομάκρυνση μπαταριών με υπερβολικά μεγάλο μέγεθος ή με σημαντικές βλάβες. Ακολούθως οι μπαταρίες διαχωρίζονται ανά μέγεθος, με τις μπαταρίες οι οποίες περιέχουν

υδράργυρο να συλλέγονται ξεχωριστά. Η τελικός διαχωρισμός γίνεται ανά είδος χρησιμοποιώντας κατά βάση δύο κύριες διαδικασίες. Αυτές είναι :

- Η χρησιμοποίηση ηλεκτροδυναμικών αισθητήρων. Κατά τη διαδικασία αυτή το σύνολο το μπαταριών διέρχεται από ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, όπου ανάλογα το μαγνητικό τους αποτύπωμα διαχωρίζονται κατά είδος.
- Η χρησιμοποίηση ακτίνων Χ. Σύμφωνα με τις αρχές της μεθόδου, οι μπαταρίες περνάνε από ακτίνες Χ και με τη βοήθεια ειδικού αισθητήρα αναγνωρίζονται και απομακρύνονται με κατάλληλο τρόπο από τον χώρο.

Συμπληρωματικά με τις δύο παραπάνω διαδικασίες πολλές φορές θα πρέπει να διαχωρισθούν μπαταρίες οι οποίες περιέχουν υδράργυρο όχι ως βασικό συστατικό του ηλεκτροχημικού στοιχείου, αλλά με στόχο να ενισχύσουν τις ιδιότητες του υλικού της καθόδου. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι ποσότητες είναι σχετικά μικρές, με χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό της περίπτωσης του στοιχείου Zn/C. Βέβαια όπως έχει αναφερθεί οι κατασκευαστικές εταιρείες της Ευρώπης έχουν προσπαθήσει πάρα πολύ να εξαλείψουν πλήρως τη χρησιμοποίηση του υδραργύρου. Εντούτοις πολλές εταιρείες σε χώρες του αναπτυσσόμενου κόσμου χρησιμοποιούν τον υδράργυρο, έστω και σε αυτές τις μικρές ποσότητες. Σε αυτήν την περίπτωση οι μπαταρίες οι οποίες κατασκευάζονται στην Ευρώπη έχουν ειδική επίστρωση η οποία είναι ενεργή σε U.V. ακτινοβολία και κατά την διαδικασία του διαχωρισμού τους μπορούν πολύ εύκολα να επισημανθούν. Κάθε άλλη μπαταρία Zn/C η οποία δεν απορροφά, θα είναι κατασκευασμένη από μη Ευρωπαϊκή εταιρεία και συνεπώς θα είναι πιθανό να περιέχει υδράργυρο.

Μετά το στάδιο της διαλογής ανά είδος των μπαταριών, ακολουθεί η ουσιαστική διαδικασία ανακύκλωσης, κατά την οποία το κάθε είδος υπόκειται σε κατάλληλες διαδικασίες καταστροφής και ανακύκλωσης. Πολλές από αυτές τις διαδικασίες δεν είναι (για ευνόητους οικονομικούς λόγους) πλήρως αναλυμένες, ενώ σε άλλες περιπτώσεις αναπτύσσονται, ανάλογα με την εταιρεία, διαφορετικές διαδικασίες. Όπως μάλιστα συμβαίνει με την περίπτωση των νεότερων μπαταριών λιθίου, μπορεί να υπάρχουν ακόμη σημαντικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν και η όλη διαδικασία να βρίσκεται σε πειραματικά στάδια. Στις αμέσως επόμενες παραγράφους, θα αναπτυχθούν εν συντομία οι διαδικασίες, οι οποίες αφορούν τις σημαντικότερες κατηγορίες μπαταριών και οι οποίες έχουν αποδεδειγμένη χρήση (Kiehne 2003).

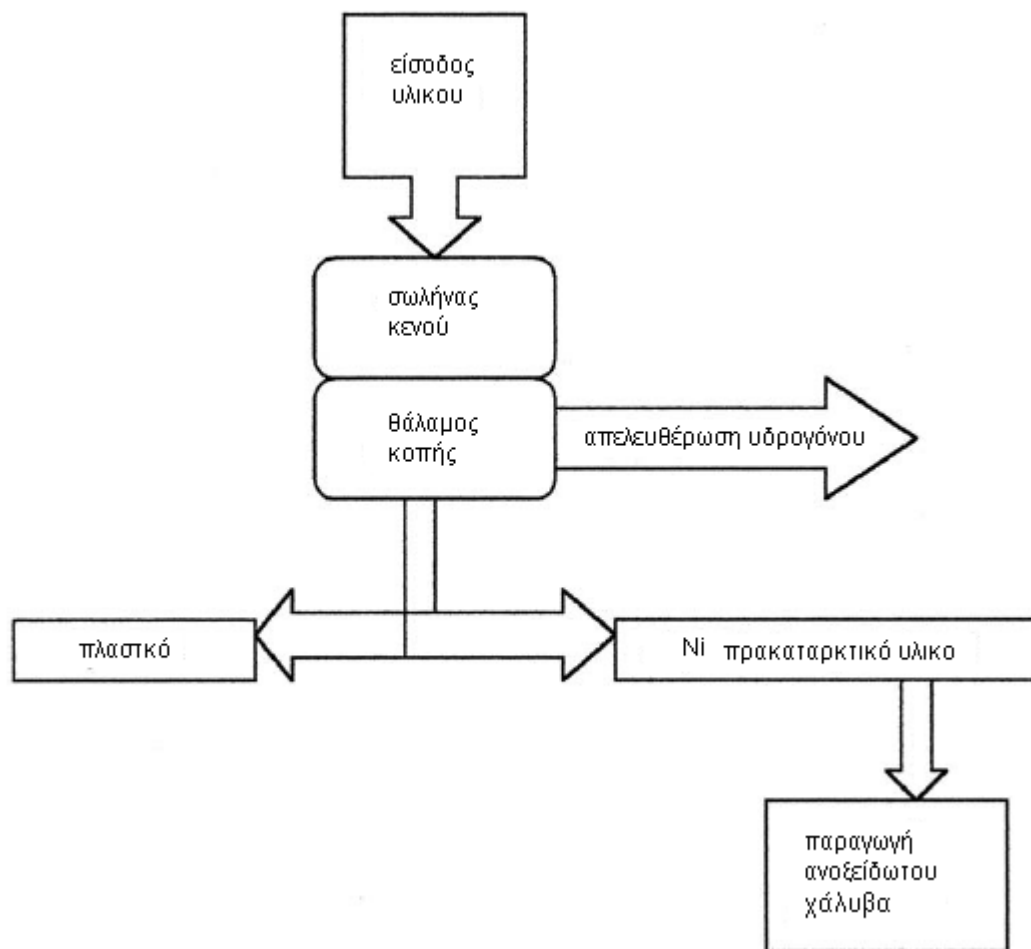
Μία από τις πρώτες διαδικασίες για την ανακύκλωση των μπαταριών αναπτύχθηκε από την Sumitomo Heavy Industries Ltd η οποία εδρεύει στην Ιαπωνία. Η όλη διαδικασία αφορά κατά κύριο λόγο τις μπαταρίες Zn/C και βασίζεται στη λεγόμενη πυρομεταλλουργική μέθοδο. Κατά τη διαδικασία αυτή οι χρησιμοποιημένες ξηρές μπαταρίες θερμαίνονται σε φούρνο αρχικά σε θερμοκρασία 300-700 °C. Στη θερμοκρασία αυτή η πλειονότητα της ποσότητας του υδραργύρου που είναι παρούσα, ανάγεται σε μεταλλική κατάσταση. Ακολούθως μπορεί να εξατμισθεί, να απομακρυνθεί με κενό και να συμπυκνωθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε καθαρό υδράργυρο. Ταυτόχρονα οποιαδήποτε οργανική ύλη πυρολύεται σε πτητικά καύσιμα προϊόντα, ενώ απομένει και στερεό υπόλειμμα από τις αλογονούχες ενώσεις που υπάρχουν. Αυτό το υπόλειμμα διοχετεύεται σε φούρνο υψηλότερων θερμοκρασιών (1500 °C), ο οποίος λειτουργεί με ηλεκτρικά τόξα. Με τη βοήθεια των ηλεκτροδίων του φούρνου τα οποία είναι κατασκευασμένα από άνθρακα ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και τα οξειδία του μαγγανίου, τήκονται και ανάγονται. Από αυτή τη διαδικασία ο ψευδάργυρος το σημείο ζέσεως του οποίου είναι το χαμηλότερο από όλα τα υπόλοιπα μέταλλα, μεταπίπτει στην αέρια φάση, αφήνοντας το σιδηρομαγγανιούχο μέταλλευμα. Οι ατμοί του ψευδαργύρου εισάγονται με τη σειρά τους σε συμπυκνωτή όποτε και λαμβάνεται σε σχετική καθαρή κατάσταση ο μεταλλικός ψευδάργυρος. Φυσικά και το σιδηρομαγγανιούχο μέταλλευμα λαμβάνεται και αξιοποιείται κατάλληλα ενώ κάθε αέριο ή υγρό υπόλειμμα ελέγχονται ώστε να μην περιέχεται σε αυτό ποσότητες υδραργύρου. Οι βασικές αρχές της παραπάνω διαδικασίας χρησιμοποιούνται ακόμη σε πάρα πολλές διαδικασίες ανακύκλωσης. Ειδικά για την περίπτωση των στηλών οι οποίες περιέχουν υδράργυρο το πρώτο κομμάτι της διαδικασίας χρησιμοποιείται όπως περιγράφεται.

Για τις μπαταρίες μολύβδου η ανακύκλωση τους είναι επιβεβλημένη εξαιτίας της σπανιότητας του μετάλλου. Η κυριότερη χρήση αυτών των μπαταριών είναι όπως έχουμε αναφέρει στα αυτοκίνητα. Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την απομάκρυνση από την μπαταρία κάθε ποσότητας οξέος. Στην συνέχεια χωρίς καμιά άλλη κατεργασία οδηγούνται σε ειδικούς φούρνους όπου ο μολύβδος μαζί με άνθρακα (κωκ) και σίδηρο υπόκεινται σε μεταλλουργική διαδικασία. Κατά τη διαδικασία αυτή οι πρόσθετες ενώσεις ενισχύουν την καύση και τις αντιδράσεις μετατροπής των υλικών, αποδίδοντας τελικά τον μεταλλικό μολύβδο.

Η ανακύκλωση των μπαταριών Ni/Cd βασίζεται και αυτή σε θερμικές κατεργασίες. Σε γενικές γραμμές το κάδμιο το οποίο έχει και αυτό χαμηλό σχετικά

σημείο ζέσεως παραλαμβάνεται σε συνθήκες κενού, αφήνοντας το νικέλιο το σίδηρο και τις ενώσεις τους για περαιτέρω κατεργασία, με στόχο τη χρησιμοποίησή τους στη παραγωγή χάλυβα.

Οι μπαταρίες Ni/MH αποτελούν σχετικά νέο υλικό για τη διαδικασία της ανακύκλωσης. Κατά τη διαδικασία αυτή βασικός στόχος είναι η ανάκτηση του νικελίου. Βέβαια θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο υδρογόνο το οποίο απελευθερώνεται. Η συνολική διαδικασία η οποία παρουσιάζεται στο Σχ. 6.3 το οποίο ακολουθεί, έχει αναπτυχθεί από τη Γερμανική εταιρεία NIREC.

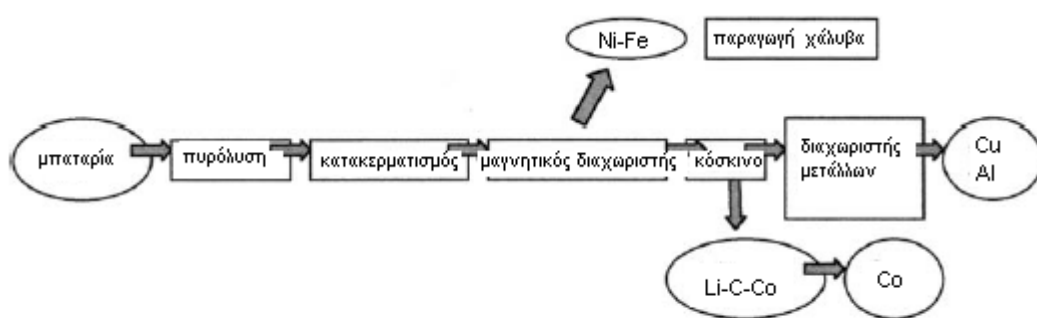


Σχ. 6.3: Γενικό διάγραμμα ανακύκλωσης μπαταριών Ni/MH

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα οι μπαταρίες Ni/MH αφού κατατμηθούν σε ατμόσφαιρα κενού, προκειμένου να απομακρυνθεί το υδρογόνο το οποίο υπάρχει σε αυτές, οδηγούνται σε μια δεξαμενή συλλογής. Στη δεξαμενή αυτή παραμένουν μέχρις ότου περάσει ένα χρονικό διάστημα ασφαλείας, ενώ ταυτόχρονα ο χώρος ελέγχεται

με ειδικούς αισθητήρες και αερίζεται. Μετά από αυτήν την παραμονή ακολουθεί μεταφορά τους σε χώρους διαλογής όπου απομακρύνονται τα πλαστικά μέρη και παραλαμβάνονται τα τμήματα νικελίου, με τελικό σκοπό να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή χάλυβα.

Για τη διαδικασία ανακύκλωσης των μπαταριών λιθίου οι περισσότερες από τις προτεινόμενες διαδικασίες είναι σε πειραματικό στάδιο. Μια από αυτές ακολουθείται από την S.N.A.M. της Γαλλίας. Στο Σχ. 6.4 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται η διαδικασία αυτή



Σχ. 6.4 : Γενικό διάγραμμα ανακύκλωσης μπαταριών λιθίου.

Τα βασικά στάδια της παραπάνω προτεινόμενης διαδικασίας είναι η αρχική πυρόλυση του υλικού, με τη βοήθεια της οποίας τα οργανικά μέρη της μπαταρίας καίγονται. Ακολουθεί κατακερματισμός αυτής σε μικρά κομμάτια τα οποία περνάνε από μαγνητικό διαχωριστή, με στόχο την παραλαβή του Ni και του Fe και τη χρησιμοποίησή τους για την παραγωγή χάλυβα. Με τη διέλευση του υλικού από κόσκινο και διαχωριστή μετάλλων, διαχωρίζονται τα υπόλοιπα μεταλλικά και μη συστατικά.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για την ανακύκλωση των μπαταριών λιθίου, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη συγκεκριμένα προβλήματα, όπως η τοξικότητα των διαλυτών οι οποίοι χρησιμοποιούνται, αλλά και η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απομάκρυνση του μεταλλικού λιθίου από τα διάφορα επιμέρους προϊόντα.

7. ΤΥΠΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΑ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

7.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Με την εξέλιξη της τεχνολογίας, την αύξηση της παραγωγής αλλά και τις διαστάσεις τις οποίες έχει λάβει πλέον το διεθνές εμπόριο, η ανάγκη για τη δημιουργία διεθνών προτύπων έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία. Στο γεγονός αυτό έχουν συμβάλλει τόσο η δημιουργία της Κοινής Ευρωπαϊκής Αγοράς, όσο και αυτής της Συμφωνίας του 1979 για τα Τεχνικά Εμπόδια στο Εμπόριο. Η τελευταία επιβάλλει τη χρήση των διεθνών προτύπων για τους σκοπούς του παγκόσμιου εμπορίου.

Η τυποποίηση των μπαταριών ξεκίνησε το 1912, όταν μια επιτροπή της Αμερικανικής Ηλεκτροχημικής Εταιρείας, συνέστησε μια σειρά μεθόδων, για τον έλεγχο των ξηρών στοιχείων. Το γεγονός αυτό οδήγησε τελικά ώστε το 1919 να παρουσιασθεί η πρώτη εθνική δημοσίευση, η οποία εκδόθηκε ως παράρτημα σε εγκύκλιο του Εθνικού Γραφείου Προτύπων.

Η αρχική επιτροπή εξελίχθηκε τελικά στη σημερινή Επιτροπή Διαπιστευμένων Προτύπων C18 για τα Φορητά Στοιχεία και Μπαταρίες, η οποία λειτουργεί στα πλαίσια του Αμερικανικού Ινστιτούτου Εθνικών Προτύπων (American National Standards Institute -ANSI). Από τότε μέχρι σήμερα διάφορες επαγγελματικές ενώσεις έχουν αναπτύξει πρότυπα σχετικά με τις μπαταρίες. Πολλά πρότυπα μπαταριών εκδόθηκαν επίσης από διεθνείς, εθνικές, στρατιωτικές και ομοσπονδιακές οργανώσεις καθώς και από μεμονωμένους κατασκευαστές. Ανάμεσα σε αυτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα πρότυπα εφαρμογής των μπαταριών τα οποία έχουν δημοσιευθεί από τη Διεθνή Ηλεκτροτεχνική Επιτροπή (IEC).

Οι Πίν. 7.1 έως 7.4 οι οποίοι ακολουθούν περιλαμβάνουν μερικά από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πρότυπα για μπαταρίες. Ο πίνακας 7.1 περιέχει τα πρότυπα της IEC για πρωτογενείς και δευτερογενείς μπαταρίες. Πολλές χώρες

χρησιμοποιούν αυτά τα πρότυπα είτε με το να τα υιοθετούν πλήρως ως τα διεθνή τους πρότυπα, ή εναρμονίζουν τα εθνικά τους πρότυπα με βάση τα πρότυπα της IEC.

Πίνακας 7.1: Διεθνή Πρότυπα από την IEC

Έκδοση	Τίτλος	Ηλεκτροχημικά συστήματα
IEC 60086-1, IEC 60086-2 IEC 60086-3	Πρωτογενείς μπαταρίες: Μέρος 1 Γενικά Μέρος 2 Φύλλα προδιαγραφών Μέρος 3 Μπαταρίες ρολογιών	Ψευδαργύρου / Άνθρακα Ψευδαργύρου / Αέρα Αλκαλική / Διοξειδίου του μαγγανίου Οξειδίου του υδραργύρου Οξειδίου του αργύρου Λιθίου / πολυφθορανθράκων Λιθίου / Διοξειδίου του μαγγανίου Λιθίου / Διοξειδίου του χαλκού Λιθίου / Διοξειδίου του χρωμίου Λιθίου / Θειονυλοχλωριδίου
IEC 60095	Μπαταρίες μόλυβδου / οξέος (εκκίνησης)	Μολύβδου / Οξέος
IEC 60254	Μπαταρίες μόλυβδου / οξέος (έλξης)	Μολύβδου / Οξέος
IEC 60285	Κλειστά κυλινδρικά επαναφορτιζόμενα απλά στοιχεία νικελίου / καδμίου	Νικελίου / Καδμίου
IEC 60509	Κλειστά επαναφορτιζόμενα απλά στοιχεία νικελίου / καδμίου	Νικελίου / Καδμίου
IEC 60622	Κλειστά πρισματικά επαναφορτιζόμενα απλά κελία νικελίου / καδμίου	Νικελίου / Καδμίου
IEC 60623	Ανοικτά πρισματικά επαναφορτιζόμενα στοιχεία νικελίου / καδμίου	Νικελίου / Καδμίου
IEC 60952	Μπαταρίες αεροσκαφών	Νικελίου / Καδμίου Μολύβδου / Οξέος
IEC 60986	Σταθερές μπαταρίες μόλυβδου / οξέος	Μολύβδου / Οξέος
IEC 61056	Κινητές μπαταρίες μόλυβδου / οξέος	Μολύβδου / Οξέος
IEC 61150	Κλειστές επαναφορτιζόμενες κομβιόσχημες μπαταρίες νικελίου /καδμίου	Νικελίου / Καδμίου
IEC 61436	Κλειστά επαναφορτιζόμενα στοιχεία νικελίου / υδριδίου μετάλλου	Νικελίου / Μεταλλικού υδριδίου
IEC 61440	Κλειστά επαναφορτιζόμενα μικρά πρισματικά απλά στοιχεία νικελίου / καδμίου	Νικελίου / Καδμίου

Η Διεθνής Ηλεκτροτεχνική Επιτροπή (IEC) είναι ο υπεύθυνος οργανισμός για την τυποποίηση στους τομείς του ηλεκτρισμού, των ηλεκτρονικών και των συναφών τεχνολογιών. Η βασική αποστολή του είναι η προώθηση της διεθνούς συνεργασίας για όλα τα ζητήματα της Ηλεκτροτεχνικής Τυποποίησης, αλλά και συναφών θεμάτων. Η εν λόγω οργάνωση ιδρύθηκε το 1906 και αποτελείται από 50 εθνικές επιτροπές, που αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 80% του παγκόσμιου πληθυσμού και το 95% της παγκόσμιας παραγωγής και κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπεύθυνος για τα διεθνή πρότυπα σε τομείς εκτός των ηλεκτρικών εφαρμογών, είναι ο Οργανισμός Διεθνών Πρότυπων (ISO). Στα πλαίσια της εύρυθμης λειτουργίας τους οι IEC και ISO υιοθετούν σταδιακά ανάλογες διαδικασίες ανάπτυξης και τεκμηρίωσης, ενώ δημιουργούνται ολοένα και στενότεροι δεσμοί μεταξύ των δύο αυτών διεθνών οργανισμών.

Για την επιτυχή εκπλήρωση της αποστολής της, οι στόχοι οι οποίοι θέτονται από την IEC θεωρείται ότι περιλαμβάνουν :

- Την αποτελεσματική τήρηση των απαιτήσεων της παγκόσμιας αγοράς.
- Την εξασφάλιση της μέγιστης χρησιμοποίησης των προτύπων και των συστημάτων αξιολόγησης της συμμόρφωσης.
- Την αξιολόγηση και βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων και των υπηρεσιών που καλύπτονται από τα πρότυπα της.
- Την αύξηση της αποτελεσματικότητας των ηλεκτρολογικών βιομηχανικών διεργασιών.
- Τη συμβολή στην βελτίωση της ανθρώπινης υγείας και της ασφάλειας.
- Την εργασία για την προστασία του περιβάλλοντος.

Το αντικείμενο των διεθνών προτύπων για τις μπαταρίες θεωρείται ότι συμβάλλει στο:

- Να ορισθεί ένα επίπεδο ποιότητας αλλά και στο να παρέχονται οδηγίες για τη χρήση τους.
- Να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική και φυσική συσχέτιση προϊόντων, που προέρχονται από διαφορετικούς κατασκευαστές.
- Να περιορισθεί ο αριθμός των τύπων μπαταριών.
- Να παρέχεται καθοδήγηση σχετικά με θέματα ασφάλειας.

Η IEC επιχορηγεί την ανάπτυξη και δημοσίευση μελετών σχετικά με τη χρήση των προτύπων. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται από ομάδες εργασίας

εμπειρογνομένων που προέρχονται από τις συμμετέχουσες στον οργανισμό χώρες. Οι εμπειρογνώμονες αντιπροσωπεύουν τα συμφέροντα των καταναλωτών, χρηστών, παραγωγών, πανεπιστημίων, κυβερνήσεων, εμπόρων και επαγγελματιών, για την ανάπτυξη συναίνεσης των προτύπων αυτών. Οι ομάδες εμπειρογνομένων στο IEC οι οποίοι εργάζονται για τα πρότυπα των μπαταριών είναι οι εξής:

- Η TC21 που ασχολείται με τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.
- Η TC35 που ασχολείται με τις πρωτογενείς μπαταρίες.

Όπως αναφέραμε και πιο πάνω υπάρχουν και επαγγελματικές ενώσεις οι οποίες προχωρούν στη δημιουργία προτύπων. Μια από αυτές είναι και η Εταιρεία Μηχανικών Αυτοκίνησης (Society of Automotive Engineers) η οποία έχει προχωρήσει σε δημιουργία προτύπων για μπαταρίες αεροσκαφών (Πίν. 7.2).

Πίνακας 7.2: Πρότυπα από Εταιρεία Μηχανικών Αυτοκίνησης

Έκδοση	Τίτλος	Ηλεκτροχημικά συστήματα
SAE AS 8033 SAE J 537	Μπαταρίες αεροσκαφών Αποθηκευτικές μπαταρίες	Νικελίου / καδμίου Μολύβδου / οξέος

Ο σημαντικότερος ίσως κρατικός οργανισμός ο οποίος ασχολείται με τα πρότυπα στο χώρο των μπαταριών, είναι το Αμερικανικό Εθνικό Ινστιτούτο Προτύπων (ANSI). Ο συγκεκριμένος οργανισμός είναι ο αποκλειστικός αντιπρόσωπος των ΗΠΑ στην IEC μέσω της Εθνικής Επιτροπής Ηνωμένων Πολιτειών (USNC). Η επιτροπή αυτή συντονίζει όλες τις δραστηριότητες του IEC στις Ηνωμένες Πολιτείες. Χρησιμεύει επίσης ως διασύνδεση των Η.Π.Α. με τα αναδυόμενα περιφερειακά σώματα ανάπτυξης προτύπων, καθώς και άλλες ξένες και εθνικές ομάδες. Το ANSI δεν αναπτύσσει το ίδιο τα πρότυπα. Διευκολύνει όμως την ανάπτυξη προτύπων, με τη δημιουργία συναίνεσης μεταξύ διαπιστευμένων ειδικών ομάδων. Τα πρότυπα αυτά δημοσιεύονται ως εθνικά πρότυπα των Η.Π.Α.

Η ονομασία της Επιτροπής για Φορητά Στοιχεία και Μπαταρίες της ANSI είναι C18.

Ο Πίν. 7.3 ο οποίος ακολουθεί περιέχει τα πρότυπα μπαταριών του ANSI. Θα πρέπει να σημειωθεί εντούτοις ότι ιδιαίτερα σημαντικά είναι και τα πρότυπα τα οποία θέτονται από τον Αμερικανικό Στρατό. Στον Πίν. 7.4 παρουσιάζονται τα πρότυπα για τις σημαντικότερες εφαρμογές των μπαταριών από αυτόν.

Πίνακας 7.3: Αμερικανικά: Εθνικά Πρότυπα (ANSI- Αμερικανικό Ινστιτούτο Εθνικών Προτύπων)

Έκδοση	Τίτλος	Ηλεκτροχημικά συστήματα
ANSI C18.1M, Μέρος 1	Πρότυπο για φορητά πρωτογενή στοιχεία και μπαταρίες με υδατικό ηλεκτρολύτη	Ψευδαργύρου / άνθρακα Αλκαλική / διοξειδίου του μαγγανίου Οξειδίου του αργύρου Ψευδαργύρου / αέρα
ANSI C18.2M, Μέρος 1	Πρότυπο για φορητά επαναφορτιζόμενα στοιχεία και μπαταρίες	Νικελίου / καδμίου Νικελίου / υδριδίου μετάλλου Ιόντων λιθίου
ANSI C18.3M, Μέρος 1	Πρότυπο για φορητά πρωτογενή στοιχεία λιθίου και μπαταρίες	Λιθίου / πολυφθορανθράκων Λιθίου / διοξειδίου του μαγγανίου

Πίνακας 7.4 : Στρατιωτικά πρότυπα Ηνωμένων Πολιτειών (MIL)

Έκδοση	Τίτλος	Ηλεκτροχημικά συστήματα
MIL-B-18	Μπαταρίες μη επαναφορτιζόμενες	Ψευδαργύρου / άνθρακα Υδραργύρου
MIL-B-8565	Μπαταρίες αεροσκαφών	Διάφορα
MIL-B-11188	Μπαταρίες οχημάτων	Μολύβδου / οξέος
MIL-B-49030	Μπαταρίες, ξηρές, αλκαλικές (μη επαναφορτιζόμενες)	Αλκαλική / διοξειδίου του μαγγανίου
MIL-B-55252	Μπαταρίες μαγνησίου	Μαγνήσιο
MIL-B-49430	Μπαταρίες μη επαναφορτιζόμενες	Λιθίου / διοξειδίου του θείου
MIL-B-49436	Μπαταρίες κλειστές επαναφορτιζόμενες νικελίου-καδμίου	Νικελίου / καδμίου
MIL-B-49450	Μπαταρίες αεροσκαφών	Νικελίου / καδμίου
MIL-B-49458	Μπαταρίες μη επαναφορτιζόμενες	Λιθίου / διοξειδίου του μαγγανίου
MIL-B-49461	Μπαταρίες μη επαναφορτιζόμενες	Λιθίου / θειονυλοχλωριδίου
MIL-B-55130	Μπαταρίες, επαναφορτιζόμενες, κλειστές νικελίου-καδμίου	Νικελίου-καδμίου
MIL-B-81757	Μπαταρίες αεροσκαφών	Νικελίου-καδμίου

7.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΤΥΠΟΠΟΙΗΣΗΣ

Με δεδομένο τον εξαιρετικά μεγάλο αριθμό μπαταριών, το εύρος των εφαρμογών τους και το πλήθος των κατασκευαστών κρίνεται αναγκαίο να υπάρξει μία όσο κατά το δυνατόν ενιαία σήμανση των ηλεκτροχημικών διατάξεων που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Ακόμα και αν η δυνατότητα για το ενιαίο της σήμανσης δεν είναι εφικτή, μέσω των αντιστιχιών που συνδέουν τα διεθνή πρότυπα θα μπορεί να γίνεται συσχετισμός των ιδιοτήτων της κάθε μπαταρίας και έλεγχος της καταλληλότητάς της. Είναι προφανές ότι για τη σήμανση αυτή, θα πρέπει να εξετάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μπαταριών και αν είναι δυνατόν να αναφέρονται πληροφορίες σχετικά με τη πολικότητα, τις διαστάσεις, τους ακροδέκτες, τη παρεχόμενη τάση, ακόμη και για τις επιδόσεις της όπως για παράδειγμα το χρόνο ζωής, ή τη χωρητικότητά της. Βέβαια όλες αυτές οι πληροφορίες μπορεί να μην απαραίτητες στον καταναλωτή ή η σημασία τους να μην γίνεται άμεσα αντιληπτή από αυτόν. Εντούτοις σε επίπεδο σχεδίασης μιας συσκευής πολλά από αυτά τα χαρακτηριστικά κρίνονται ιδιαίτερα χρήσιμα για την επιλογή της κατάλληλης μπαταρίας. Ειδικότερα ο σχεδιαστής μιας συσκευής ή ο κατασκευαστής εξοπλισμού, πρέπει να έχει μια αξιόπιστη πηγή πληροφόρησης σχετικά με τις παραμέτρους που αναφέραμε, προκειμένου να σχεδιάσει τη θήκη της μπαταρίας, τα κυκλώματα που θα χρησιμοποιηθούν, αλλά και τα περιθώρια ανοχής για τα εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα που αλλάζουν μπαταρία από τον τελικό χρήστη.

Η IEC έχει προχωρήσει στην ανάπτυξη ενός συστήματος με το οποίο περιγράφεται μέσω μιας κωδικοποιημένης παράστασης σημαντικός αριθμός πληροφοριών ανεξάρτητα αν αυτές επισημαίνονται και στην συσκευασία. Με βάση αυτή τη κωδικοποίηση μπορεί η καταλληλότητα μιας μπαταρίας να συσχετισθεί και να ελεγχθεί περιπτώσεις όπου εφαρμόζονται άλλα συστήματα προτυποποίησης. Το σύστημα αυτό λειτουργεί ουσιαστικά από το 1992 και βασίζεται στο ηλεκτροχημικό σύστημα, το σχήμα και το μέγεθος της μπαταρίας. Η παραπάνω προσέγγιση αντικατέστησε παλαιότερες σημάνσεις οι οποίες προσέφεραν πολύ λιγότερα.

Σύμφωνα με το παραπάνω σύστημα δίνεται αρχικά σε κάθε μπαταρία ένα χαρακτηριστικό γράμμα ανάλογα με το σχήμα το οποίο αυτή διαθέτει. Στον Πιν. 7.5 ο οποίος ακολουθεί παραθέτονται τα γράμματα αυτά καθώς και σε τι σχήμα αντιστοιχούν.

Πίνακας 7.5: Ονοματολογία για σχήμα των πρωτογενών μπαταριών από την IEC

Γράμμα Ονοματολογίας	Σχήμα
R	Στρογγυλό-κυλινδρικό
P	Μη στρογγυλό
F	Επίπεδο (κατασκευή σε στρώματα)
S	Τετράγωνο (ή ορθογώνιο)

Σε δεύτερο στάδιο σε κάθε ηλεκτροχημικό σύστημα έχουμε επίσης αντιστοιχήσει ένα γράμμα του αγγλικού αλφαβήτου. Μια ανάλογη προσέγγιση έχει ακολουθηθεί και από την ANSI στον Πίν. 7.6 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζεται αυτή η αντιστοιχία.

Πίνακας 7.6 : Γραμμικοί κώδικες Ηλεκτροχημικών συστημάτων πρωτογενών μπαταριών

ANSI	IEC	Αρνητικό ηλεκτρόδιο	Ηλεκτρολύτης	Θετικό ηλεκτρόδιο	Ονομαστική τάση (V)
	-	Ψευδάργυρος	Χλωριούχο αμμώνιο, Χλωριούχος ψευδάργυρος	Διοξείδιο του μαγγανίου	1,5
	A	Ψευδάργυρος	Χλωριούχο αμμώνιο, Χλωριούχος ψευδάργυρος	Οξυγόνο (αέρας)	1,4
LB	B	Λίθιο	Οργανικός	Πολυφθο-ράνθρακες	3
LC	C	Λίθιο	Οργανικός	Διοξείδιο του μαγγανίου	3
	E	Λίθιο	Μη υδατικός ανόργανος	Θειονυλο-χλωρίδιο	3,6
LF	F	Λίθιο	Οργανικός	Θειούχος σίδηρος	1,5
	G	Λίθιο	Οργανικός	Διοξείδιο του χαλκού	1,5
A	L	Ψευδάργυρος	Υδροξείδιο αλκαλίου	Διοξείδιο του μαγγανίου	1,5
Z	P	Ψευδάργυρος	Υδροξείδιο αλκαλίου	Οξυγόνο (αέρας)	1,4
SO	S	Ψευδάργυρος	Υδροξείδιο αλκαλίου	Οξείδιο του αργύρου	1,55

Ακολούθως δίδονται πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις των μπαταριών μέσω μιας αριθμητικής αλληλουχίας, η οποία αντιστοιχεί σε πολλές περιπτώσεις στις πραγματικές διαστάσεις. Στον Πιν. 7.7 παρουσιάζεται αυτή η αντιστοιχία

Πίνακας 7.7 : Ονοματολογία της IEC για συνηθισμένα πρωτογενή στρογγυλά, επίπεδα και τετράγωνα κελιά ή μπαταρίες

Όνομα σία κατά IEC	Όνομαστικές διαστάσεις μπαταρίας mm					Όνομασία κατά ANSI	Κοινή ονομασία
	Διάμετρος	Ύψος	Μήκος	Πλάτος	Πάχος		
Στρογγυλές μπαταρίες							
R03	10,5	44,5				24	AAA
R1	12,0	30,2				-	N
R6	14,5	50,5				15	AA
R14	26,2	50,0				14	C
R20	34,2	61,5				13	D
R25	32,0	91,0				-	F
R1220	12,5	2,0					
R2025	20	2,5					
R2430	24,5	3					
Επίπεδα κελιά							
F22			24,0	13,5	6,0		
F80			43,0	43,0	6,4		
Τετράγωνες μπαταρίες							
S4		125,0	57,0	57,0			
S8		200,0	85,0	85,0			

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο παραπάνω πίνακας περιγράφει έναν ενδεικτικό αριθμό μπαταριών. Σε πληρέστερους πίνακες οι διαστάσεις των μπαταριών περιγράφονται με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια και ο αριθμός των μπαταριών είναι πολύ μεγαλύτερος. Εξετάζοντας πλέον ολοκληρωμένα το πως αποδίδεται μια σήμανση κατά IEC, θα εξετάσουμε το παράδειγμα μιας μπαταρίας με σήμανση CR2025. Επειδή μπροστά από το C δεν υπάρχει αριθμός αυτό σημαίνει ότι έχουμε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Το γράμμα C αντιστοιχεί σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίν. 7.6 σε μπαταρία λιθίου / διοξειδίου του μαγγανίου. Το γράμμα R αντιστοιχεί σύμφωνα με τα δεδομένα του Πιν. 7.5 σε στρογγυλή μπαταρία και η τιμή 2025 αντιστοιχεί σε μπαταρία η οποία σύμφωνα με τον Πιν. 7.7 έχει διαστάσεις 20 mm διάμετρο και 2,5 mm ύψος.

Στον Πίν. 7.8 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται εκτός από το παραπάνω παράδειγμα και άλλα αντίστοιχα παραδείγματα.

Πίνακας 7.8: Παραδείγματα ονοματολογίας κατά IEC για πρωτογενείς μπαταρίες

Ονομασία κατά IEC	Αριθμός Στοιχείων	Γράμμα συστήματος (Πιν. 7.6)	Σχήμα (Πιν. 7.5)	Κελί (Πιν. 7.7)	C,P,S,X,Y	Παραλληλία	Ομάδες σε παραλληλία	Παράδειγμα
R20	1	Κανένα	R	20	*			Μία στρογγυλή μπαταρία που χρησιμοποιεί το βασικό τύπο κελιού R20 και γράμμα ηλεκτροχημικού συστήματος (κανένα) από τον πίνακα 7.6
LR20	1	L	R	20	*			Ίδια με παραπάνω, εκτός από το γράμμα του ηλεκτροχημικού συστήματος L του πίνακα 7.6
6F22	6	Κανένα	F	22	*			Μία μπαταρία 6 στοιχείων που χρησιμοποιεί επίπεδα κελιά F22 και γράμμα ηλεκτροχημικού συστήματος (κανένα) από το πίνακα 7.6
4LR25-2	4	L	R	25	*		2	Μία μπαταρία πολλαπλών στοιχείων που αποτελείται από δύο παράλληλες ομάδες, με κάθε ομάδα να έχει τέσσερα στοιχεία σε σειρά τύπου R25 και γράμμα ηλεκτροχημικού συστήματος L από το πίνακα 7.6
CR2025	1	C	R	2025				Μία μοναδιαία στρογγυλή μπαταρία που έχει τις διαστάσεις που φαίνονται και το ηλεκτροχημικό σύστημα C

Σχετικά με τις δευτερογενείς μπαταρίες θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η τυποποίηση τους δεν είναι τόσο πλήρης όσο αυτή για τις πρωτογενείς μπαταρίες. Οι περισσότερες από τις πρωτογενείς μπαταρίες χρησιμοποιούνται εδώ και πάρα πολλά χρόνια, σε μια ποικιλία φορητών εφαρμογών, με αποτέλεσμα τόσο η IEC όσο και η ANSI να έχουν ήδη αναπτύξει μια σειρά προτύπων για την περιγραφή τους.

Η αρχική χρήση των επαναφορτιζόμενων μπαταριών έγινε κυρίως με μπαταρίες μεγαλύτερου μεγέθους σε συγκεκριμένες εφαρμογές και με ανάγκη ύπαρξης πολλών στοιχείων. Η μεγάλη πλειονότητα των επαναφορτιζόμενων μπαταριών ήταν μολύβδου-οξέος, οι οποίες κατασκευάζονταν για χρήση στα αυτοκίνητα (εκκίνηση, φωτισμός, ανάφλεξη). Τα πρότυπα για τις εν λόγω μπαταρίες κατασκευάστηκαν από την Society for Automotive Engineers (SAE), την Battery Council International (BCI) και την Storage Battery Association της Ιαπωνίας. Πιο πρόσφατα, έχουν αναπτυχθεί όπως είδαμε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες για φορητές εφαρμογές, οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις έχουν το ίδιο μέγεθος με τις πρωτογενείς μπαταρίες. Ξεκινώντας με τις φορητού-μεγέθους μπαταρίες νικελίου-καδμίου, οι IEC και ANSI αναπτύσσουν πρότυπα τα οποία τα επεκτείνουν και για τις μπαταρίες νικελίου-μεταλλικών υδριδίων και ιόντων λιθίου. Τα διαθέσιμα μέχρι σήμερα πρότυπα αναφέρονται στον Πίν. 7.9 και ουσιαστικά αφορούν μπαταρίες για φορητές εφαρμογές.

Πίνακας 7.9: Χαρακτηριστικά ηλεκτροχημικών συστημάτων σε δευτερογενείς μπαταρίες

ANSI	IEC	Αρνητικό ηλεκτρόδιο	Ηλεκτρολύτης	Θετικό ηλεκτρόδιο	Ονομαστική τάση (V)
H	H	Κράμα που απορροφά υδρογόνο	Υδροξείδιο αλκαλιμετάλλου	Οξείδιο του νικελίου	1,2
K	K	Κάδμιο	Υδροξείδιο αλκαλιμετάλλου	Οξείδιο του νικελίου	1,2
P	PB	Μόλυβδος	Θειικό οξύ	Διοξείδιο του μολύβδου	2
I	IC	Άνθρακας	Οργανικός	Λιθίου / Οξείδιο του κοβαλτίου	3,6
I	IN	Άνθρακας	Οργανικός	Λιθίου / Οξείδιο του νικελίου	3,6
I	IM	Άνθρακας	Οργανικός	Λιθίου / Οξείδιο του μαγγανίου	3,6

Με βάση τα παραπάνω, χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα που παρατίθεται στον Πίν. 7.10 και αφορά τις μπαταρίες νικελίου-καδμίου και τη σήμανσή τους με

βάση το σύστημα ονοματολογίας της IEC. Στην περίπτωση αυτή, το πρώτο γράμμα χαρακτηρίζει το ηλεκτροχημικό σύστημα, το δεύτερο γράμμα το σχήμα, ο πρώτος αριθμός την διάμετρο και ένας δεύτερος αριθμός το ύψος. Επιπλέον, τα γράμματα L, M, και H μπορούν αυθαίρετα να χρησιμοποιηθούν κατά περίπτωση για να χαρακτηρίσουν την λειτουργική χωρητικότητα ως χαμηλή, μέτρια ή υψηλή.

Πίνακας 7.10 : Ονοματολογία IEC για επαναφορτιζόμενα στοιχεία και μπαταρίες Νικελίου / Καδμίου

Ονοματολογία	Γράμμα συστήματος (Πιν. 7.9)	Σχήμα (Πιν. 7.5)	Διάμετρος mm	Ύψος, mm	Παράδειγμα
KR15/51(R6)	K	R	14,5	50,5	Μία μοναδιαία στρογγυλή μπαταρία του συστήματος K που έχει τις διαστάσεις που ορίζονται στον πίνακα.

Όπως έχουμε αναφέρει το IEC δεν θέτει μόνο πρότυπα αναφορικά με τη σήμανση των μπαταριών αλλά και πρότυπα που αναφέρονται στη λειτουργία τους. Έτσι έχουν αναπτυχθεί δοκιμές βάσει των οποίων ελέγχουμε την αξιοπιστία αλλά και τη χωρητικότητα των μπαταριών. Οι δύο παραπάνω δοκιμές περιλαμβάνουν :

- Έλεγχο αξιοπιστίας, ο οποίος αποτελεί την προτιμώμενη μέθοδο ελέγχου των επιδόσεων των πρωτογενών μπαταριών. Ο έλεγχος αυτός προορίζεται να δώσει μια εικόνα σχετικά με τη συμπεριφορά της μπαταρίας σε συνθήκες πραγματικής χρήσης, μέσω της συμμετοχής της σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Στον Πιν. 7.11 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετά από αντίστοιχους ελέγχους εφαρμογής.
- Έλεγχο χωρητικότητας (απόδοσης), ο οποίος χρησιμοποιείται γενικά για να καθορίσει την ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου που μπορεί να προσφέρει μια μπαταρία, υπό συγκεκριμένες συνθήκες αποφόρτισης. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται συνήθως για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Χρησιμοποιείται επίσης για τις πρωτογενείς μπαταρίες όταν ο έλεγχος αξιοπιστίας δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε γιατί θα ήταν πολύ περίπλοκο να προσομοιωθεί ρεαλιστικά, ή υπερβολικά χρονοβόρο για να είναι πρακτικό.

Κατά τις συνθήκες ελέγχου μιας μπαταρίας θα πρέπει να καταγράφονται τα εξής:

- Η θερμοκρασία του στοιχείου (μπαταρίας)
- Ο ρυθμός αποφόρτισης
- Τα κριτήρια τερματισμού της αποφόρτισης
- Διάφοροι λειτουργικοί παράμετροι, όπως οι συνθήκες υγρασίας ή οι συνθήκες αποθήκευσης της μπαταρίας.

Στον Πιν. 7.11 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικότερες δοκιμές οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά τον έλεγχο της αξιοπιστίας μιας μπαταρίας καθώς και οι προτεινόμενες από την IEC τιμές.

Πίνακας 7.11: Παράδειγμα ελέγχων αξιοπιστίας για μπαταρίες τύπου R20

Ονοματολογία				R20C	R20P	R20S	LR20
Ηλεκτροχημικό σύστημα				Zn/C (υψηλή χωρητι- κότητα)	Zn/C (υψηλή ισχύς)	Zn/C (απλή)	Zn/MnO ₂
Ονομαστική τάση				1,5	1,5	1,5	1,5
Εφαρμογή	Φορτίο, Ω	Ημερήσια περίοδος	Τελικό σημείο				
Φορητός φωτισμός (1)	2,2	*	0,9	300min	320min	100min	810min
Μαγνητόφωνα	3,9	1h	0,9	9h	13h	4h	25h
Ραδιόφωνα	10	4h	0,9	30h	35h	18h	81h
Παιχνίδια	2,2	1h	0,8	4,0h	6h	2h	15h
Φορητός φωτισμός (2)	1,5	**	0,9	130min	137min	32min	450min

*4λεπτά που ξεκινούν ανά διαστήματα μίας ώρα για 8ώρες/ημέρα

**4λεπτά/15λεπτά, 8ώρες/ημέρα

Κατά αντίστοιχο τρόπο στον Πίν. 7.12 παρουσιάζονται οι έλεγχοι για τη χωρητικότητα μιας μπαταρίας, μαζί με την πρόταση της IEC

Πίνακας 7.12: Παράδειγμα ελέγχου χωρητικότητας μπαταρίας

Ονοματολογία	(Πίν. 7.7)			SR1220
Ηλεκτροχημικό σύστημα	(Πίν. 7.6)			S
Ονομαστική τάση	(Πίν.7.6)			1,55
Εφαρμογή	Φορτίο (kΩ)	Ημερήσια περίοδος	Τελικό σημείο	Ελάχιστη μέση διάρκεια
Έλεγχος Χωρητικότητας	15	24h	1,2	580h

Ολοκληρώνοντας το κεφάλαιο αυτό στο οποίο περιγράφονται οι βασικές αρχές που διέπουν την τυποποίηση μιας μπαταρίας θα αναφερθούμε και στις πρόσθετες ενδείξεις οι οποίες μπορούν να αναγράφονται σε μια μπαταρία. Αυτές οι ενδείξεις τόσο στις πρωτογενείς όσο και στις δευτερογενείς (επαναφορτιζόμενες) μπαταρίες μπορεί να αποτελούνται από ορισμένες ή όλες τις τυπωμένες πληροφορίες που αναφέρονται στον Πιν. 7.13. Οι πληροφορίες αυτές, είναι επιπλέον αυτών που συζητήθηκαν κατά τα κεφάλαια τα οποία αναφέρονται στην ονοματολογία, τη μορφή και τις διαστάσεις των μπαταριών.

Πίνακας 7.13: Πληροφορίες σήμανσης των μπαταριών

Πληροφορία σήμανσης	Πρωτογενείς μπαταρίες	Μικρές πρωτογενείς μπαταρίες	Επαναφορτιζόμενες στρογγυλές μπαταρίες
Ονοματολογία	x*	x	x
Ημερομηνία κατασκευής ή κωδικός	x	xx‡	x
Πολικότητα	x	x	x
Ονομαστική τάση	x	xx	x
Όνομα κατασκευαστή / προμηθευτή	x	xx	x
Κλειστές, επαναφορτιζόμενες - νικελίου καδμίου			x
Ρυθμός/χρόνος φόρτισης			x
Χωρητικότητα λειτουργίας			x

*πάνω στη μπαταρία

‡πάνω στη μπαταρία ή τη συσκευασία της

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Bender S., Cretzmwyer W., Hall J.S., *Long Life Zinc-Air Cells as a Power Source for Consumer Electronics*, Progress in Batteries and Fuel Cells, JEC Press, Cleveland 1979.
2. Besenhard J.O., Eichinger G., *High Energy Density Lithium Cells, Pt.1, Electrolytes and Anodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry Vol.68, No.1, pp. 59- 96, 1976
3. Bockris J. O' M., Reddy A.K.N., *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, 1970
4. Borbely A., Molla J., U.S. Patent 4,894,296 1990
5. Broad R., *Recent Development in Batteries for Portable Consumer Electronics Applications*, Interface, Vol.8, No. 3, pp309-320, 1999.
6. Brodd R.J., Kozawa A. , Kordesh K. V., *Primary Batteries 1951-1976*, Journal of Electrochemical Society, Vol. 125, No.7, pp. 217C-283C, 1978
7. Cretzmwyer W., Bender S., Hall J.S., *Commercial Zinc Air Batteries*, Power Sources, Vol.6, Oriel Press, Newcastle, 1977.
8. Dey A. N., *Lithium Anode Film and Organic and Inorganic Electrolyte Batteries*, Thin Solid Films, Vol. 43, Elsevier Sequia S.A. Lausanne 1977.
9. Eichinger G., Besenhard J.O., *High Energy Density Lithium Cells, Pt.2, Cathods and Complete Cells*, Journal of Electroanalytical Chemistry Vol.72, No.1, pp. 35-76, 1980.
10. Elster E., Luski S., Yamin H., *Electrical Performance of Bobbin Type Li/SO₂Cl₂ Cells*, Proc. 11th International Seminar, "Batteries", Boca Raton Florida, March 1994.
11. Fleischer A., Lander J., *Zinc Silver oxide Batteries*, Willey, New York, 1971
12. Freedonia Group Inc, *Primary and Secondary Batteries* , Industry Study 1193, Ohio December 1999.
13. Gabano J.P., *Lithium Batteries*, Academic, London 1983.
14. Huber R., *Batteries*, Decker, New York 1974
15. Huggins R., *Advanced Batteries –Materials Science Aspects* , Springer, Stanford 2009.

16. Iijima T., Toyoguchi Y., Nishimura J., Ogawa H., *Button Type Lithium Battery Using Copper Oxide as a Cathode*, Journal of Power Sources, Vol.5 , No.1, pp. 59-70, 1980.
17. Ikeda H., Narukawa S., Nakaido S., *Characteristics of Cylindrical and Rectangular Li/MnO₂ Batteries*, 11th International Seminar, "Batteries", Boca Raton Florida, March 1994.
18. Kiehne H.A., *Battery Technology Handbook 2nd Ed*, Expert –Verlag, Renningen-Malsheim, 2003.
19. Konishi H., Yokohama T., *Air Cells for Pagers*, National Technical Reports Vol. 37, No.1, JEC Press, Cleveland 1991.
20. Kozawa A., Powers R.A., *Electrochemical Reaction in Batteries* Journal of Chemical Education Vol. 49, pp587-625, 1972.
21. Linden D., Mc Donald B., *The Lithium Sulfur Dioxide Primary Battery-Its Characteristics Performance and Applications*, Journal of Power Sources Vol.5, No1, pp35-98, 1980.
22. Linden D., *Handbook of Batteries*, MacGraw –Hill, New York, 2003.
23. Mantell C.L., *Batteries and Energy Systems 2nd Ed.*, MacGraw –Hill, New York 1983.
24. Morita A., Iijima T., Fujii T., Ogawa H., *Evaluation of Cathode Materials for the Lithium / Carbon Monofluoride Battery*, Journal of Power Sources Vol. 5, No.1, pp.111-130, 1980.
25. Nagaura T., *New Material AgNiO₂ for Miniature Alkaline Batteries*, Progress in Batteries and Solar Cells, Vol.4, No.1, pp. 105-117 1982.
26. Nelson J.T., Green C.F., *Organic Electrolyte Battery Systems*, U.S. Army Material Command Rep.HDL-TR-1588, Washington D.C. 1972.
27. Ratnakumar B.V., *Passive Films on Magnesium Anodes in Primary Batteries*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.18, No.2, pp.268-289, 1988.
28. Ruetschi P., *The Electrochemical Reaction in Mercuric Oxide –Zinc Cell*, in Power Sources, Vol. 4, Oriel Press, Newcastle, 1973.
29. Takeuchi E.S. Journal of Power Sources Vol.5 ,No.1, pp.35-54, 1980.
30. Vincent C., Scrosati B., *Modern Batteries*, Butterworth – Heinemann, St.Andrews, 1997.
31. Vinal G., *Primary Batteries*, Willey, New York,1950.
32. Wood D.B., *Batteries Vol.1:Manganese Dioxide*, Marcel Dekker, New York, 1974.

33. Winter M, Brodd R., *What Are Batteries Fuel Cell and Supercapacitors*, Chemical Reviews, Vol. 104, Chemical Reviews, pp 4245-4269, 2004
34. Zupancic R. L. *Performance and Safety Characteristics of Small Cylindrical Li/SOCl₂ Cells*, Proc. 29th International Conference "Power Sources", Pennington N.J., June 1980.