

Αξιολόγηση Τεχνολογιών Αποθήκευσης Ενέργειας (μπαταρίες) με εφαρμογή σε Συστήματα ΑΠΕ

Όνομα φοιτητή: Γεώργιος Πασσιάς
Επιβλέπων Καθηγητής: Δημήτριος Ιψάκης

ΧΑΝΙΑ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2023

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Ιψάκη Δημήτριο για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, την κατανόηση του και τις χρήσιμες υποδείξεις του για την πραγματοποίηση της εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου και ιδιαίτερα την οικογένεια μου για την υποστήριξη τους σε όλα τα χρόνια της φοίτηση μου.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	6
Abstract	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και Συστήματα Αποθήκευσης Ενέργειας.....	8
1.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας	8
1.2 Ανάγκη Αποθήκευσης Ενέργειας	9
1.3 Περιγραφή των τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας	10
1.4 Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μπαταρίες Μολύβδου-Οξέος	22
2.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά μπαταριών μολύβδου-οξέος.....	22
2.1.1 Τάση μπαταριών μολύβδου-οξέος	22
2.1.2 Χωρητικότητα μπαταριών μολύβδου-οξέος	24
2.1.3 Επίδραση της θερμοκρασία στις μπαταρίες μολύβδου-οξέος	25
2.2 Κύριοι τύποι μπαταριών μολύβδου οξέος και υλικά κατασκευής.....	25
2.2.1 Εμβαπτισμένες μπαταρίες (flooded-electrolyte batteries).....	25
2.2.2 Μπαταρίες τύπου VRLA.....	27
2.2.3 Υλικά κατασκευής μπαταριών μολύβδου-οξέος.....	29
2.4 Σχεδιασμός μπαταριών μολύβδου-οξέος.....	29
2.4.1 Επικολλημένες πλάκες (plated plates)	30
2.4.2 Σωληνοειδής πλάκες (tubular plates)	31
2.4.3 Σπειροειδής πλάκες (spiral plates).....	32
2.4.4 Υπερμπαταρίες (Ultrabattery)	32
2.4.5 Υβριδικοί υπερπυκνωτές (supercapacitor hybrid)	33
2.5 Εφαρμογές μπαταριών μολύβδου-οξέος σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	33
2.5.1 Shiura Wind Farm.....	34
2.5.2 Yonaguni Wind Park.....	35
2.5.3 Los Alamos-NEDO	36
2.5.4 Energy Buffer Unit.....	37
2.6 Οικονομικά στοιχεία μπαταριών μολύβδου-οξέος.....	37
2.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μπαταριών μολύβδου-οξέος	40
2.7.1 Πλεονεκτήματα μπαταριών	40
2.7.2 Μειονεκτήματα μπαταριών και πιθανοί τρόποι αντιμετώπισης.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μπαταρίες Ιόντων-Λιθίου	45
3.1 Δομικά μέρη και λειτουργία μπαταριών ιόντων-λιθίου.....	45

3.2 Υλικά κατασκευής δομικών μερών μπαταρίας ιόντων-λιθίου	46
3.2.1 Υλικά κατασκευής θετικού ηλεκτροδίου	46
3.2.1.1 Οξείδιο του λιθίου του κοβαλτίου (Lithium Cobalt Oxide- LCO)	46
3.2.1.2 Οξείδιο του λιθίου του νικελίου (Lithium Nickel Oxide- LNO).....	47
3.2.1.3 Οξείδιο του λιθίου του μαγγανίου (Lithium Manganese Oxide Spinel-LMO).....	48
3.2.1.4 Φωσφορικό λίθιο του σιδήρου (Lithium Iron Phosphate-LFP).....	49
3.2.2 Υλικά κατασκευής αρνητικού ηλεκτροδίου	50
3.2.2.1 Φυσικός γραφίτης (Natural Graphite)	50
3.2.2.2 Τεχνητός γραφίτης (Artificial Graphite).....	51
3.2.2.3 Άμορφος άνθρακας (Artificial amorphous carbons- hard carbons)	51
3.2.2.4 Οξείδιο του λιθίου του τιτανίου (Lithium Titanate- LTO).....	51
3.2.3 Υλικά κατασκευής του ηλεκτρολύτη.....	52
3.2.3.1 Υγρός ηλεκτρολύτης (Liquid Electrolyte)	52
3.2.3.2 Στερεός ηλεκτρολύτης (Solid Electrolyte)	54
3.2.4 Κατασκευή του διαχωριστή (Separator).....	55
3.3 Τεχνικά χαρακτηριστικά μπαταριών ιόντων-λιθίου	55
3.3.1 Απόδοση (Efficiency).....	56
3.3.2 Χωρητικότητα σε σχέση με τη θερμοκρασία και το βαθμό αποφόρτισης στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου	56
3.3.3 Αναλογία ισχύς-ενέργειας.....	57
3.4 Κύριοι τύποι μπαταριών και κυψελών ιόντων-λιθίου	57
3.5 Εφαρμογές μπαταριών ιόντων-λιθίου σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	60
3.5.1 Gateway Energy Storage Project	60
3.5.2 Zhangbei National Wind and Solar Energy Storage and Transmission Project.....	61
3.5.3 Victoria Big Battery	62
3.5.4 Hornsdale Power Reserve	63
3.5.5 Bosch Braderup Energy Storage Facility Project	64
3.5.6 Tullahennel Project	64
3.5.7 Puertollano Plant	65
3.5.8 TILOS Project	66
3.6 Οικονομικά στοιχεία μπαταριών ιόντων-λιθίου	66
3.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μπαταριών ιόντων-λιθίου	69
3.7.1 Πλεονεκτήματα μπαταριών	70
3.7.2 Μειονεκτήματα μπαταριών	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:Μπαταρίες Οξειδοαναγωγικής Ροής Βαναδίου	72

4.1 Κατηγορίες, δομικά μέρη και λειτουργία μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής	72
4.1.1 Μπαταρίες ροής σιδήρου/χρωμίου (Fe/Cr RFB)	73
4.1.2 Μπαταρίες ροής πολυσουλφιδίου-βρωμίου (PSB)	74
4.1.3 Μπαταρίες ροής βαναδίου (VRB)	75
4.1.3.1 Μπαταρίες ροής βαναδίου πρώτης γενιάς (G1 VRB)	75
4.1.3.2 Μπαταρίες ροής βαναδίου δεύτερης γενιάς (G2 VRB)	79
4.1.3.3 Μπαταρίες ροής βαναδίου τρίτης γενιάς (G3 VRB)	80
4.1.4 Απόδοση μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής	81
4.2 Εφαρμογές μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής από τον κόσμο και την Ευρώπη	82
4.2.1 Subaru Wind Park	82
4.2.2 GD Power Longyuan Woniushi ES Station	83
4.2.3 Bosch Wind Park	83
4.2.4 Smart Region Pullworm	83
4.3 Οικονομικά στοιχεία μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου (VRB)	84
4.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου (VRB) ..	87
4.4.1 Πλεονεκτήματα μπαταριών	87
4.4.2 Μειονεκτήματα μπαταριών	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα και Κριτική Ανάλυση	89
Βιβλιογραφία	91

Περίληψη

Η σημαντική αύξηση των σύγχρονων ενεργειακών αναγκών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσης των μέσων που την επιτρέπουν. Παραδοσιακά, ο άνθρωπος έχει βασιστεί στα ορυκτά καύσιμα προκειμένου να τροφοδοτήσει αυτές του τις ανάγκες. Καθώς όμως, τα ορυκτά καύσιμα δεν είναι ανεξάντλητα και η εκτεταμένη χρήση τους είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για το περιβάλλον, μία φιλικότερη μορφή παραγωγής ενέργειας υιοθετείται από όλο και περισσότερες χώρες με αυτή να είναι οι τεχνολογίες ΑΠΕ (Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας). Τα συστήματα ΑΠΕ φαίνεται πως μπορούν να αντικαταστήσουν ένα σημαντικό μέρος από την αγορά των ορυκτών καυσίμων συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο στην παραγωγή καθαρής ενέργειας. Βέβαια, η παραγωγή ενέργειας από μονάδες ΑΠΕ εξαρτάται τόσο από τη συχνότητα όσο και από την ένταση των καιρικών φαινομένων (ηλιοφάνεια για παραγωγή ενέργειας από φωτοβολταϊκά συστήματα, ένταση του ανέμου για την παραγωγή ενέργειας από ανεμογεννήτριες κλπ). Επομένως, είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός συστήματος αποθήκευσης ενέργειας το οποίο θα αποθηκεύει την παραγόμενη ενέργεια των ΑΠΕ και θα τη διαθέτει όταν είναι αναγκαία.

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η παρουσίαση της τεχνολογίας των μπαταριών που αποτελούν την πιο σημαντική κατηγορία των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας. Χαρακτηριστικά, παρατίθενται λειτουργικά και οικονομικά χαρακτηριστικά καθώς και πρακτικές εφαρμογές των μπαταριών. Οι τεχνολογίες που μελετήθηκαν είναι οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος (lead-acid batteries), οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου (lithium-ion batteries) και οι μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου (VRB batteries).

Στο πρώτο κεφάλαιο τονίζονται οι λόγοι για τους οποίους είναι σημαντικές οι τεχνολογίες ΑΠΕ και η χρησιμότητα των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας ενώ περιγράφονται συνοπτικά διάφορες τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η τεχνολογία των μπαταριών μολύβδου-οξέος, αναφέρονται πρακτικές εφαρμογές σε ΑΠΕ από όλο τον κόσμο και παρατίθενται οικονομικά στοιχεία μαζί με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μπαταρίας. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η τεχνολογία των μπαταριών ιόντων-λιθίου, αναφέρονται πρακτικές εφαρμογές σε ΑΠΕ από όλο τον κόσμο και παρατίθενται οικονομικά στοιχεία μαζί με πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μπαταριών. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η τεχνολογία των μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου, αναφέρονται πρακτικές εφαρμογές σε ΑΠΕ και παρατίθενται οικονομικά στοιχεία μαζί με πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μπαταριών. Στο πέμπτο κεφάλαιο καταγράφονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία ενώ πραγματοποιείται και μία σύγκριση μεταξύ των τριών μπαταριών ως προς τα τεχνικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά τους.

Λέξεις κλειδιά

Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, Συστήματα αποθήκευσης ενέργεια, Μπαταρίες μολύβδου-οξέος, Μπαταρίες ιόντων-λιθίου, Μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου, Πρακτικές εφαρμογές, Οικονομικά στοιχεία, Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα.

Abstract

The significant increase in modern energy needs has resulted in an increase in the consumption of natural resources. Traditionally, us humans have fueled our energy consumption with the exploitation of fossil fuels. However, fossil fuels are not abundant and the extensive use of them has triggered significant natural pollution. Bearing in mind these drawbacks, many countries have sifted their attention to environmentally friendlier means for energy production and towards RES (Renewable Energy Sources). RES systems are capable of substituting a large portion of the fossil fuels market and introducing a new era of clean energy production. Although RES are environmentally friendly by nature the energy production from RES systems is bound to the frequency and the intensity of weather phenomenon such as sunshine in the case of photovoltaic panels and wind intensity in the case of wind turbines etc. As a result, it is necessary to accompany every RES system with an energy storage system which would store the producing energy from the RES system and funnel it to the grid when it is needed.

The goal of this project is to analyze and present the technology of the battery energy storage systems (BESS) in RES applications which represent the most important category of the energy storage systems. Moreover, functional and economic characteristics are examined along with practical examples of the BESS. The BESS that are examined are the lead-acid batteries, the lithium-ion batteries and the vanadium redox flow batteries.

The first chapter presents the importance of RES and the usability of BESS in RES applications. Also, several energy storage systems are presented. In the second chapter lead-acid batteries are analyzed, practical examples are presented from all over the world along with economic characteristics for the specific battery type and finally advantages and disadvantages are mentioned. In the third chapter lithium-ion batteries are analyzed, practical examples are presented from all over the world along with economic characteristics for the specific battery type and finally advantages and disadvantages are mentioned. In the fourth chapter vanadium redox flow batteries are analyzed, practical examples are presented from all over the world along with economic characteristics for the specific battery type and finally advantages and disadvantages are mentioned. In the fifth chapter the results from the project are presented and a comparison between the three battery technologies is carried out. The batteries are compared according to their technical, economic and environmental characteristics.

Key words

Renewable Energy Sources (RES), Energy Storage Systems, Lead-acid batteries, Lithium-ion batteries, Vanadium Redox Flow Batteries, Practical examples, Economic aspects, Advantages and Disadvantages.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και Συστήματα Αποθήκευσης Ενέργειας

1.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Η ραγδαία τεχνολογική ανάπτυξη που βιώνουμε τις τελευταίες δεκαετίες έχει δώσει τη δυνατότητα σε ένα μεγάλο μέρος του πληθυσμού, που προηγουμένως δεν είχε την απαραίτητη οικονομική άνεση, να έχει πρόσβαση σε ένα ολοένα αυξανόμενο μέρος τεχνολογιών οι οποίες αδιαμφισβήτητα έχουν βελτιώσει την καθημερινότητα του. Η θέρμανση εσωτερικών χώρων, η χρήση πολλαπλών ηλεκτρικών συσκευών σε καθημερινή βάση, τα μέσα μεταφοράς, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και η λειτουργία βιομηχανικών μονάδων αποτελούν πολλές από τις κυριότερες ανάγκες της σύγχρονης κοινωνίας και οι οποίες απαιτούν υπέρογκες ποσότητες ενέργειας, οι οποίες προέρχονται από την καύση συμβατικών πηγών ενέργειας όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο, η βενζίνη και το φυσικό αέριο. Η εξάρτηση όμως στις προαναφερθέντες πηγές ενέργειας συνοδεύεται και από μια σειρά προβλημάτων. Η εξάντληση των ενεργειακών αποθεμάτων των συμβατικών καυσίμων, συνοδευόμενη από την αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια καθώς και η βαθμιαία επιδείνωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων, έχει ωθήσει τις σύγχρονες κοινωνίες στην υιοθέτηση τεχνικών εξοικονόμησης και ορθολογικής χρήσης της ενέργειας και κατά επέκταση την αξιοποίηση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ).

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχουν ως κύρια χαρακτηριστικά ότι είναι ανεξάντλητες, άφθονες και περιβαλλοντικά πιο φιλικές. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: ηλιακή ενέργεια, αιολική ενέργεια, γεωθερμία, βιομάζα, ενέργεια της θάλασσας, βιοαέρια και υδροηλεκτρική ενέργεια. Το σημαντικότερο στοιχείο που θέτουν είναι η παραγωγή καθαρής μορφής ενέργειας, ήπιας προς το περιβάλλον. Η χρήση τους δεν επιβαρύνει τα οικοσυστήματα των περιοχών εγκατάστασης ενώ παράλληλα αντικαθιστά τις ρυπογόνες πηγές ενέργειας όπως το πετρέλαιο και τον άνθρακα. Τα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι περισσότερες αναπτυγμένες χώρες καθιστούν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μια αξιόλογη τεχνολογία για την προστασία του περιβάλλοντος.

Το ενδιαφέρον για τη γενικότερη υιοθέτηση και αξιοποίηση των ΑΠΕ καθώς και για άλλες αξιόπιστες πηγές ενέργειας αναπτύχθηκε αρχικά μετά την πρώτη πετρελαϊκή κρίση το 1973 και παγιώθηκε την επόμενη δεκαετία, μετά τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Τα ΑΠΕ αποτελούν, για πολλές χώρες, μια ιδιαίτερα σημαντική εγχώρια πηγή παραγωγής ενέργειας. Συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στο ενεργειακό τους ισοζύγιο ενώ ταυτόχρονα σταματάει να υπάρχει μεγάλη εξάρτηση σε εισαγωγές ακριβού πετρελαίου ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο την ενεργειακή τους αυτονομία. Επιπρόσθετα από την αξιοποίησή τους δεν επιβαρύνεται το περιβάλλον εφόσον δεν παράγονται ρύποι ή επικίνδυνα αέρια τα οποία έχουν καταλυτικό ρόλο για τον κίνδυνο κλιματικών αλλαγών όπως για παράδειγμα τα οξείδια του θείου που ευθύνονται για την όξινη βροχή, τα οξείδια του αζώτου που προκαλούν το φωτοχημικό νέφος και τα αιωρούμενα σωματίδια [1].

Καθώς οι περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες εξαρτώνται σε εισαγωγές ορυκτών καυσίμων για τη κάλυψη των ενεργειακών τους αναγκών, οι ΑΠΕ δίνουν τη δυνατότητα για τη δημιουργία ενός αποκεντρωμένου ενεργειακού συστήματος το οποίο ευεργετεί ιδιαίτερα τις περιφέρειες και τις τοπικές κοινωνίες της κάθε χώρας ενώ παράλληλα μειώνει το κόστος και τις απώλειες για τη μεταφορά της ενέργειας [2]. Με την επένδυση σε ΑΠΕ δημιουργείται ένας σημαντικός αριθμός νέων θέσεων εργασίας, ιδιαίτερα σε τοπικό επίπεδο. Είναι σημαντικό να τονισθεί ότι τα ΑΠΕ έχουν συνήθως χαμηλό ενεργειακό κόστος που δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της διεθνούς οικονομίας και ειδικότερα από τις τιμές των συμβατικών καυσίμων [1]. Με αυτό τον τρόπο συμβάλλουν στην εκτόνωση εντάσεων στην παγκόσμια αγορά ενέργειας και κατ' επέκταση σε μεγαλύτερη πολιτική και οικονομική ασφάλεια.

1.2 Ανάγκη Αποθήκευσης Ενέργειας

Παρατηρούμε επομένως ότι η ενέργεια που παράγεται από τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας επεκτείνεται με γρήγορους ρυθμούς με στόχο να αποτελέσει μία από τις πιο αξιόπιστες πηγές παροχής τάσης είτε για το κεντρικό (συνδεδεμένο) δίκτυο είτε για μικρότερα αυτόνομα (συνήθως νησιωτικά) δίκτυα. Η πρωτοβουλία αυτή μπορεί να υλοποιηθεί ακόμα γρηγορότερα στη χώρα μας καθώς η Ελλάδα διαθέτει μια ιδιαίτερα πλεονεκτική γεωγραφική θέση. Με την άφθονη ηλιοφάνεια και τους έντονους ανέμους να αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα, οι τεχνολογίες ΑΠΕ μπορούν να έχουν σημαντική συνεισφορά στην παραγωγή ενέργειας σε σύντομο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλαπλά οικονομικά οφέλη από την υιοθέτηση τους στο εκάστοτε δίκτυο.

Όμως υπάρχει ένα κύριο πρόβλημα στην περαιτέρω υιοθέτηση των ΑΠΕ ως πάροχο ηλεκτρικής ενέργειας. Ένα βασικό χαρακτηριστικό του δικτύου είναι ότι πρέπει να ικανοποιείται κάθε στιγμή το λεγόμενο ισοζύγιο ισχύος δηλαδή η ενέργεια που τροφοδοτείται για κατανάλωση πρέπει να βρίσκεται σε αντιστοιχία ,με μικρές αποκλίσεις, με την παραγόμενη ενέργεια από τις μονάδες παραγωγής. Όλες σχεδόν οι τεχνολογίες ΑΠΕ παρουσιάζουν μια διακύμανση στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα φωτοβολταϊκά πάραυτα παράγουν ενέργεια κατά τη διάρκεια της ημέρας όταν υπάρχει ηλιοφάνεια ενώ τη νύχτα δεν μπορούν να αξιοποιηθούν, οι ανεμογεννήτριες λειτουργούν όταν υπάρχουν δίνες αέρα ενώ όταν επικρατεί άπνοια οι έλικές τους ακινητοποιούνται , η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα και συγκεκριμένα από περιττώματα κτηνοτροφικών μονάδων μπορεί να γίνει μόνο όταν τα ζώα είναι δραστήρια ενώ τη νύχτα κάτι τέτοιο δεν είναι εφικτό. Έτσι παρατηρούμαι πως οι ΑΠΕ είναι ικανές να παρέχουν ενέργεια στο σύστημα μόνο σε συγκεκριμένες περιόδους.

Επομένως είναι φανερό ότι απαιτείται ένας μηχανισμός προκειμένου να αντιμετωπιστεί η σποραδική παραγωγή ενέργειας που πραγματοποιείται από τις τεχνολογίες ΑΠΕ και η λύση αυτή δίνεται από τα συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Με αυτόν τον τρόπο οι ΑΠΕ είναι σε θέση να παράγουν ενέργεια τις ώρες λειτουργίας τους και στη συνέχεια η ενέργεια αυτή μπορεί να αποθηκεύεται δίχως επιπλοκές.

Έπειτα η ενέργεια είναι διαθέσιμη προκειμένου να αντιμετωπιστούν περιπτώσεις όπου υπάρχει υψηλή ζήτηση στο δίκτυο και υπάρχει ανάγκη για μία επιπρόσθετη πηγή ενέργειας προκειμένου να σταθεροποιηθεί το ισοζύγιο προσφοράς-ζήτησης.

1.3 Περιγραφή των τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας

Ένας βασικός τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας είναι ως προς τις εφαρμογές τους και συναντάμε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία (βραχυπρόθεσμη αποθήκευση) αφορά διατάξεις με μικρή έως μέτρια ικανότητα αποθήκευσης ενώ στην δεύτερη κατηγορία (μακροχρόνια αποθήκευση) συναντάμε διατάξεις με μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης.

Συγκεκριμένα η πρώτη κατηγορία χρησιμοποιείται για την επίτευξη καλής ποιότητας ισχύος καθώς και την εξασφάλιση της αξιοπιστίας του δικτύου σε περιπτώσεις όπου υπάρχουν μικρές αυξομειώσεις είτε λόγω αποκλίσεων στο συγχρονισμό του είτε λόγω αστάθειας της τάσης. Οι συγκεκριμένες διατάξεις είναι ιδιαίτερα εφαρμόσιμες σε μικρά συστήματα δηλαδή σε μικρές πόλεις και νησιά. Στην κατηγορία της μικρής έως μέτριας ικανότητας αποθήκευσης έχουμε τους υπερπυκνωτές (supercapacitors), τα υπεραγωγίμα μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης (SMES) και τους σφόνδουλους (flywheels).

Αντίθετα, η δεύτερη κατηγορία χρησιμοποιείται από μεγάλα συστήματα καθώς δίνει τη δυνατότητα να παρέχεται και να απορροφάται μεγάλη ποσότητα ενέργειας για αρκετές ώρες. Χαρακτηριστικό στοιχείο των συγκεκριμένων διατάξεων αποτελεί το γεγονός ότι βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές στο σύστημα καθώς συνδέονται σθενά με τη διαχείριση της ενέργειας και την αποσυμφόρηση του δικτύου ενώ παράλληλα συντελούν και στην ρύθμιση της συχνότητας του. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τα συστήματα αντλησιοταμίευσης (PHS), οι μπαταρίες, τα συστήματα αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (CAES), τα θερμικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (TES) και τα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου (Hydrogen Energy Storage)[3].

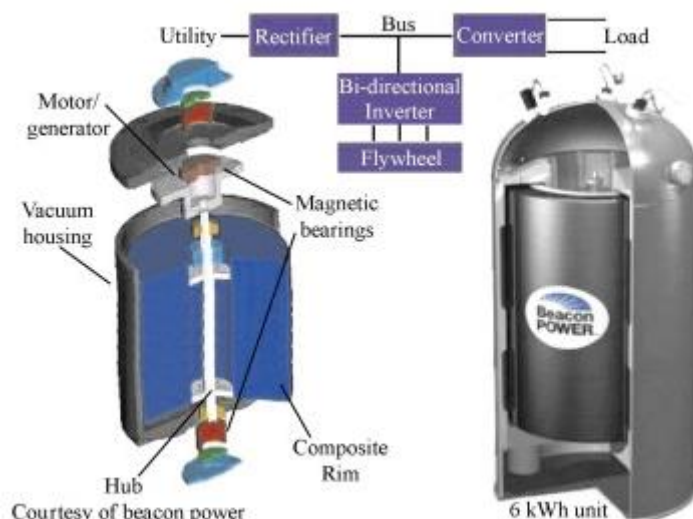
Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι προαναφερθέντες τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας :

- **Σφόνδυλοι (flywheels)**

Ο σφόνδυλος αποτελεί μία μάζα η οποία περιστρέφεται γύρω από ένα άξονα. Ο σύνδεσμος σφόνδυλος-άξονας βρίσκεται εντός ενός θαλάμου υπό κενό ενώ επίσης γίνεται και χρήση μαγνητικών τριβών για την ελαχιστοποίηση των αναπτυσσόμενων τριβών. Ο σφόνδυλος μέσω του άξονα είναι συνδεδεμένος με μία ηλεκτρική συσκευή η οποία ανάλογα με τις απαιτήσεις του δικτύου λειτουργεί είτε ως γεννήτρια είτε ως κινητήρας. Η όλη διάταξη είναι συνδεδεμένη, επιπρόσθετα, με ένα σύστημα ελέγχου το οποίο ρυθμίζει πότε παρέχεται ενέργεια από το σφόνδυλο και πότε αποθηκεύεται ενέργεια στο σφόνδυλο. Στην περίπτωση που υπάρχει περίσσεια ενέργειας στο δίκτυο το σύστημα ελέγχου δίνει εντολή στην ηλεκτρική συσκευή, η οποία αποκτά την ιδιότητα του κινητήρα και περιστρέφει το σφόνδυλο με αποτέλεσμα να αποθηκεύεται ένα συγκεκριμένο ποσό ενέργειας σε αυτόν

το οποίο εξαρτάται από το πόσο γρήγορα περιστρέφεται ο σφόνδυλος . Αντίθετα όταν η τάση πέσει κάτω από μία τιμή , δηλαδή υπάρχει έλλειψη στο δίκτυο, τότε ο σφόνδυλος αποφορτίζεται από την ενέργεια που διαθέτει και υπάρχει μεταφορά κινητικής ενέργειας προς την ηλεκτρική συσκευή με συνέπεια η συσκευή να λειτουργεί ως γεννήτρια παράγοντας ηλεκτρική ισχύ [4].

Χαρακτηριστικά, οι σφόνδυλοι διαθέτουν μεγάλη ωφέλιμη διάρκεια ζωής (εκατοντάδες χιλιάδες κύκλους φόρτισης και αποφόρτισης για έως και 20 χρόνια), γρήγορη απόκριση, υψηλό βαθμό φόρτισης και αποφόρτισης, υψηλή απόδοση (90-95%), απαιτούν ελάχιστη συντήρηση και η τεχνολογία της είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Η περαιτέρω, όμως, υιοθέτηση των σφονδύλων ανακόπτεται από την χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα που διαθέτουν καθώς και από το υψηλό κόστος κατασκευής και διασφάλισης της ασφαλούς λειτουργίας τους. Οι σφόνδυλοι βρίσκουν εφαρμογές όταν απαιτείται ποιότητα ισχύος όπως για τη ρύθμιση της συχνότητας και της τάσης του δικτύου σε τηλεπικοινωνιακές υποδομές και σε data centers, για την παροχή ρεύματος σε περιπτώσεις ανάγκης (uninterruptable power supply- UPS) για μικρά χρονικά διαστήματα έως 15 δευτερόλεπτα, για την αποθήκευση ενέργειας σε υβριδικά και ηλεκτρικά οχήματα καθώς και για αποθήκευση ενέργειας σε συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [4].



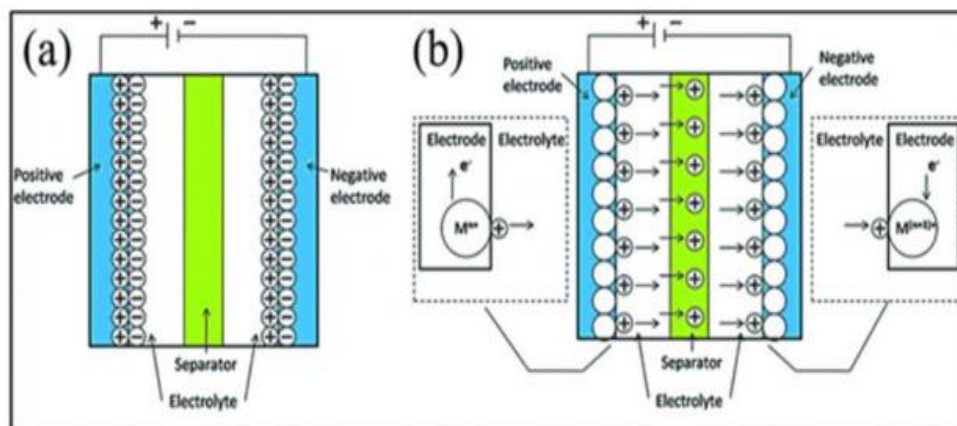
Εικόνα 1.1 Περιγραφή σφονδύλου και συστατικών μερών [4].

- **Υπερπυκνωτές (supercapacitors)**

Ο υπερπυκνωτής ή διαφορετικά ηλεκτρικός πυκνωτής διπλού στρώματος (EDLC) αποτελεί μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας πολύ μεγαλύτερης χωρητικότητας από εκείνη ενός πυκνωτή. Οι υπερπυκνωτές αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία έχουν ανάμεσα τους έναν ηλεκτρολύτη με θετικά και αρνητικά ιόντα ενώ διαχωρίζονται μεταξύ τους μέσω μίας μεμβράνης ιόντων η οποία αποτρέπει την ηλεκτρική επαφή των δύο ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα, με την εφαρμογή τάσης στον υπερπυκνωτή τα φορτισμένα ιόντα που βρίσκονται στον ηλεκτρολύτη μετακινούνται προς τα ηλεκτρόδια αντίθετης πολικότητας εξαιτίας του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται από την άσκηση της τάσης. Μεταξύ

των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη αναπτύσσεται ένα ηλεκτροστατικό πεδίο όπου βρίσκεται αποθηκευμένη η ενέργεια του υπερπυκνωτή [5].

Ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό των υπερπυκνωτών αποτελεί το γεγονός ότι δεν πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα οι υπερπυκνωτές να διαθέτουν πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής η οποία μπορεί να φτάσει κοντά στους ένα εκατομμύριο κύκλους φόρτισης [5].



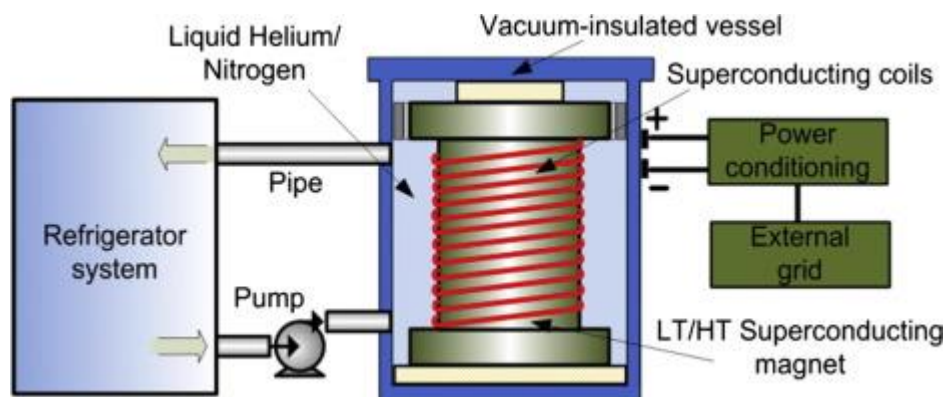
Εικόνα 1.2 Περιγραφή υπερπυκνωτή [43] .

- **Υπεραγωγίμα μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης (SMES)**

Τα υπεραγωγίμα μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης είναι από τις πιο αξιόλογες τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας για τη βελτίωση της ποιότητας της ισχύος στο δίκτυο . Αποτελούνται από ένα υπεραγωγίμο πηνίο (superconducting coil) το οποίο διαθέτει μαγνήτη, ένα σύστημα ρύθμισης ισχύος (power conditioning system) και ένα κρυογενή θάλαμο/ψυγείο (refrigerator). Μέσω του συστήματος ρύθμισης ισχύος το εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) μετατρέπεται σε συνεχές ρεύμα (DC) το οποίο ρέει εντός του υπεραγωγίμου πηνίου και η ενέργεια που παράγεται αποθηκεύεται στο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται εξαιτίας αυτής της ροής συνεχούς ρεύματος στο πηνίο. Επίσης δεν υπάρχουν απώλειες ενέργειας αφού δεν έχουμε αντιστάσεις λόγω του υπεραγωγίμου υλικού του πηνίου [6].

Προκειμένου όμως να διαφυλαχτεί η υπεραγωγίμη δράση του πηνίου θα πρέπει να βρίσκεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Επομένως βυθίζεται μέσα σε ένα κρυογενή θάλαμο ο οποίος περιέχει υγρό ήλιο. Συνήθως συναντάμε δύο τύπους υπεραγωγών : υπεραγωγούς χαμηλής θερμοκρασίας οι οποίοι πρέπει να ψυχθούν από 0 K έως 7.2 K και υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας με θερμοκρασιακό εύρος 10 K έως 150 K. Κομβικής σημασίας για την σχεδίαση των μαγνητικών συστημάτων ενεργειακής αποθήκευσης (SMES) αποτελούν η θερμοκρασία , το μαγνητικό πεδίο και η πυκνότητα της τάσης [6].

Όπως προαναφέρθηκε, τα υπεραγώγιμα μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης είναι ιδιαίτερα αξιόπιστα καθώς η αποδοτικότητά τους βρίσκεται κοντά στο 95%. Ακόμα έχουν τη δυνατότητα να φορτίζονται και να αποφορτίζονται σε λιγότερο από ένα λεπτό δίχως διακοπές. Τα περισσότερα SMES μπορούν να έχουν χιλιάδες κύκλους φόρτισης και αποφόρτισης με την αναμενόμενη διάρκεια ζωής τους να είναι κοντά στα 20 έτη. Το κύριο μειονεκτήματα της τεχνολογίας αποτελεί το γεγονός ότι η κατασκευή μεγάλων μονάδων είναι ιδιαίτερα ακριβή λόγω του περίπλοκου μηχανολογικού εξοπλισμού καθώς και των δυσεύρετων πρώτων υλών. Επίσης υπάρχει ανάγκη για μια μεγάλη μονάδα ψύξης η οποία είναι ιδιαίτερα κοστοβόρα στην κατασκευή και τη λειτουργία της ενώ οι μεγάλες μονάδες υπεραγώγιμων μαγνητικών συστημάτων ενεργειακής αποθήκευσης (5000-10000 MWh) διαθέτουν ισχυρό μαγνητικό πεδίο το οποίο μπορεί να παρουσιάσει σοβαρούς λειτουργικούς κινδύνους. Γενικά, συστήματα SMES με μικρή χωρητικότητα βρίσκουν εφαρμογές όταν απαιτείται ισοστάθμιση για κυμαινόμενα φορτία, όταν υπάρχει ανάγκη για την προστασία σημαντικών φορτίων, για την παροχή εφεδρικής ενέργειας και για την βελτίωση της απόδοσης των FACTS (Flexible AC Transmission System/s). Συστήματα SMES με μεγάλη χωρητικότητα χρησιμοποιούνται για την αποθάρρυνση ταλαντώσεων στο σύστημα, για την ενίσχυση της τάσης προκειμένου να παραμείνει σε σταθερά επίπεδα, για εφαρμογές load levelling (αποθήκευση ενέργειας σε περιόδους χαμηλής κατανάλωσης για την διοχέτευσή της σε περιόδους υψηλής ζήτησης) και για την παροχή spinning reserve στο σύστημα.



Εικόνα 1.3 Περιγραφή αποθήκευσης ενέργειας μέσω μαγνητικών υπεραγωγών [5].

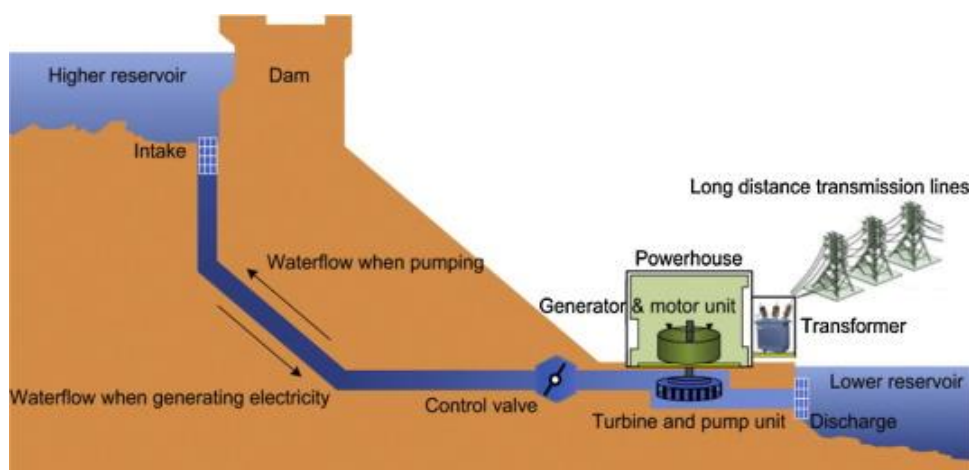
- **Συστήματα Αντλησιοταμείωσης (PHS)**

Τα συστήματα αντλησιοταμείωσης αποτελούν από τις πιο χαρακτηριστικές αποθήκες ενέργειας αφού βρίσκουν εφαρμογές εδώ και πολλά χρόνια με αποτέλεσμα να υπάρχει υψηλό επίπεδο τεχνογνωσία γύρω από την λειτουργία τους ενώ παράλληλα διαθέτουν και πολύ μεγάλη ενεργειακή χωρητικότητα. Τα περισσότερα συστήματα αντλησιοταμείωσης αποτελούνται από τρία βασικά μέρη : δύο δεξαμενές νερού η οποίες έχουν υψομετρική διαφορά μεταξύ τους και μπορεί να είναι είτε φυσικές είτε τεχνητές , έναν υδροστρόβιλο

συνδεδεμένο με μία γεννήτρια και το δίκτυο των σωληνώσεων το οποίο συνδέει τις δύο δεξαμενές νερού προκειμένου να υπάρχει η επιθυμητή ροή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το σύστημα [5].

Ο τρόπος λειτουργίας των συστημάτων αντλησιοταμίευσης είναι απλός και χωρίζεται ανάλογα με τις απαιτήσεις του δικτύου. Όταν υπάρχει ζήτηση για ενέργεια τότε νερό από τη δεξαμενή στο υψηλότερο επίπεδο διοχετεύεται μέσω των σωληνώσεων προς τη δεξαμενή που βρίσκεται στο χαμηλότερο επίπεδο. Μέσω της σωλήνωσης το νερό περιστρέφει τον υδροστρόβιλο με αποτέλεσμα η κινητική ενέργεια του νερού να μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια. Με αυτό τον τρόπο περιστρέφεται ο άξονας με τον οποίο συνδέεται το σύστημα υδροστρόβιλος-γεννήτρια με κατάληξη η γεννήτρια να παράγει ηλεκτρική ενέργεια η οποία στη συνέχεια παρέχεται στο δίκτυο.

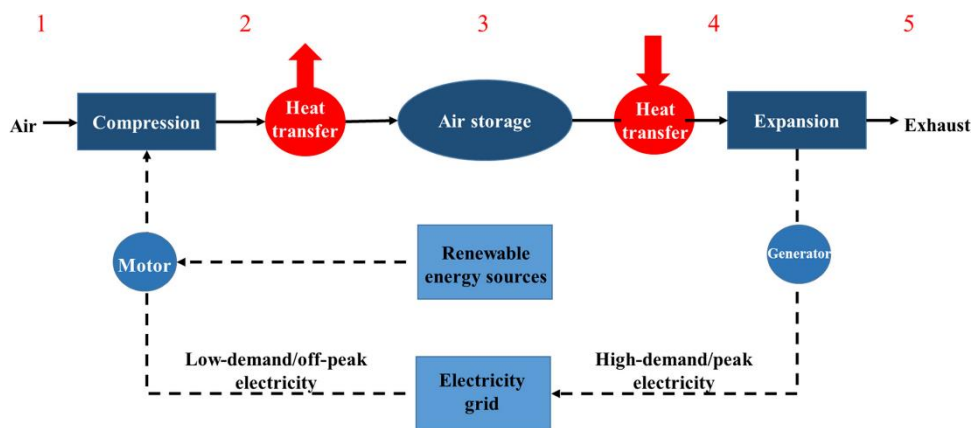
Αντίθετα όταν η ζήτηση είναι μικρή, χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η κατανάλωση κατά τις βραδινές ώρες, το νερό που βρίσκεται στη δεξαμενή στο χαμηλότερο επίπεδο προωθείται μέσω του δικτύου σωληνώσεων στη δεξαμενή στο υψηλότερο επίπεδο με την κατανάλωση μικρής ποσότητας ενέργειας.



Εικόνα 1.4 Περιγραφή συστήματος αντλησιοταμίευσης [5].

- **Συστήματα αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (CAES)**

Τα συστήματα αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (CAES) παρομοιάζουν στη λειτουργία τους τα συστήματα αντλησιοταμίευσης (PHS) με την βασική διαφορά να βρίσκεται στο ότι τα συστήματα CAES χρησιμοποιούν συμπιεσμένο αέρα σε αντίθεση με τα PHS τα οποία χρησιμοποιούν νερό. Η λειτουργία τους παρουσιάζεται σχηματικά και περιγράφεται στη συνέχεια.



Εικόνα 1.5 Θεωρητική περιγραφή συστήματος αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα [44].

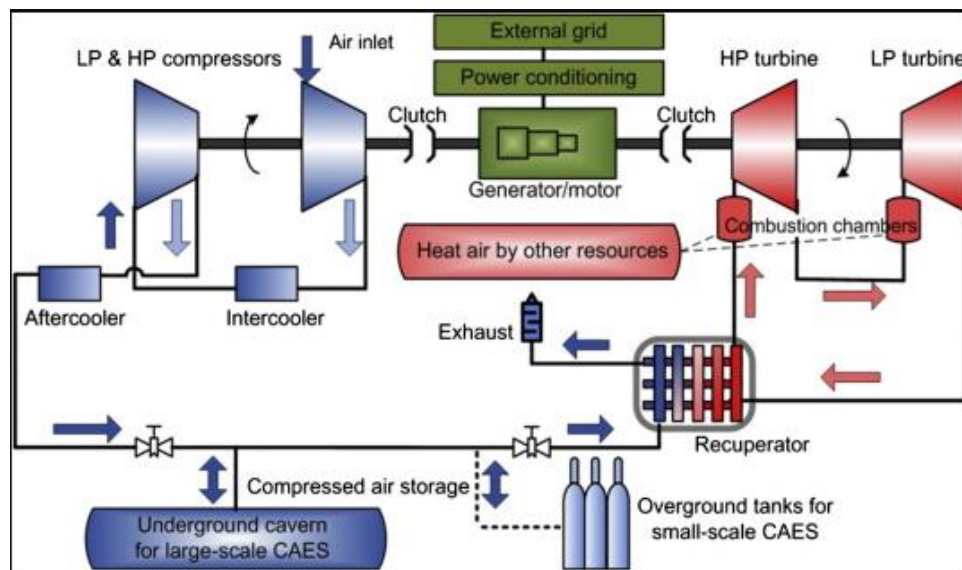
Το παραπάνω διάγραμμα αποτελεί μία θεωρητική προσέγγιση της λειτουργίας ενός συστήματος αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα.

Ατμοσφαιρικός αέρας συμπιέζεται, αρχικά, εντός συμπιεστών. Οι συμπιεστές λειτουργούν μέσω γεννήτριας/γεννητριών η οποία τροφοδοτείται με ρεύμα που παρέχεται από τη λειτουργία βαθμίδων Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Αιολικά Πάρκα, συστοιχία φωτοβολταϊκών συστημάτων) και τάσης που παρέχεται από το κεντρικό δίκτυο κατά την διάρκεια που υπάρχει χαμηλή ζήτηση σε αυτό. Βέβαια να τονιστεί ότι ενέργεια που παρέχεται από ανανεώσιμες πηγές τροφοδοτεί συνήθως μικρού σκέλους συστήματα αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (CAES) ενώ τα μεγάλα συστήματα τροφοδοτούνται από την τάση του δικτύου.

Προκειμένου να μπορεί να αποθηκευτεί και έπειτα να χρησιμοποιηθεί για τις εκάστοτε ανάγκες, ο συμπιεσμένος αέρας θα πρέπει να χάσει σε μεγάλο βαθμό τη θερμοκρασία που διαθέτει πριν και μετά τη συμπίεσή του. Αυτό επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση δοχείων ψύξης στα εν λόγω σημεία. Ο συμπιεσμένος αέρας έπειτα αποθηκεύεται, συνήθως, σε μία υπόγεια δεξαμενή. Καθώς υπάρχει ανάγκη για ενέργεια ο αποθηκευμένος συμπιεσμένος αέρας προθερμαίνεται εντός ενός προθερμαντήρα ή μίας συνδεσμολογίας σωληνώσεων θέρμανσης. Έπειτα αναμειγνύεται με μικρές ποσότητες λαδιού και καίγεται σε καυστήρα. Τα αέρια της καύσης προωθούνται στον αεριοστρόβιλο προκαλώντας τη λειτουργία του. Η μηχανική ενέργεια από την κίνηση του στρόβιλου χρησιμοποιείται για την λειτουργία γεννήτριας και κατ' επέκταση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για το δίκτυο [5].

Τα συστήματα αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (CAES) συναγωνίζονται τα συστήματα αντλησιοταμίευσης (PHS) ως προς την ικανότητά τους για ενεργειακή αποθήκευση. Χαρακτηριστικό αποτελεί το γεγονός ότι μπορούν να αποθηκεύσουν ισχύ που κυμαίνεται από 50MW έως 300MW. Επίσης είναι εξαιρετικά αξιόπιστες καθώς μπορούν να βρίσκονται σε λειτουργία μέσα σε 12 λεπτά υπό φυσιολογικές συνθήκες και σε 9 λεπτά σε κάποια έκτακτη περίπτωση. Όμως ένας μεγάλος και βασικός λόγος που κρατάει πίσω την περαιτέρω

υιοθέτηση αυτής της τεχνολογίας αποτελεί η δυσκολία για την εύρεση φυσικών γεωλογικών σημείων τα οποία να μπορούν να αξιοποιηθούν ως υπόγειες δεξαμενές [5].



Εικόνα 1.6 Ρεαλιστική αναπαράσταση συστήματος αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα [5].

- **Μπαταρίες (Battery Energy Storage)**

Οι μπαταρίες αποτελούν μία από τις παλαιότερες μορφές αποθήκευσης ενέργειας. Η ενέργεια που αποθηκεύουν βρίσκεται υπό μορφή χημικής ενέργειας και η οποία μέσα από μία σειρά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια ενώ η αντίστροφη διαδικασία λαμβάνει χώρα, στην περίπτωση που έχουμε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, ώστε να αποθηκευτεί ενέργεια και πάλι σε αυτή.

Η μπαταρία αποτελείται από πολλά ηλεκτρικά κύτταρα (cell) συνδεδεμένα είτε σε σειρά είτε παράλληλα. Το κάθε κύτταρο διαθέτει δύο ηλεκτρόδια τα οποία βρίσκονται μέσα σε ένα αγωγίμο υγρό ή στερεό που ονομάζεται ηλεκτρολύτης. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται μέσα στο κύτταρο έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Η μεταφορά αυτή πραγματοποιείται μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος [7].

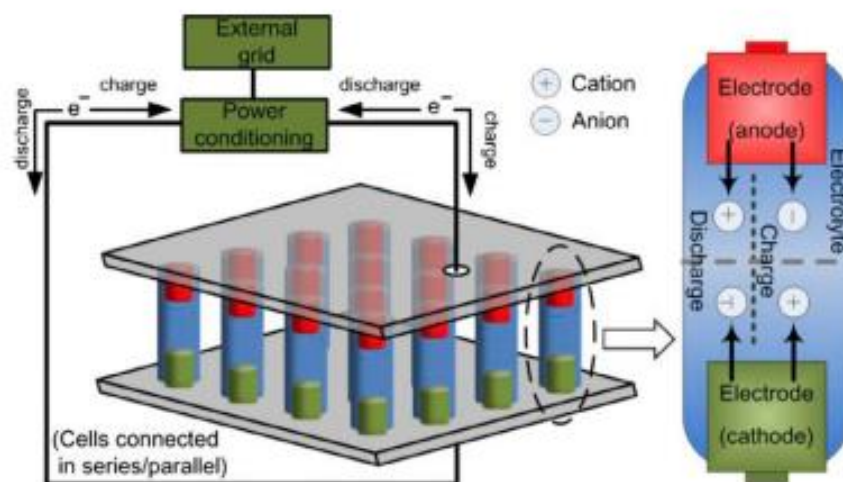
Ειδικότερα, κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης της μπαταρίας δηλαδή όταν παρέχεται ενέργεια, έχουμε μεταβίβαση ηλεκτρονίων από το αρνητικό ηλεκτρόδιο που ονομάζεται άνοδος. Ως επακόλουθο, το θετικό ηλεκτρόδιο δέχεται ηλεκτρόνια ονομάζεται κάθοδος και παρουσιάζει μείωση στο θετικό του φορτίο. Κατά την εξέλιξη της χημικής αυτής διεργασίας δεν πρέπει να υπάρχει ηλεκτρική επαφή, μεταφορά ηλεκτρονίων, μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων διότι υπάρχει ο κίνδυνος βλάβης ή και καταστροφής της μπαταρίας.

Αυτό επιτυγχάνεται με την εισαγωγή ενός διαχωριστή (separator) στην μπαταρία ο οποίος τοποθετείται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και λειτουργεί ως μονωτής χωρίς όμως να εμποδίζει

την ανταλλαγή ιόντων που πραγματοποιείται μεταξύ των ηλεκτροδίων μέσω του ηλεκτρολύτη.

Οι μπαταρίες εμφανίζουν πλεονεκτήματα τόσο ως προς την κατασκευή τους όσο και στην λειτουργία τους. Ο τυπικός χρόνος για την κατασκευή μίας μπαταρίας είναι μεταξύ 3 έως 12 μηνών. Ιδιαίτερο παράδειγμα αποτελεί η εταιρία Tesla η οποία κατάφερε να κατασκευάσει μπαταρία για τα ηλεκτροκίνητα οχήματά της σε 60 ημέρες [7]. Είναι αρκετά φιλικές προς το περιβάλλον καθώς δεν υπάρχει παραγωγή επιβλαβών ουσιών ή αερίων από την λειτουργία τους. Ανταποκρίνονται σε πολύ μικρά χρονικά διαστήματα όταν προκύπτουν μεταβολές στο φορτίο του δικτύου και είναι ιδανικές σαν υποστηρικτικές πηγές ενέργειας. Επιπρόσθετα, έχουν εξαιρετικά υψηλή απόδοση με αυτή να ποικίλη από 60% έως 95%, οι απώλειές τους είναι πολύ χαμηλές και μπορούν να παρέχουν ενέργεια άμεσα.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν τις μπαταρίες ιδανικές για την εξισορρόπηση της τάσης του δικτύου ενώ η φορητότητα τους τους δίνει τη δυνατότητα για την παροχή και αποθήκευση αξιόπιστης ενέργειας σε περιπτώσεις που οι άλλες τεχνολογίες είναι αδύνατο να βρουν εφαρμογές. Βέβαια ορισμένα αρνητικά που συναντάμε στις μπαταρίες είναι η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα που διαθέτουν, το υψηλό κόστος για την συντήρησή τους και ο μικρός κύκλος ζωής που διαθέτουν αυτή τη στιγμή [7]. Επίσης, υπάρχει και μία μικρή δυσφορία από μέρος των καταναλωτών για την χρήση των μπαταριών καθώς το χημικό τους περιεχόμενο είναι ιδιαίτερα τοξικό στην περίπτωση που απελευθερωθεί στο περιβάλλον και αυτό συνδέεται με τις χαμηλού ποιότητας υποδομές που υπάρχουν και είναι υπεύθυνες για την ανακύκλωση των μπαταριών και των υλικών τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους.



Εικόνα 1.7 Γενική ανατομία κυψέλης μπαταρίας και λειτουργία της μπαταρίας [7].

- **Θερμικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (TES)**

Η λειτουργία των θερμικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας επικεντρώνεται στην αποθήκευση της διαθέσιμης θερμικής ενέργειας μέσω διαφορετικών μεθόδων σε ένα

μονωμένο αποθετήριο. Τα θερμικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες : τα χαμηλής θερμοκρασίας συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (low temperature TES) τα οποία χρησιμοποιούν ψυχρές αποθήκες ενέργειας και τα υψηλής θερμοκρασίας συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (high temperature TES) τα οποία φέρουν και την ονομασία latent fusion heat TES και χρησιμοποιούν θερμές αποθήκες ενέργειας. Στη συνέχεια ακολουθεί η σύντομη περιγραφή της λειτουργίας των εν λόγω συστημάτων με την ξένη ονομαστική ορολογία τους [7].

- **Χαμηλής θερμοκρασίας συστήματα αποθήκευσης ενέργειας**

1) Aquiferous low-temperature TES : Το συγκεκριμένο σύστημα ψύχει νερό σε περιόδους χαμηλής κατανάλωσης στο δίκτυο σε κατάλληλη δεξαμενή. Το ποσό της ψυχρής αυτής ενέργειας που αποθηκεύεται εξαρτάται από το ψυχρό αποθηκευμένο νερό και το θερμό νερό που επιστρέφει στο σύστημα από τον εναλλάκτη θερμότητας. Η χρήση αυτών των συστημάτων είναι ιδιαίτερα πλεονεκτική καθώς μπορεί να αποθηκεύσει μεγάλες ποσότητες ψυχρού νερού για συμβατικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την εγκατάσταση μικρότερων ψυκτικών μονάδων στα κτήρια αυτά αλλά και την εξοικονόμηση ενός σημαντικού κεφαλαίου που θα δαπανιούνταν για την χρήση και τη συντήρηση του ειδικά μεγάλου ψυκτικού εξοπλισμού [4].

2) Cryogenic energy storage TES : Το εξής σύστημα αποτελεί μία ανερχόμενη τεχνολογία στο χώρο της αποθήκευσης ενέργειας. Υγρό άζωτο ή ρευστοποιημένος αέρας (cryogen) παράγεται από ενέργεια που παρέχεται είτε από περιόδους χαμηλής κατανάλωσης είτε από μονάδες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (συνήθως από υδροηλεκτρικούς σταθμούς ή ανεμογεννήτριες). Όταν υπάρχει ανάγκη για ενέργεια, το υγρό άζωτο προωθείται μέσω μίας κρυογενής αντλίας στον εναλλάκτη θερμότητας όπου και εξατμίζεται. Στη συνέχεια τα αέρια αυτά αφού συμπιεστούν προωθούνται στα πτερύγια τουρμπίνας μέσω της οποίας παράγεται ενέργεια. Σημαντικό είναι να τονιστεί ότι τα συστήματα αυτά έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα της τάξης 100-200 Wh/kg, μπορούν να αποθηκεύσουν ενέργεια για μεγάλα χρονικά διαστήματα, έχουν χαμηλό κόστος για κάθε μονάδα και είναι αρκετά φιλικά προς το περιβάλλον. Όμως μεγάλο μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι έχουν σχετικά χαμηλή ενεργειακή αποδοτικότητα με το ποσοστό να κυμαίνεται μεταξύ 40% και 50% [4].

- **Υψηλής θερμοκρασίας συστήματα αποθήκευσης ενέργειας**

1) Molten salt storage : Αποτελούν οργανικά άλατα τα οποία έχουν χαμηλό βαθμό βρασμού, χαμηλό ιξώδες, χαμηλή πίεση ατμού και υψηλές ογκομετρικές θερμοχωρητικότητες. Υψηλότερη ογκομετρική χωρητικότητα δίνει τη δυνατότητα για την κατασκευή μικρότερης αποθηκευτικής δεξαμενής. Επίσης είναι σημαντικό να γίνει η επιλογή υλικών με το μικρότερο δυνατό σημείο πήξης προκειμένου να βελτιστοποιηθεί το θερμοκρασιακό εύρος του λιωμένου άλατος. Τα άλατα θερμαίνονται και αποθηκεύονται σε μία μονωμένη δεξαμενή τις ώρες χαμηλής κατανάλωσης. Όταν απαιτηθεί, τα άλατα προωθούνται σε μία

γεννήτρια ατμού η οποία βράζει νερό με επακόλουθο την περιστροφή ενός στροβίλου για την παραγωγή ενέργειας [4].

2) Concrete storage : Αποτελούν πρότζεκτ με τα οποία έχουν ασχοληθεί πανεπιστημιακές μονάδες μέχρι στιγμής. Στόχος τους είναι να γίνει κατανοητή η συμπεριφορά του σκυροδέματος ως υποψήφιο υλικό για την κατασκευή και βελτίωση της αποθηκευτικής δεξαμενής εξετάζοντας παραμέτρους όπως η κόπωσή του υπό διαφορετικές τάσεις καθώς και την συμπεριφορά του υπό διαφορετικές υψηλές θερμοκρασίες [4].

3) Phase change materials : Και η παρούσα τεχνολογία όπως και η concrete storage βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο. Η χρήση των υλικών που αλλάζουν κατάσταση (phase change) πραγματοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερη αποθηκευτική χωρητικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με άλλα υλικά. Αναγκαίο για να πραγματοποιηθεί η μεταφορά θερμότητας από την πηγή στα συγκεκριμένα υλικά είναι κάποιο μέσω ικανό να αντέξει τις θερμοκρασιακές αλλαγές που πραγματοποιούνται [4].

- **Συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου (Hydrogen Energy Storage)**

Οι εφαρμογές των συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τον τελευταίο καιρό καθώς φαίνεται να είναι από τις λίγες τεχνολογίες που πιθανότατα μπορούν να φέρουν αλλαγές στον παραδοσιακό τρόπο με τον οποίο λειτουργούν τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Επιπρόσθετα, οι διατάξεις αυτές μπορούν να συνδυαστούν με μεγάλη ευκολία σε συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας , χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ενέργεια από αιολικά πάρκα, με αποτέλεσμα να υπάρχει φιλική προς το περιβάλλον παραγωγή αλλά και αποθήκευση ενέργειας. Οι δύο κυρίαρχες αλλά και πιο ώριμες τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου είναι αυτές της φιάλης συμπιεσμένου υδρογόνου και της προσρόφησης του υδρογόνου από μεταλλικά υβρίδια (hydrogen absorption in metal hydrides) [8].

- ο Φιάλη συμπιεσμένου υδρογόνου : Οι συγκεκριμένες φιάλες είναι κατάλληλες για την ορθή αποθήκευση του υδρογόνου ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν ικανοποιητική αντοχή σε μεγάλες τιμές πίεσης. Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα που φέρει η συγκεκριμένη αποθήκευση είναι ότι αποθηκεύεται μικρή ποσότητα υδρογόνου για τη δεδομένη χωρητικότητα της μεταλλικής φιάλης. Ο τυπικός τρόπος για την αύξηση της ποσότητας του υδρογόνου στη φιάλη είναι μέσω υψηλότερης πίεσης η οποία όμως απαιτεί και διαφορετική κατασκευή της φιάλης προκειμένου να είναι ασφαλής. Η τυπική χωρητικότητα των μεταλλικών φιαλών βρίσκεται μεταξύ 200-250 bar ενώ με την εισαγωγή αλουμινίου και ανθρακονημάτων στην κατασκευή τους επιτυγχάνονται τιμές κοντά στα 350 bar. Παρόλο αυτά περαιτέρω έρευνα πραγματοποιείται γύρω από υλικά τα οποία θα επιτρέψουν την αύξηση της τιμής της πίεσης στις επιθυμητές τιμές οι οποίες είναι κοντά στα 700 bar [8].

- Προσρόφηση υδρογόνου από μεταλλικά υδρίδια : Τα μέταλλα αυτά παρουσιάζουν μεγάλη απορροφητικότητα στο υδρογόνο, ιδιαίτερα όταν τα μέταλλα είναι πολύ καθαρά, ενώ προκειμένου να πραγματοποιηθεί η απορρόφηση του υδρογόνου απαιτείται και προσφορά θερμότητας. Στη συνέχεια το υδρογόνο καταλαμβάνει θέσεις ανάμεσα στα άτομα του μετάλλου χωρίς να έχουμε αλλαγή στις ιδιότητες του. Η απορρόφηση γίνεται σε θερμοκρασίες δωματίου προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν διαρροές ενώ τα μέταλλα δεν αντιδρούν χημικά με το υδρογόνο με αποτέλεσμα να έχουμε μία αρκετά ασφαλή αποθήκευση και μετέπειτα χρήση του. Ένα κύριο μειονέκτημα των μεταλλικών υδριδίων είναι η χαμηλή αποθηκευτική τους ικανότητα δεδομένου της μάζας τους [8].

Air/water-cooled multi-tubular units (1000-5000 NlitersH₂)



1000 NlitersH₂

Εικόνα 1.8 Συστοιχία σωληνώσεων μεταλλικών υβριδίων για αποθήκευση ενέργειας [8].

1.4 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο να μελετήσει και αναλύσει τις κύριες τεχνολογίες μπαταριών οι οποίες χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα για την εξυπηρέτηση των αναγκών για αποθήκευση ενέργειας και συγκεκριμένα μπαταρίες που βρίσκουν εφαρμογές σε συστήματα Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ). Οι τεχνολογίες μπαταριών που θα αναπτυχθούν είναι οι Μολύβδου-Οξέος (Pb- H₂SO₄ batteries) και Ιόντων-Λιθίου (Li-Ion batteries). Εφόσον γίνει η περιγραφή αυτών των δύο τύπων μπαταριών στη συνέχεια θα παρουσιαστεί και μία νέα τεχνολογία μπαταριών (μπαταρία οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου) οι οποία δείχνει υποσχόμενα αποτελέσματα τόσο ως προς την καινοτομία της όσο και με τη συμβατότητα της με συστήματα Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας.

Αρχικά, θα γίνει μια αναλυτική περιγραφή των τεχνικών χαρακτηριστικών και της λειτουργίας της τεχνολογίας της εκάστοτε μπαταρίας. Στη συνέχεια, θα συγκεντρωθούν και θα παρουσιαστούν οικονομικά στοιχεία για τον κάθε τύπο μπαταρίας.

Θα ακολουθήσει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση η οποία θα εστιάζει σε παραδείγματα συστημάτων Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας όπου εντοπίζονται οι προαναφερθέντες τεχνολογίες μπαταριών από την Ελλάδα, την Ευρώπη και τον υπόλοιπο κόσμο. Τέλος θα παρουσιαστούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που φέρει η κάθε τεχνολογία μπαταρίας με χαρακτηριστικό ενδιαφέρον να δίνεται στις νέες τεχνολογίες μπαταριών προκειμένου να διαπιστωθεί αν βρίσκονται ή πλησιάζουν σε ένα βιώσιμο επίπεδο προκειμένου να προχωρήσει η υιοθέτηση τους.

Εφόσον ολοκληρωθεί η ανάλυση της κάθε τεχνολογίας θα γίνει μία συνοπτική σύγκριση μεταξύ τους με ορισμένα σημεία γύρω από τα οποία θα αξιολογηθούν να είναι το εύρος εφαρμογών τους, το οικονομικό κόστος της κάθε εφαρμογής και η ευκολία σύνδεσης με τις ΑΠΕ. Από τη σύγκριση θα εξαχθούν συμπεράσματα για τις εν λόγω τεχνολογίες μπαταριών ενώ θα προταθούν και διάφορες ενέργειες ως μελλοντικά βήματα για πιθανούς νέους τομείς όπου μπορούν να βρουν εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μπαταρίες Μολύβδου-Οξέος

Παρουσίαση μπαταριών μολύβδου-οξέος

Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος αποτελούν τον πιο ώριμο και διαδεδομένο τύπο επαναφορτιζόμενης μπαταρίας για εφαρμογές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Κατέχουν σημαντική θέση στην παγκόσμια αγορά ενέργειας καθώς έχουν τις περισσότερες λιανικές πωλήσεις ενώ στην αγορά, το μεγαλύτερο μερίδιο το επωμίζεται ο αυτοκινητοβιομηχανικός κλάδος για εφαρμογές σε ηλεκτροκίνητα αυτοκίνητα, ηλεκτρικά μοτοποδήλατα και διάφορα άλλα μέσα μεταφοράς με αποτέλεσμα τα αναμενόμενα κέρδη από τις πωλήσεις να φτάνουν κοντά στα 25 δισεκατομμύρια ευρώ ετησίως [9]. Οι υπόλοιπες πωλήσεις μπαταριών μολύβδου-οξέος βρίσκουν βιομηχανικές εφαρμογές και συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται ως εφεδρικές πηγές ενέργειας σε τηλεπικοινωνίες, σε κέντρα δεδομένων (data centers), ως κύριοι πάροχοι ρεύματος σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης για σχετικά μικρά δίκτυα και για μικρά χρονικά διαστήματα και σε βιομηχανικά οχήματα όπως για παράδειγμα ανυψωτικά μηχανήματα. Τα κέρδη από τις βιομηχανικές εφαρμογές υπολογίζονται στα 10 δισεκατομμύρια ευρώ ετησίως [9]. Όσο αναφορά τις στατικές εφαρμογές οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος δεν εμφανίζουν την ίδια υιοθέτηση όπως στις φορητές εφαρμογές. Για παράδειγμα το 2010, η συνολική χωρητικότητα των μπαταριών μολύβδου-οξέος που εγκαταστάθηκε (35MW) ήταν σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τη εγκαταστημένη χωρητικότητα (315MW) των μπαταριών νατρίου-θείου. Βέβαια, το μερίδιο των μπαταριών μολύβδου-οξέος πιθανότατα θα αυξηθεί στο κομμάτι της αγοράς που αφορά την αποθήκευση ενέργειας σε στατικές εφαρμογές εξαιτίας τεχνολογικών καινοτομιών όπως η μπαταρία μολύβδου-άνθρακα (lead-carbon).

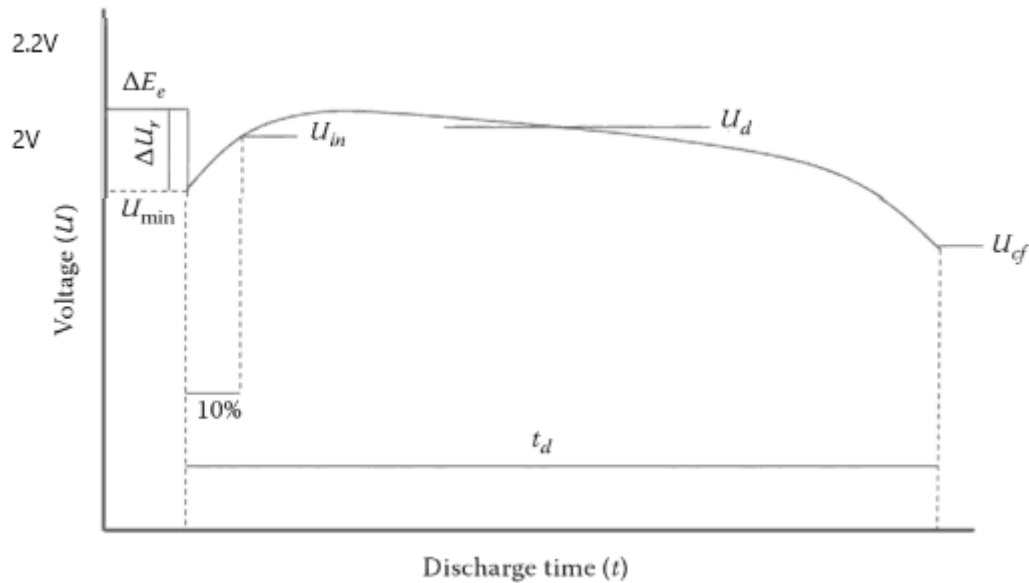
2.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά μπαταριών μολύβδου-οξέος

2.1.1 Τάση μπαταριών μολύβδου-οξέος

Η τάση της μπαταρίας μολύβδου-οξέος πρέπει να διαθέτει διαφορετικά χαρακτηριστικά στη φόρτιση και στην αποφόρτιση. Κατά τη φάση της φόρτισης η τιμή της τάσης θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από αυτή του εξωτερικού ανοιχτού κυκλώματος ενώ κατά τη φάση της αποφόρτισης θα πρέπει να συμβαίνει το αντίθετο. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που καθορίζουν την εκάστοτε επιθυμητή τάση είναι οι εξής [10]:

- Πυκνότητα του ρεύματος.
- Θερμοκρασία της μπαταρίας.
- Παρουσία ακαθαρσιών στην μάζα της μπαταρίας.
- Η διάρκεια ζωής της μπαταρίας.
- Ο βαθμός στον οποίο έχει φορτιστεί η κυψέλη (μπαταρία).

Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει την πτώση της τάσης σε μία μπαταρία μολύβδου-οξέος κατά την αποφόρτιση της:



Εικόνα 2.1. Διάγραμμα πτώσης τάσης [10].

Παρατηρούμε ότι η τάση σε κάθε κυψέλη πέφτει ακαριαία από μία τιμή της τάξης του 2.12V , όταν είναι ανοιχτό το κύκλωμα, σε 1.97V. Έπειτα η τάση ανεβαίνει και πάλι για ένα μικρό χρονικό διάστημα σε 2V όμως στη συνέχεια συνεχίζει την καθοδική πορεία του. Η ήπια πτώση της τάσης συνεχίζεται έως την τιμή των 1.7V ενώ στην συνέχεια η τάση πέφτει εξαιρετικά απότομα. Εκτός από την καμπύλη που μας πληροφορεί για την πορεία της τάσης σε κάθε κυψέλη υπάρχουν και ορισμένα άλλα χαρακτηριστικά μεγέθη [10].

- Αρχική τάση (U_{in}) : Προκειμένου να αποφευχθούν οι επιδράσεις της αρχικής απότομης πτώσης της καμπύλης κατά την αποφόρτιση ορίζουμε ως αρχική τάση την τιμή στο σημείο μετά την κατά 10% μείωση της τάσης της μπαταρίας.
- Τάση αποκοπής(U_{cf}) : Στις περισσότερες περιπτώσεις καθορίζεται από τις ποιοτικές παραμέτρους του κατασκευαστή της μπαταρίας ενώ συνήθως έχει τιμή από 1.7V έως 1.75V με την αποφόρτιση να γίνεται μέσα σε 5 ώρες. Η τάση αποκοπής εξαρτάται από το συντελεστή αποφόρτισης και την θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην μπαταρία.
- Μέση τάση(V) : Η μέση τάση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ενέργειας και των χαρακτηριστικών της μπαταρίας.
- Χρόνος αποφόρτισης(t_d) : Συμβολίζει το χρόνο από τη στιγμή που ξεκινάει η παροχή ρεύματος μέχρι να φτάσουμε στην τάση αποκοπής(U_{cf}). Ο χρόνος αυτός είναι απαραίτητος για τον υπολογισμό της χωρητικότητας της μπαταρίας.
- Αρχική πτώση τάσης(U_r) : Καθορίζεται από την εσωτερική αντίσταση της κυψέλης.

Προκειμένου να αξιολογήσουμε το εύρος της τάσης κατά την φόρτιση και την αποφόρτιση χρησιμοποιούμε το συντελεστή απόδοσης της τάσης (U_E):

$$U_E = \frac{\overline{U_d}}{U_{ch}} \quad (2.1)$$

όπου U_d η τάση αποφόρτισης είναι

$$U_d = \Delta E_e - r_d I_d \quad (2.2)$$

ενώ U_{ch} η τάση φόρτισης είναι

$$U_{ch} = \Delta E_e + r_{ch} I_{ch} \quad (2.3)$$

[10]

Όπου οι μεταβλητές r_d και r_{ch} αποτελούν τις εσωτερικές αντιστάσεις κατά τη φάση της φόρτισης και της αποφόρτισης αντίστοιχα ενώ I_d και I_{ch} είναι οι εκάστοτε τάσεις.

Ο συντελεστής απόδοσης της τάσης (U_E) εξαρτάται από την τιμή της πυκνότητας του ρεύματος. Η μέση τιμή της τάσης κατά τη διάρκεια μίας πεντάωρης διάρκειας αποφόρτισης της μπαταρίας ισοδυναμεί με μία τιμή στα 1.95V και κατά τη διάρκεια της φόρτισης της ισοδυναμεί με 2.35V, επομένως ο U_E θα έχει τιμή 0.83 [10].

2.1.2 Χωρητικότητα μπαταριών μολύβδου-οξέος

Η χωρητικότητα (C_d) μίας μπαταρίας καθορίζεται από την ποσότητα του ηλεκτρισμού που μπορεί να προσφερθεί κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας με τη μορφή συνεχούς ρεύματος.

$$C_d = I_d \cdot t_d \quad (2.4)$$

από την παραπάνω σχέση παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα είναι συνάρτηση του ρεύματος αποφόρτισης και του χρονικού διαστήματος που απαιτείται προκειμένου να φτάσουμε στη τάση αποκοπής.

Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος κατασκευάζονται από μικρές και μεγάλες εταιρείες σε όλο τον κόσμο επομένως για να είναι εφικτή η σύγκριση της χωρητικότητας μεταξύ τους έχουν υιοθετηθεί δύο κριτήρια, η ονομαστική χωρητικότητα (rated capacity) και η λειτουργική χωρητικότητα (working capacity). Η ονομαστική χωρητικότητα υπολογίζεται μετά την αποφόρτιση κάθε κυψέλης της τάξης των 2V έως η τάση αποκοπής να πάρει την τιμή 1.75V ($U_{cf}=1.75V$) στην θερμοκρασία των 20°C μετά από 5 με 20 ώρες ανάλογα το τύπο μπαταρίας. Η λειτουργική χωρητικότητα ορίζεται ως το 80% της ονομαστικής χωρητικότητας. Μάλιστα είναι συχνό φαινόμενο να πραγματοποιείται αποφόρτιση της μπαταρίας μέχρι το 80% της ονομαστικής της χωρητικότητας. [10]

2.1.3 Επίδραση της θερμοκρασία στις μπαταρίες μολύβδου-οξέος

Η χωρητικότητα των μπαταριών μολύβδου-οξέος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία. Γενικά η χωρητικότητα της μπαταρίας πέφτει από 0.5% έως 1% για κάθε ένα βαθμό Celsius. Αυτή η εξάρτηση της χωρητικότητας από τη θερμοκρασία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες μερικοί από τους οποίους είναι ο σχεδιασμός της μπαταρίας, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και η επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου [10]. Για τον υπολογισμό της χωρητικότητας στην τυπική θερμοκρασία των 20°C, έχουμε τον συμβολισμό C_a με τον εξής τύπο:

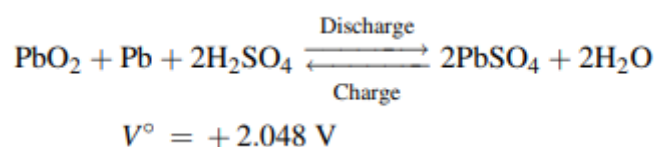
$$C_a = \frac{C}{1 + \delta(t - 20)} \delta = 0.006 \quad (2.5)$$

2.2 Κύριοι τύποι μπαταριών μολύβδου οξέος και υλικά κατασκευής

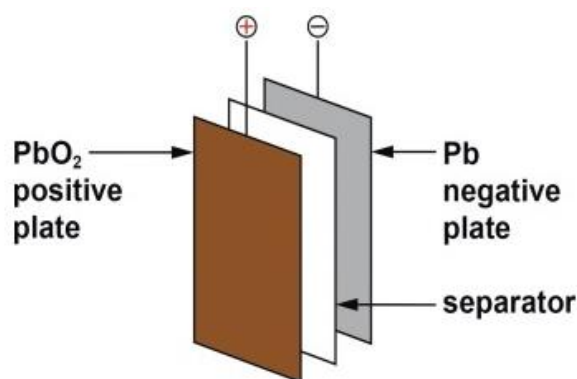
2.2.1 Εμβαπτισμένες μπαταρίες (flooded-electrolyte batteries)

Η πρώτη μπαταρία μολύβδου- οξέος κατασκευάστηκε το 1859 από τον Gaston Plante' η δουλεά του οποίου έδειξε ότι από δύο πλάκες μολύβδου βυθισμένες μέσα σε θειικό οξύ μπορεί να παραχθεί ωφέλιμο ηλεκτρικό φορτίο εφόσον προσφέρουμε ένα μικρότερο φορτίο. Έκτοτε, η τεχνολογία των μπαταριών μολύβδου-οξέος έχει υποστεί πολλές τροποποιήσεις με αυτές να στοχεύουν, κατά κύριο λόγο, τα υλικά κατασκευής των μπαταριών και το σχεδιασμό τους παρά την ηλεκτροχημική διεργασία που λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό της κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της αποφόρτισης [11].

Συγκεκριμένα, όπως έχει αναφερθεί, η μπαταρία αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη. Το θετικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιεί διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2) σαν ενεργό υλικό (active material), το αρνητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιεί μόλυβδο (Pb) ως ενεργό υλικό ενώ το θειικό οξύ (H_2SO_4) αποτελεί τον ηλεκτρολύτη στον οποίο εμβαπτίζονται τα δύο ηλεκτρόδια. Σε μία πλήρως φορτισμένη μπαταρία μολύβδου-οξέος ο ηλεκτρολύτης αποτελείται σε ποσοστό 25% από θειικό οξύ και σε ποσοστό 75% από νερό. Γενικά η αντίδραση που πραγματοποιείται στην μπαταρία είναι η ακόλουθη :



Σχέση 2.1

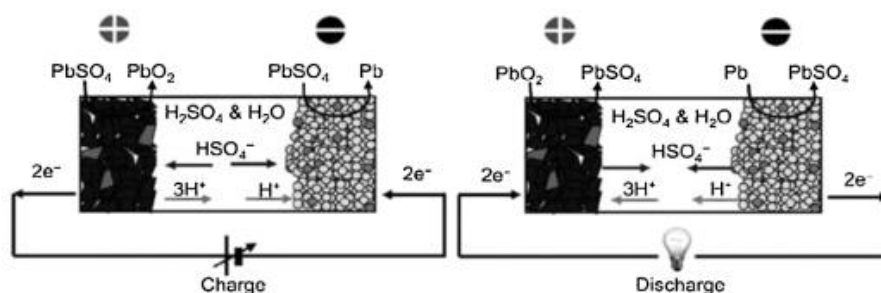


Εικόνα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση μπαταρίας μολύβδου-οξέος [9].

Όπου με V° συμβολίζεται το τυπικό φορτίο της κυψέλης της μπαταρίας. Το φορτίο αυτό των μπαταριών μολύβδου-οξέος είναι το μεγαλύτερο μεταξύ των μπαταριών της αγοράς που χρησιμοποιούν υγρό ηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη φάση της φόρτισης και της αποφόρτισης με σκοπό να γίνει κατανοητή η λειτουργία του συγκεκριμένου τύπου μπαταρίας [11].

Η φάση της αποφόρτισης υλοποιείται με τον εξής τρόπο. Αρχικά έχουμε μεταφορά ιόντων HSO_4^- προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο τα οποία αντιδρούν με το μόλυβδο (Pb) με αποτέλεσμα να παράγονται κατιόντα υδρογόνου (H^+) και θειικά άλατα του μολύβδου (PbSO_4) που είναι ιδιαίτερα μη αγώγιμα. Η παραπάνω διαδικασία απελευθερώνει δύο ηλεκτρόνια και κατά συνέπεια έχουμε τη μεταφορά φορτίου προς το θετικό ηλεκτρόδιο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια. Στο θετικό ηλεκτρόδιο ο μόλυβδος του διοξειδίου του μολύβδου (PbO_2) μετατρέπεται σε θειικά άλατα του μολύβδου (PbSO_4) ενώ ταυτόχρονα έχουμε και παραγωγή νερού. Επομένως παρατηρούμαι ότι η ποσότητα του ηλεκτρολύτη μειώνεται αισθητά καθώς PbSO_4 αρχίζει να σχηματίζεται σταδιακά και στα δύο ηλεκτρόδια με παράλληλη αποδυνάμωση του ηλεκτρολύτη. Με την μείωση του ηλεκτρολύτη είμαστε σε θέση να καθορίσουμε με καλή ακρίβεια το βαθμό στον οποίο έχει προχωρήσει η αποφόρτιση της μπαταρίας ή εναλλακτικά το επίπεδο φόρτισης (State of Charge). [11]

Η φόρτιση πραγματοποιείται ακολουθώντας την ακριβώς αντίθετη πορεία. Καθώς η κυψέλη πλησιάζει τη μέγιστη τιμή φόρτισης που μπορεί να αποκτήσει, η μεγαλύτερη ποσότητα του θειικού άλατος του μολύβδου (PbSO_4) θα μετατραπεί είτε σε μόλυβδο είτε σε διοξείδιο του μολύβδου ενώ το νερό που σχηματίστηκε μετατρέπεται σε θειικό οξύ. Εφόσον συνεχίζεται η μεταφορά φορτίου μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος θα υπάρξει παραγωγή, σε στοιχειομετρικές ποσότητες, υδρογόνου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και οξυγόνου στο θετικό ηλεκτρόδιο. Οι αντιδράσεις αυτές καθώς και τα αέρια που παράγουν οδηγούν στη μείωση της ποσότητας του νερού στον ηλεκτρολύτη. [11]

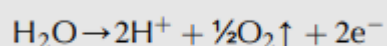


Εικόνα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων της φόρτισης και της αποφόρτισης [45].

Οι τεχνολογίες μπαταριών μολύβδου-οξέος που διαθέτουν υγρό ηλεκτρολύτη (flooded-electrolyte batteries) είναι οι πιο διαδεδομένες. Όμως η παραγωγή των αερίων του υδρογόνου και του οξυγόνου σε συνδυασμό με τον περιορισμένο χώρο που διαθέτει η μπαταρία μολύβδου-οξέος μπορεί να αποβεί ιδιαίτερα επικίνδυνη καθώς είναι πολύ πιθανή η εκδήλωση κάποιας έκρηξης της μπαταρίας. Η επιστημονική κοινότητα ασχολήθηκε διεξοδικά με την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος και μία λύση δόθηκε με την εισαγωγή της μπαταρίας μολύβδου-οξέος με βαλβίδα (valve-regulated lead-acid battery/VRLA battery). Ο συγκεκριμένη μπαταρία είναι είτε τύπου gel είτε τύπου AGM (absorptive glass-mat) και ακολουθεί η περιγραφή της. [11]

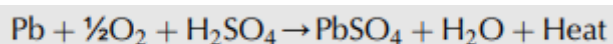
2.2.2 Μπαταρίες τύπου VRLA

Οι μπαταρίες VRLA έχουν σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε η λειτουργία τους να παρομοιάζει έναν 'εσωτερικό κύκλο οξυγόνου'. Κατά τα τελευταία στάδια της φόρτισης και στην περίπτωση της υπερφόρτισης του θετικού ηλεκτροδίου ξεκινάει η παραγωγή οξυγόνου. Σημειώνεται πως η παραγωγή του οξυγόνου συμβαίνει έως ότου υπάρξει πλήρης φόρτιση του αρνητικού ηλεκτροδίου [11].



Σχέση 2.2

Το οξυγόνο μέσω ενός θαλάμου αερίων μεταφέρεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο όπου σχηματίζεται νερό με ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας. Ο θάλαμος αερίων επιλέγεται για τη διάχυση του οξυγόνου έναντι του ηλεκτρολύτη διότι η διάχυση του οξυγόνου επιτυγχάνεται γρηγορότερα μέσω του πρώτου [11].



Σχέση 2.3

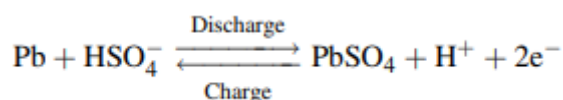
Οι δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές κατά την φόρτιση της VRLA μπαταρίας όμως συνοδεύονται από ακόμα δύο αντιδράσεις, γεγονός που καθιστά το

συγκεκριμένο τύπο μπαταρίας πιο περίπλοκο από τις εμβαπτισμένες μπαταρίες (flooded electrolyte batteries) [11].

- Παραγωγή υδρογόνου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (2.7)

- Διάβρωση του θετικού ηλεκτροδίου $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ (2.8)

Μέσω του 'κύκλου οξυγόνου' μειώνεται ο ρυθμός με τον οποίο παράγεται υδρογόνο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο της μπαταρίας. Επομένως η VRLA μπαταρία δεν έχει μεγάλο ρίσκο όσο αναφορά την εκδήλωση έκρηξης καθώς η βαλβίδα αποσυμπίεσης (pressure-relief valve) που διαθέτει εξασφαλίζει ότι ακόμα και η μικρή ποσότητα υδρογόνου εντός της μπαταρίας δεν μπορεί να προκαλέσει επικίνδυνα μεγάλες πιέσεις. Καθώς και τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται σε φάση φόρτισης, ο θειικός μόλυβδος (PbSO_4) ο οποίος παράγεται από τη **σχέση 2.3** μετατρέπεται σε μόλυβδο (Pb) μέσω της πορείας της παρακάτω διεργασίας που συμβαίνει στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και αποτελεί τη διεργασία φόρτισης και αποφόρτισης στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. [11]



Εικόνα 2.4 Συνάρτηση φόρτισης και αποφόρτισης αρνητικού ηλεκτροδίου [11].

Με αυτόν τον τρόπο έχουμε αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας της κυψέλης εφόσον τα ποσά που παράγονται από τις σχέσεις **2.2** και **2.3** αλλά και από την παραπάνω διεργασία φόρτισης του αρνητικού ηλεκτροδίου είναι μηδενικά στο άθροισμα τους. Επομένως, ένα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας της κυψέλης απορροφάται από τον 'κύκλο οξυγόνου' και μετατρέπεται σε θερμότητα παρά σε χημική ενέργεια. Σχεδιαστικά ο θάλαμος αερίων στις μπαταρίες VRLA μπορεί να είναι είτε τύπου gel είτε τύπου AGM. Στις μπαταρίες τύπου gel ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε αυτή τη χαρακτηριστική μορφή (gel) ενώ στις τύπου AGM ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται μέσα σε έναν ειδικό διαχωριστή (separator). [11]

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μπαταριών τύπου VRLA. Πολλά υλικά που βρίσκουν εφαρμογές στις εμβαπτισμένες μπαταρίες μολύβδου-οξέος (flooded electrolyte batteries) δεν είναι κατάλληλα για την κατασκευή μπαταριών VRLA. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το αντιμόνιο (antimony, Sb) το οποίο αποτελεί μέρος διάφορων κραμάτων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των εμβαπτισμένων μπαταριών όμως αποφεύγεται ως υλικό για τις VRLA μπαταρίες. Το αντιμόνιο μειώνει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό που αναπτύσσεται το υδρογόνο με αποτέλεσμα να αυξάνονται τα αέρια που παράγοντονται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Η παραγωγή αερίων τόσο στο αρνητικό όσο και στο θετικό ηλεκτρόδιο είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητη διότι μπορεί να οδηγήσει σε μη ορθή αποφόρτιση του εκάστοτε ηλεκτροδίου. Οι κατασκευαστές μπαταριών έχουν καταλήξει στη χρήση κραμάτων ασβεστίου του

μολύβδου (lead calcium alloys) και κασσίτερου του μολύβδου (lead-tin alloys) για την κατασκευή των μπαταριών VRLA. [11]

Ο 'κύκλος οξυγόνου' αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ομαλή εκτέλεση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στις μπαταρίες VRLA. Αν η κυψέλη της μπαταρίας περιέχει πολύ οξύ (acid) τότε ο κύκλος επηρεάζεται, σε μεγάλο βαθμό, αρνητικά εφόσον το οξυγόνο διαχέεται μέσω της υγρής φάσης (μέσω του ηλεκτρολύτη) και όχι μέσω του θαλάμου αερίων (gas space) με αποτέλεσμα ο ρυθμός διάδοσης να πέφτει αισθητά (η διάχυση πραγματοποιείται έως και τέσσερις φορές πιο αργά) και η κυψέλη της VRLA μπαταρίας να συμπεριφέρεται σαν της εμβαπτισμένης μπαταρίας. Κοντά στο σημείο όπου η μπαταρία είναι πλήρως φορτισμένη, παράγεται πρώτα οξυγόνο στο θετικό ηλεκτρόδιο και έπειτα υδρογόνο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και με αυτόν τον τρόπο μπορούν να εκτονοθούν μέσω της βαλβίδας της VRLA μπαταρίας. Έτσι, αυτή η απώλεια νερού οδηγεί στη δημιουργία θαλάμων αερίων οι οποίοι επιτρέπουν να συνεχίσει η μεταφορά του οξυγόνου. [11]

Στην περίπτωση όπου ο 'κύκλος οξυγόνου' εμφανίσει έντονη δράση, παράγεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας και η φόρτιση του αρνητικού ηλεκτροδίου καθίσταται δύσκολη με αποτέλεσμα η ανάπτυξη του θεικού άλατος του μολύβδου να ξεκινάει από το κάτω μέρος της πλάκας των ηλεκτροδίων όπου η συγκέντρωση του οξέος είναι μεγαλύτερη. Ο 'κύκλος οξυγόνου' είναι στενά συνδεδεμένος με τη δομή του υλικού του διαχωριστή (στην περίπτωση των AGM μπαταριών) και τη φύση της σχέσης μέσω της οποίας πραγματοποιείται η φόρτιση, ιδιαίτερα όταν βρισκόμαστε κοντά στο μέγιστο φορτίο που μπορεί να έχει η μπαταρία. [11]

2.2.3 Υλικά κατασκευής μπαταριών μολύβδου-οξέος

Η μπαταρία μολύβδου-οξέος διαθέτει ένα θετικό ηλεκτρόδιο το οποίο αποτελείται από διοξείδιο του μολύβδου και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο το οποίο αποτελείται από σπογγώδη μόλυβδο ενώ τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος κατασκευασμένου από κράμα μολύβδου. Επίσης υπάρχει ένας υγρός ηλεκτρολύτης από θειικό οξύ, ένας διαχωριστής από πορώδη μονωτικό υλικό και ένα μικρό δοχείο το οποίο είναι κατασκευασμένο από πολυπροπυλένιο. Οι εμβαπτισμένες μπαταρίες (flooded electrolyte batteries) διαθέτουν μία μικρή ποσότητα κράματος αντιμονίου με μόλυβδο έτσι ώστε να βελτιωθούν οι μεταλλουργικές ιδιότητες του πλέγματος της μπαταρίας όπου συγκεντρώνεται το ρεύμα. Στις VRLA μπαταρίες, όπως έχει αναφερθεί, χρησιμοποιούνται κράματα ασβεστίου και κασσίτερου προκειμένου να μειωθεί η παραγωγή αερίων κατά την φόρτιση της μπαταρίας. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα του συγκεκριμένου τύπου μπαταριών αποτελεί το γεγονός ότι όλα τα επιμέρους μέρη της μπαταρίας μπορούν να ανακυκλωθούν πλήρως ενώ μία καινούργια μπαταρία μολύβδου-οξέος περιέχει μεταξύ 60% με 80% ανακυκλωμένο μόλυβδο. [11]

2.4 Σχεδιασμός μπαταριών μολύβδου-οξέος

Η κυψέλη της μπαταρίας μολύβδου-οξέος δομείται από ένα μεταλλικό πλέγμα το οποίο είναι κατασκευασμένο από κράμα μολύβδου και έχει την ιδιότητα να συλλέγει το ρεύμα στην μπαταρία προσφέροντας παράλληλα υποστήριξη για το θετικό και το αρνητικό ενεργό υλικό

της μπαταρίας. Τα ηλεκτρόδια (πλάκες) μπορεί να έχουν είτε θετικό είτε αρνητικό φορτίο και αποτελούνται από το πλέγμα μαζί με το ενεργό υλικό. Μία μπαταρία μπορεί να διαθέτει πολλαπλά ζευγάρια θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων τα οποία μπορεί να είναι τοποθετημένα μεταξύ τους σε σειρά, παράλληλα ή να έχουν κάποια διαφορετική γεωμετρία μεταξύ τους [11].

Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην μείωση του πάχους του πλέγματος με τους κατασκευαστές να έχουν πετύχει τιμές κοντά στα 0.8mm. Οι παράγοντες που έχουν επιτρέψει αυτή τη μείωση του πάχους είναι οι βελτιωμένες τεχνικές χύτευσης και τα αναβαθμισμένα συστήματα ελέγχου που χρησιμοποιούνται κατά την φόρτιση της μπαταρίας [11]. Συστήματα ελέγχου έχουν αναπτυχθεί καθώς η υπερφόρτιση της μπαταρίας προκαλεί διάβρωση του θετικού ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα να υπάρχουν θεμελιακά ελαττώματα τα οποία οδηγούν σε βλάβη της μπαταρίας.

Οι δύο βασικοί τύποι σχεδιασμού των ηλεκτροδίων (πλάκες) των μπαταριών μολύβδου-οξέος είναι αυτοί των επικολλημένων πλακών (plated plates) και των σωληνοειδών πλακών (tubular plates). Και οι δύο τύποι χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των θετικά φορτισμένων πλακών ενώ για την κατασκευή των αρνητικών ηλεκτροδίων γίνεται χρήση μόνο των επικολλημένων πλακών (plated plates). Πέρα από τις δύο κύριες κατηγορίες, ορισμένες αξιοσημείωτες τεχνολογίες είναι αυτές των σπειροειδών πλακών (spiral-wound plates), των υπερμπαταριών (UltraBattery) και των υβριδικών υπερπυκνωτών (supercapacitor hybrids). Ακολουθεί η διαδικασία κατασκευής των παραπάνω τύπων ηλεκτροδίων (πλάκες) των μπαταριών:

2.4.1 Επικολλημένες πλάκες (plated plates)

Το ενεργό υλικό για τις επικολλημένες πλάκες κατασκευάζεται είτε από πλινθώματα καθαρού μολύβδου που αλέθονται μαζί με αέρα μέσα σε ειδική συσκευή (ball mill) είτε από λιωμένο μόλυβδο μαζί με αέρα μέσα σε κλίβανο. Το προϊόν από την παραπάνω διεργασία είναι σκόνη η οποία έχει την χαρακτηριστική ονομασία οξειδίου του μολύβδου (leady oxide) και αποτελείται από μονοξείδιο του μολύβδου (PbO) και σωματίδια μολύβδου που δεν έχουν υποστεί αλλαγή στην αρχική τους κατάσταση ('free-lead' particles).

Στη συνέχεια το οξείδιο του μολύβδου γίνεται πάστα (paste) με διάλυμα θειικού οξέος. Κατά τη διάρκεια της δημιουργίας της πάστας, ένα σημαντικό κομμάτι του οξειδίου του μολύβδου μετατρέπεται σε διάφορα θειικά άλατα του μολύβδου. Τα άλατα αυτά συνεισφέρουν στην αύξηση της αντοχής των επικολλημένων πλακών. [11]

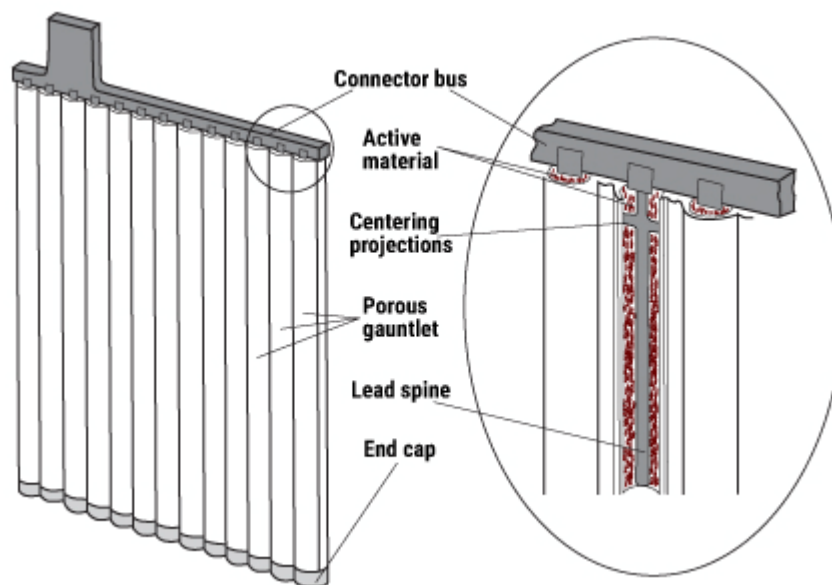
Αξίζει να σημειωθεί ότι για την κατασκευή του ενεργού υλικού των ηλεκτροδίων χρησιμοποιούνται διάφορες πρόσθετες ουσίες ενώ για το ενεργό υλικό των αρνητικών ηλεκτροδίων πρόσθετα όπως το θειικό αλάτι του βαρίου, η σουλφονική λιγνίνη και ο ενεργός άνθρακας βελτιώνουν την χαμηλή θερμοκρασία και τον κύκλο ζωής της μπαταρίας. Η διαδικασία της δημιουργίας της πάστας πραγματοποιείται μέσω μίας χοάνης η οποία προσφέρει το μείγμα της πάστας στο πλέγμα της μπαταρίας καθώς αυτό περνάει κάτω από αυτήν. [11]

Εφόσον ολοκληρωθεί η φάση δημιουργίας της πάστας, οι πλάκες περνάνε μέσα από μία θερμική συσκευή προκειμένου να στεγνώσουν ενώ ακολουθεί η διαδικασία της σκλήρυνσης (plate 'curing'). Κατά τη σκλήρυνση οι πλάκες τοποθετούνται μέσα σε έναν ελεγχόμενο χώρο προκειμένου οι τιμές της θερμοκρασίας και της υγρασίας να παραμείνουν σταθερές. Με αυτόν τον τρόπο αναπτύσσονται θειικά άλατα του μολύβδου και επιταχύνεται η ολοκλήρωση της οξείδωσης του ελεύθερου μολύβδου (free lead) στην ενεργή μάζα της πλάκας [11]. Ο χρόνος σκλήρυνσης για τα αρνητικά ηλεκτρόδια είναι περίπου 8 ώρες ενώ για τα θετικά ηλεκτρόδια κυμαίνεται μεταξύ 24 και 72 ωρών [12]. Οι πλάκες μαζί με τον διαχωριστή (separator) εισέρχονται μέσα στην μπαταρία σε ζεύγη με παρόμοια πολικότητα και η λειτουργία τους ξεκινάει με την φόρτισή τους και τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ώστε να παραχθεί διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2) στο θετικό ηλεκτρόδιο και σπογγώδης μόλυβδος (Pb) στο αρνητικό ηλεκτρόδιο [11].

2.4.2 Σωληνοειδής πλάκες (tubular plates)

Οι σωληνοειδής πλάκες έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, σε σύγκριση με τις επικολημένες πλάκες, κάτω από καταστάσεις όπου ο βαθμός αποφόρτισης είναι μεγάλος. Αυτό το χαρακτηριστικό τις καθιστά ιδανικές για μπαταρίες σε συμβατικά οχήματα, φορτηγά και ημιφορτηγά. Το θετικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από πολλές κάθετες μεταλλικές διαγραμμίσεις οι οποίες βρίσκονται παράλληλα μεταξύ τους και αποτελούνται από κράμα μολύβδου. Αυτές οι διαγραμμίσεις λειτουργούν ως συλλέκτες ρεύματος και τοποθετούνται μέσα σε σωληνώσεις οι οποίες παράγονται από υφαντές ή πλεγμένες ίνες γυαλιού ή πολυεστέρα. Οι σωληνώσεις τοποθετούνται είτε η μία πάνω στην άλλη είτε η μία δίπλα στην άλλη ενώ η απόσταση κάθε σωλήνωσης από την γειτονική της είναι ίδια μεταξύ της απόστασης που έχουν οι μεταλλικές διαγραμμίσεις. Τελικά, οι σωληνώσεις συνδέονται πάνω σε μία μπάρα και η κάτω επιφάνεια τους ασφαλίζεται με μία πλαστική επένδυση. Το ενεργό υλικό εντοπίζεται ανάμεσα στο κενό μεταξύ της σωλήνωσης και της μεταλλικής διαγράμμισης. Η πάστα κατασκευής των θετικών ηλεκτροδίων αποτελείται συνήθως από ένα μείγμα οξείδιο του μολύβδου (lead oxide) και κόκκινου μολύβδου (Pb_3O_4) ενώ παραδοσιακές πάστες χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των αρνητικών [11]. Στη συνέχεια τα θετικά ηλεκτρόδια αφού γεμίσουν με οξείδια, εμβαπτίζονται μέσα σε θειικό οξύ προκειμένου η μεγαλύτερη ποσότητα των οξειδίων του μολύβδου να μετατραπεί σε θειικό αλάτι του μολύβδου [11].

Τέλος, λόγω της συγκεκριμένης σχεδίασης των σωληνοειδών πλακών είναι ιδιαίτερα δύσκολο να διαφύγει ενεργό υλικό και επομένως να έχουμε βλάβη της μπαταρίας. Στην εικόνα 2.5 παρουσιάζεται μια παραδοσιακή σωληνοειδής πλάκα.



Εικόνα 2.5 Περιγραφή τεχνολογίας σωληνοειδής πλάκας [46].

2.4.3 Σπειροειδής πλάκες (spiral plates)

Με το συγκεκριμένο σχεδιασμό η κατασκευή των πλακών ξεφεύγει από τον τυπικό τρόπο παρασκευής όπου τα θετικά και τα αρνητικά ηλεκτρόδια τοποθετούνται το ένα δίπλα στο άλλο. Οι πλάκες εισέρχονται μέσα σε ένα σπειροειδές δοχείο και αποκτούν μία κυλινδρική μορφή ενώ διαθέτουν και ορισμένες μικρές τετραγωνικές εξοχές (current take-off tabs). Αυτές οι εξοχές δίνουν την ικανότητα, στις κυψέλες της μπαταρίας, να φιλοξενούν υψηλό ποσοστό ενέργειας. Βέβαια η κατασκευή κυψελών από σπειροειδής πλάκες είναι αρκετά πιο απαιτητική από την κατασκευή των παραδοσιακών επικολλημένων πλακών. [11]

2.4.4 Υπερμπαταρίες (Ultrabattery)

Οι υπερμπαταρίες είναι μία νέα τεχνολογία μπαταριών που αναπτύχθηκε προκειμένου να αντιμετωπιστεί ένα σημαντικό πρόβλημα που προκύπτει από τη χρήση των συμβατικών μπαταριών μολύβδου-οξέος. Καθώς αυτές βρίσκουν όλο και περισσότερες αποθηκευτικές εφαρμογές σε συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, το πρόβλημα της μερικής φόρτισης (partial state-of-charge) γίνεται αρκετά δυσμενές [11]. Κατά τη μερική φόρτιση, θειικά άλατα του μολύβδου (PbSO_4) τείνουν να συγκεντρώνονται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Αυτή η διαδικασία οδηγεί στην απώλεια ενέργειας και στην πρόωρη παύση της λειτουργίας της μπαταρίας. Η υπερμπαταρία συνδυάζει μία μπαταρία τύπου VRLA με έναν ασύμμετρο υπερπυκνωτή μέσα σε ένα σκεύος, χωρίς την ανάγκη για την ύπαρξη κάποιου συστήματος ηλεκτρονικού ελέγχου [11].

Η κυψέλη της μπαταρίας VRLA διαθέτει ένα θετικό ηλεκτρόδιο από διοξείδιο του μολύβδου και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο από σπογγώδη μόλυβδο ενώ ο ασύμμετρος υπερπυκνωτής έχει ένα θετικό ηλεκτρόδιο από διοξείδιο του μολύβδου και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο όπου κατά κύριο λόγο αποτελείται από άνθρακα [11]. Καθώς και οι δύο θετικές πλάκες είναι

πανομοιότυπες, οι δύο τύποι μπαταριών μπορούν να εισαχθούν σε ένα δοχείο συνδέοντας παράλληλα τις αρνητικές πλάκες τους. Με αυτόν τον τρόπο, το ρεύμα κατά τη φόρτιση και την αποφόρτιση του συνολικού αρνητικού ηλεκτροδίου της μπαταρίας απαρτίζεται από το ρεύμα της αρνητικής πλάκας της VRLA μπαταρίας και το ρεύμα της αρνητικής πλάκας από άνθρακα του υπερπυκνωτή. Έτσι το ηλεκτρόδιο από άνθρακα έχει ευεργετική δράση για τη λειτουργία της μπαταρίας καθώς μοιράζεται ρεύμα μαζί με το αρνητικό ηλεκτρόδιο της VRLA μπαταρίας και αποτρέπει την φόρτιση και την αποφόρτισή του σε πολύ υψηλές ή πολύ χαμηλές τιμές. [11]

Οι υπερμπαταρίες έχουν τρία σημαντικά χαρακτηριστικά που της καθιστούν περισσότερο ελκυστικές ως αναφορά τις εφαρμογές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε σύγκριση με τις συμβατικές μπαταρίες μολύβδου-οξέος [11]:

- Αποφυγή ανάπτυξης θειικού άλατος(sulfation) στο αρνητικό ηλεκτρόδιο κατά την φάση της μερικής φόρτισης και κατ' επέκταση αποφυγή της ανάγκης για συντήρηση ανά τακτά χρονικά διαστήματα.
- Σημαντική αύξηση του ρυθμού φόρτισης της μπαταρίας.
- Η υπερμπαταρία έχει την ιδιότητα να φέρνει τις κυψέλες σε μία μορφή ευθείας γραμμής, ένα τεχνικό χαρακτηριστικό το οποίο αποτρέπει την ανάγκη για συστηματική υπερφόρτιση της μπαταρίας (equalization) ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια θειικού άλατος και να ισορροπηθεί η τάση σε κάθε κυψέλη.

2.4.5 Υβριδικοί υπερπυκνωτές (supercapacitor hybrid)

Η εταιρεία Axion Power έχει δώσει μία διαφορετική λύση στο πρόβλημα της ανάπτυξης θειικού άλατος στο αρνητικού ηλεκτρόδιο των μπαταριών μολύβδου-οξέος. Οι υβριδικοί υπερπυκνωτές αντικαθιστούν εξ ολοκλήρου το αρνητικό ενεργό υλικό με άνθρακα. Ο σχεδιασμός του ολοκληρώνεται με ένα θετικό ηλεκτρόδιο από διοξείδιο του μολύβδου και έναν ηλεκτρολύτη από θειικό οξύ. Η συγκεκριμένη τεχνολογία βρίσκεται στην κατηγορία των υπερπυκνωτών, και όχι των μπαταριών μολύβδου-οξέος, και είναι σε θέση να αποδέχεται υψηλές τιμές φόρτισης οι οποίες διατηρούνται για μεγάλους κύκλους ζωής. Βέβαια η ενεργειακή της πυκνότητα είναι υποδιέστερη σε σχέση με μία παραδοσιακή μπαταρία μολύβδου-οξέος, με αποτέλεσμα να βρίσκουν εφαρμογές σε περιπτώσεις όπου απαιτείται γρήγορη απόκριση. [11]

2.5 Εφαρμογές μπαταριών μολύβδου-οξέος σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος έχουν χρησιμοποιηθεί εδώ και αρκετά χρόνια με σκοπό την υποστήριξη της λειτουργίας παραδοσιακών μεγάλων μονάδων παραγωγής ενέργειας σε περιπτώσεις όπου απαιτείται άμεση απόκριση και ρύθμιση της συχνότητας του δικτύου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτέλεσαν η BEWAG στο δυτικό Βερολίνο και η εγκατάσταση της GNB Technologies στην περιοχή του Verno στις ΗΠΑ. Η BEWAG BESS (battery energy storage system) λειτούργησε από το 1987 έως και το 1995, ήταν μπαταρία εμβαπτισμένου τύπου ενώ αποτελούνταν από 7080 κυψέλες και διέθετε τάση της τάξης των

1180V. Προκειμένου να βελτιωθεί η αγωγιμότητα στο αρνητικό ηλεκτρόδιο ένα χάλκινο μεταλλικό πλέγμα τοποθετούνταν στο εσωτερικό της. Η μπαταρία συνδεόταν μέσω τεσσάρων μετατροπέων σε ένα δίκτυο διανομής των 30 kV. Οι μετατροπείς περιόριζαν την ισχύ σε 8.5MW σε περιπτώσεις όπου απαιτούνταν ρύθμιση της συχνότητας και σε 17MW όταν απαιτούνταν άμεση απόκριση [11]. Η GNB Technologies χρησιμοποίησε ένα σύστημα BESS για τη βιομηχανική της εγκατάσταση στο Verno όπου πραγματοποιούσε ανακύκλωση μπαταριών.

Η εγκατάσταση ανακύκλωνε 10 εκατομμύρια μπαταρίες ετησίως ενώ ταυτόχρονα θα έπρεπε να αποφευχθεί η διαφυγή μολύβδου στο περιβάλλον καθώς η περιοχή γύρω από το σημείο ήταν περιβαλλοντικά ευαίσθητη. Ο κύριος σκοπός της BESS ήταν η παροχή ενέργειας για το τμήμα όπου πραγματοποιούνταν η ανακύκλωση του μολύβδου, στην περίπτωση που υπήρχε διακοπή ρεύματος. Η μπαταρία θα λειτουργούσε έως ότου σταματούσε η διακοπή ή θα γινόταν μια ελεγχόμενη και προσωρινή παύση λειτουργίας της εγκατάστασης. Η ονομαστική τάση της μπαταρίας ήταν 756V. [11]

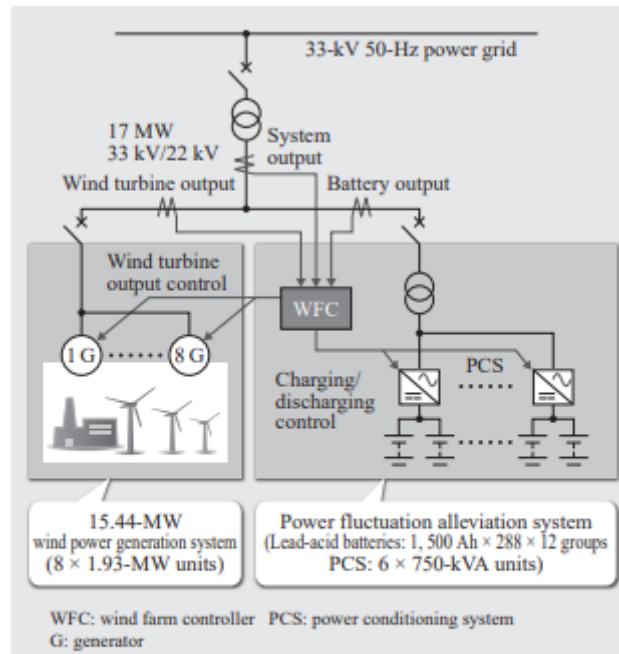
Οι BESS εμφανίζουν αρκετές εφαρμογές σε συστήματα τα οποία λειτουργούν με συμβατικά καύσιμα όμως στο παρών κομμάτι της εργασίας δίνεται έμφαση στην παρουσίαση παραδειγμάτων όπου οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος αποτελούν, σε πολλά συστήματα, αναπόσπαστο κομμάτι στην παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

2.5.1 Shiura Wind Farm

Συγκεκριμένα στην Ιαπωνία συναντάμε το αιολικό πάρκο **Shiura Wind Farm** το οποίο βρίσκεται υπό την ιδιοκτησία της Kuroshio Wind Power Plant Inc. και ξεκίνησε την λειτουργία του το Φεβρουάριο του 2010. Το έργο διαθέτει μπαταρίες μολύβδου-οξέος τύπου LL1500-W με προσδοκώμενη διάρκεια ζωής τα 17 χρόνια.

Επιπρόσθετα υπάρχουν συστήματα για τον έλεγχο της κατάστασης της ισχύος (PCS) και ο απαραίτητος εξοπλισμός ελέγχου (συστήματα ελέγχου). Οι μπαταρίες καθώς και ο υπόλοιπος ηλεκτρομηχανολογικός εξοπλισμός προέρχεται από τη Hitachi (Hitachi Engineering & Services Co). Για το συγκεκριμένο έργο η Hitachi προχώρησε στη επιλογή της χωρητικότητας της μπαταρίας, συλλέγοντας δεδομένα με σκοπό τον υπολογισμό των διακυμάνσεων στην παραγωγή ενέργειας από το αιολικό πάρκο. Η παραπάνω διαδικασία είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς σε αιολικές εφαρμογές πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπ' όψιν το κόστος ως προς τη χωρητικότητα της μπαταρίας. [13]

Πέρα από τις μπαταρίες, τα συστήματα κατάστασης ισχύος (PCS) είναι υπεύθυνα για την μετατροπή του συνεχούς ρεύματος (DC) σε εναλλασσόμενο (AC) και αντίστροφα ενώ τα συστήματα ελέγχου αξιολογούν την κατάστασις της φόρτισης των μπαταριών με αποτέλεσμα να φορτίζουν ή να αποφορτίζουν τις μπαταρίες αντισγα με τις διακυμάνσεις που παρατηρούνται κατά την παραγωγή ενέργειας από το αιολικό σύστημα [13].



Shiura Wind Farm System Configuration.
The Shiura plant is a large wind power plant comprised of long-lived lead-acid batteries, PCS, and control equipment as a solution to alleviate power fluctuations.

Εικόνα 2.6 Περιγραφή Shiura Wind Park [13].

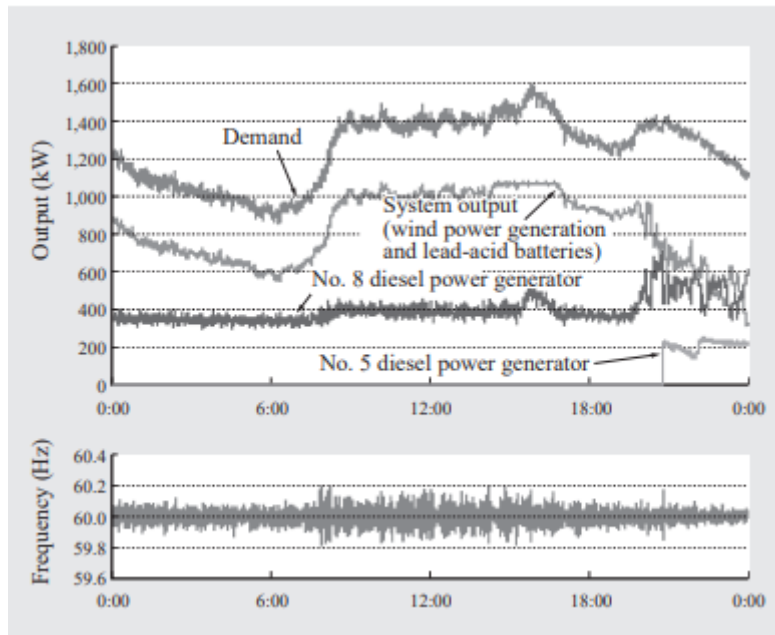
Πίνακας 2.1 Χαρακτηριστικά μπαταρίας μολύβδου οξέος Shiura Wind Farm.

	Ισχύς	Χωρητικότητα	Μεγεθος ΑΠΕ
Shiura Wind Farm	4.5MW	10.4MWh	15.44MW

2.5.2 Yonaguni Wind Park

Ένα ακόμη παράδειγμα από την Ιαπωνία και την εταιρεία Hitachi, έρχεται από το νησί Yonaguni. Συγκεκριμένα το **αιολικό πάρκο του Yonaguni** διαθέτει 2 ανεμογεννήτριες των 600 kW έκαστος, πετρελαιοκινητήρες οι οποίοι παράγουν συνολικά 2650 kW και μπαταρίες μολύβδου-οξέος με την κάθε μπαταρία να έχει 200 κυψέλες στα 1000 Ah [13]. Από την εικόνα 2.7 και το πρώτο διάγραμμα βλέπουμε την παραγωγή ενέργειας του συστήματος από τις ανεμογεννήτριες και τους πετρελαιοκινητήρες και τις μπαταρίες μολύβδου-οξέος.

Κατά τη διάρκεια της ημέρας η ζήτηση ικανοποιείται από την παραγωγή των ανεμογεννητριών μαζί με τους πετρελαιοκινητήρες ενώ τις βραδινές ώρες, όπου η παραγωγή ενέργειας από τις ανεμογεννήτριες είναι χαμηλή, η ζήτηση υποστηρίζεται από την ενέργεια που αποθήκευσαν οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος κατά τη διάρκεια της ημέρας και την εντονότερη λειτουργία των πετρελαιοκινητήρων.

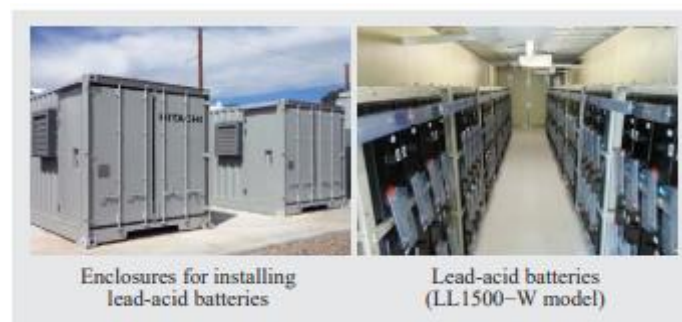


Εικόνα 2.7 Αναπαράσταση ζήτησης και ηλεκτρικής παραγωγής [13].

2.5.3 Los Alamos-NEDO

Στις ΗΠΑ και συγκεκριμένα η New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) έχει υλοποιήσει ,μέσω της συνεργασία Ιαπωνίας-ΗΠΑ, ένα έξυπνο δίκτυο στην περιοχή του Los Alamos στο Νέο Μεξικό. Η εγκατάσταση αποτελείται από μία μπαταρία μολύβδου-οξέος τύπου LL1500-W, ένα σύστημα ελέγχου κατάστασης ισχύος (PCS) της τάξης των 500-kVA της μπαταρίας, ένα επιπρόσθετο σύστημα PCS, ίδιου τύπου, για την παραγωγή ενέργειας από τα φωτοβολταϊκά συστήματα και μερικούς μετασχηματιστές (amorphous transformers) [13].

Το σύστημα PCS διαθέτει δύο κυκλώματα DC/DC μετατροπών και έτσι είναι σε θέση να συνδέεται και με την μπαταρία αλλά και με τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Το έργο αυτό έχει ως κύριο στόχο την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της μπαταρίας μολύβδου-οξέος όταν γίνεται χρήση της προκειμένου να εξομαλυνθούν οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται κατά την παραγωγή ενέργειας από τα φωτοβολταϊκά συστήματα.



Εικόνα 2.8 Εγκατάσταση μπαταριών στην περιοχή του Los Alamos [13].

2.5.4 Energy Buffer Unit

Στη Γερμανία και στην περιοχή του Alt Daber στο Βρανδεμβούργο (Brandenburg) η εταιρεία Belectric GmbH λειτουργεί το σύστημα **Energy Buffer Unit** το οποίο είναι συνδεδεμένο με το μεγάλο φωτοβολταϊκό πάρκο της περιοχής και είναι σε θέση να παρέχει ενέργεια για εφεδρική λειτουργία σε υψηλό επίπεδο τάσης. Το Energy Buffer Unit είναι μία μπαταρία μολύβδου-οξέος χωρητικότητας 2000 kWh και χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, σε συστήματα ΑΠΕ αλλά και σε συστήματα που λειτουργούν με συμβατικά καύσιμα [14]. Εξαιτίας της σχετικά μεγάλης διάρκειας ζωής και του χαμηλού κόστους ανά κύκλο η μπαταρία προσφέρει μεγάλη ευελιξία στη διαχείριση της παραγόμενης ενέργειας και κατ'επέκταση στις υπηρεσίες που παρέχει το φωτοβολταϊκό έργο στο δίκτυο ενώ συμβάλλει ενεργά και στην σταθεροποίηση του δικτύου.



Εικόνα 2.9 Φωτοβολταϊκό πάρκο Alt Daber, Energy Buffer Unit[14].

Πίνακας 2.2 Χαρακτηριστικά μπαταρίας μολύβδου οξέος Energy Buffer Unit.

	Ισχύς	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
Energy Buffer Unit	1.3MW	2MWh	67.8MW

2.6 Οικονομικά στοιχεία μπαταριών μολύβδου-οξέος

Όπως έχει αναφερθεί και νωρίτερα, οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος αποτελούν μία ώριμη τεχνολογία με εμπειριστατωμένα αποτελέσματα επομένως υπάρχουν αξιόπιστα δεδομένα γύρω από το κόστος που απαιτείται για την επένδυση σε τέτοιου τύπου μπαταρίες. Στην εικόνα 2.10 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα οικονομικά δεδομένα, από τη χρονιά 2018. Εκτός από το κόστος της μπαταρίας μολύβδου-οξέος για το έτος 2018 παρατίθεται και οι τιμές που προβλέπεται να έχει η συγκεκριμένη τεχνολογία για το έτος 2025 ενώ επεξηγούνται και οι οικονομικοί παράγοντες του πίνακα*. [15]

*Ο πίνακας χρησιμοποιεί ως μονάδα μέτρησης το kW για το εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) και το συνεχές ρεύμα (DC), όμως για το AC ρεύμα η σωστή μονάδα είναι το kVA (όπου VA=Volt Amperes).

Parameter	Lead Acid	
	2018	2025
Capital Cost – Energy Capacity (\$/kWh)	120-291 260	(102-247) (220)
Power Conversion System (PCS) (\$/kW)	230-470 350	(184-329) (211)
Balance of Plant (BOP) (\$/kW)	80-120 100	(75-115) (95)
Construction and Commissioning (\$/kWh)	160-192 176	(152-182) (167)
Total Project Cost (\$/kW)	1,430-2,522 2,194	(1,275-2,160) (1,854)
Total Project Cost (\$/kWh)	358-631 549	(319-540) (464)
O&M Fixed (\$/kW-yr)	10	(8)
O&M Variable (cents/kWh)		0.03
System Round-Trip Efficiency (RTE)		0.72
Annual RTE		5.40%
Degradation Factor		
Response Time (limited by PCS)		1 sec
Cycles at 80% Depth of Discharge		900
Life (Years)	2.6	(3)
MRL	9	(10)
TRL	8	(9)

Εικόνα 2.10 (Τα δεδομένα υπολογίζονται για την αποφόρτιση μίας τυπικής μπαταρίας σε 4 ώρες) [15].

Κόστος Κεφαλαίου (Capital cost) : σχετίζεται με την προμήθεια της μονάδας της μπαταρίας που έχει συνεχές ρεύμα (DC). Περιλαμβάνει το κόστος για τα ηλεκτρόδια, τον ηλεκτρολύτη και το διαχωριστή (separator). Υπολογίζεται σε \$/kWh.

Σύστημα ελέγχου κατάστασης ισχύος (PCS): το συγκεκριμένο σύστημα περιλαμβάνει το δοχείο της συσκευής καθώς και τα χειριστήρια του μετατροπέα (inverter control). Επιπρόσθετα το κόστος των PCS προβλέπεται ότι θα μειωθεί και αυτό οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτον διότι η τάση του συστήματος αυξάνεται συνεχώς και δεύτερον διότι η παραγωγή των συστημάτων PCS διευρύνεται κάθε χρόνο. Το κόστος υπολογίζεται σε \$/kW.

Ισολογισμός αποθηκευτικής μονάδας (Balance Of Plant): πρόκειται για το σύνολο της καλωδίωσης της μονάδας, τους συνδεδεμένους μετασχηματιστές και τον βοηθητικό εξοπλισμό που απαιτείται για την λειτουργία της. Υπολογίζεται σε \$/kW.

Κατασκευή και ανάθεση (Construction and Commissioning): αφορά τα κόστη σχετικά με την κατασκευή των σχεδίων της εγκατάστασης, τη μεταφορά του απαραίτητου εξοπλισμού και τις εργατοώρες που απαιτούνται για να είναι σε θέση να λειτουργήσει η εγκατάσταση. Τα συγκεκριμένα κόστη δεν προβλέπεται να διακυμανθούν ιδιαίτερα στο μέλλον καθώς δεν συνδέονται με τη βελτίωση της τεχνολογίας των μπαταριών. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τον πίνακα 2.7.1, τα κόστη που παρουσιάζονται σχετικά με την **C&C** συγκεντώθηκαν με βάση τον όγκο και το βάρος της μπαταρίας-BESS(battery energy storage system), παραβλέποντας το 'πληροφοριακό αποτύπωμα' του συστήματος της μπαταρίας (system footprint). Υπολογίζεται σε \$/kWh.

Σταθερή Λειτουργία και Συντήρηση (Fixed Operations and Maintenance): το ονομαζόμενο Fixed O&M περιλαμβάνει τα κόστη που χρειάζονται ώστε να βρίσκεται σε λειτουργία η μπαταρία κατά τη διάρκεια της οφέλιμης διάρκειας ζωής της. Η τιμή που παρουσιάζεται κανονικοποιείται σύμφωνα με την ονομαστική ισχύ της μπαταρίας και είναι σε \$/kW-yr (έτος).

Κυμαινόμενη Λειτουργία και Συντήρηση (Variable Operations and Maintenance): το Variable O&M όπως και το Fixed O&M αφορά το κόστος λειτουργίας της μπαταρίας κατά το ωφέλιμο διάστημα ζωής της όμως κανονικοποιείται σύμφωνα με την ετήσια ενέργεια αποφόρτισης. Γενικά τα κόστη του Variable O&M αφορούν διορθωτικές 'επεμβάσεις' που πραγματοποιούνται στο σύστημα της μπαταρίας κατά τη διάρκεια ζωής του. Υπολογίζεται σε cents-\$/kWh-yr (έτος).

Κυκλική απόδοση (Round-Trip Efficiency): είναι το ποσοστό της ενέργειας που επιστρέφει πάλι στο δίκτυο. Το ποσοστό αυτό προέρχεται από το αρχικό συνολικό ποσό ενέργειας μείον το ποσοστό που χρησιμοποιείται προκειμένου να φορτιστεί η μπαταρία. Οι απώλειες της μπαταρίας κατηγοριοποιούνται παρακάτω:

- Απώλεια χωρητικότητας Ah. Οι απώλειες Ah μπορεί να είναι υψηλές κατά τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας όμως είναι αμελητέες για κάθε κύκλο.
- Απώλειες που σχετίζονται με την εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας μειώνουν την τάση αποφόρτισης ενώ αυξάνουν την τάση φόρτισης.
- Από εφεδρικές πηγές όπως θερμότητα, εξαερισμό, κλιματιζόμενο περιβάλλον (HVAC), από συστήματα διαχείρισης μπαταριών (BMS-battery energy storage system), από συστήματα ελέγχου κατάστασης της ισχύος (PCS controls).

Στον πίνακα εμφανίζονται DC-DC (συνεχές ρεύμα) RTE για τη μπαταρία μολύβδου-οξέος.

Χρόνος Απόκρισης (Response Time): Ο χρόνος απόκρισης (Ramp Rate) είναι ο χρόνος που απαιτείται από το σύστημα (συνήθως από δευτερόλεπτα έως μερικά λεπτά) προκειμένου να μεταβεί από μία κατάσταση ηρεμίας (rest) σε μία κατάσταση όπου διαθέτει ενέργεια (rated power). Προφανώς μικροί χρόνοι απόκρισης είναι επιθυμητή και αυτό επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή αντιστροφέα (inverter) και το αντίστοιχο σχέδιο για το σύστημα της μπαταρίας.

Κύκλος ζωής (Cycle Life) : Ο κύκλος ζωής για μία μπαταρία μολύβδου-οξέος και γενικότερα για τα συστήματα των μπαταριών (εκτός από τις μπαταρίες ροής-flow battery) είναι μία εξίσωση του βάθους αποφόρτισής τους (DoD-Depth of Discharge).

Ημερολογιακή ζωή (Calendar Life) : η τιμή αυτού του παράγοντα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση λειτουργίας. Συγκεκριμένα, η ημερολογιακή ζωή ορίζεται ως η μέγιστη διάρκεια ζωής του συστήματος όταν αυτό δεν βρίσκεται σε λειτουργία. Επιπρόσθετα, η τιμή αυτή μειώνεται με αύξηση του βαθμού στον οποίο λειτουργεί η μπαταρία ή όταν η θερμοκρασία ξεπερνά την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Κατασκευαστικό επίπεδο (Manufacturing Readiness Level): το κατασκευαστικό επίπεδο (MRL) μας δίνει πληροφορίες για το πόσο ώριμη είναι η διαδικασία κατασκευής ενός συγκεκριμένου προϊόντος που σκοπεύουμε να χρησιμοποιήσουμε για την ανάπτυξη μιας ορισμένης τεχνολογίας. Οι τιμές μεταξύ των οποίων διακυμάνεται το MRL είναι από 1 (εντοπισμός βασικών κατασκευαστικών ζητημάτων) έως 10 (μεγάλη παραγωγή με ταυτόχρονη επίδειξη ιδιαίτερα ανταγωνιστικών κατασκευαστικών πρακτικών).

Τεχνολογικό επίπεδο (Technology Readiness Level): μέσω του TRL πραγματοποιείται η αξιολόγηση της φάσης στην οποία βρίσκεται η ανάπτυξη μίας τεχνολογίας. Όπως και στο MRL έτσι και εδώ η τιμή που μπορεί να έχει το TRL κυμαίνεται από 1 (διάκριση βασικών τεχνολογικών αρχών) έως 10 (επιτυχής λειτουργία του συστήματος για το καθορισμένο έργο).

2.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μπαταριών μολύβδου-οξέος

Στο τελευταίο κομμάτι του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μπαταριών μολύβδου-οξέος. Αρχικά, αναφέρονται τα χαρακτηριστικά που καθιστούν τη συγκεκριμένη αποθηκευτική τεχνολογία χρήσιμη και ωφέλιμη για μια πληθώρα συστημάτων που ποικίλουν από μπαταρίες για μεγάλες στατικές εφαρμογές όπως ανεμογεννήτριες, φωτοβολταϊκά πάρκα και σταθμούς τηλεπικοινωνιών έως μπαταρίες για αμάξια και μοτοποδήλατα. Στη συνέχεια αναλύονται τα μειονεκτήματα τα οποία προκύπτουν από τη χρήση τους και οδηγούν στην εμφάνιση δυσλειτουργιών με αποτέλεσμα να περιορίζεται η περαιτέρω υιοθέτηση της μπαταρίας μολύβδου-οξέος από την βιομηχανία και γενικότερα το καταναλωτικό κοινό. Επίσης, στην περίπτωση των μειονεκτημάτων προτάσσονται πιθανοί τρόποι αντιμετώπισης των τεχνικών προβλημάτων, δίνοντας έδαφος για περισσότερη έρευνα πάνω στις μπαταρίες μολύβδου-οξέος. [10],[11]

2.7.1 Πλεονεκτήματα μπαταριών

- Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος το οποίο κυμαίνεται από 50-600 \$/kWh ενώ είναι εξαιρετικά αξιόπιστες και αποδοτικές (63-90 %).
- Παρασκευάζονται εδώ και 155 χρόνια με αποτέλεσμα η τεχνολογία τους να είναι απόλυτα κατανοητή από τον κατασκευαστικό κλάδο. Η εμπειρία γύρω από τη συγκεκριμένη τεχνολογία έχει οδηγήσει στη δημιουργία διαδικασιών που απλοποιούν την παρασκευή τους, δίνοντας τη δυνατότητα για παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων.

- Είναι εύκολο να ανακυκλωθούν όταν τελειώσει η ωφέλιμη διάρκεια ζωής τους. Μάλιστα ο δείκτης ανακύκλωσής τους είναι μεγαλύτερος του 90% και κοντά στο 99%.
- Η μεγάλη τεχνογνωσία που υπάρχει γύρω από την τεχνολογία τους έχει δώσει τη δυνατότητα για την κατασκευή μπαταριών σε διαφορετικά μεγέθη, χωρητικότητες και σχεδιασμούς.
- Διαθέτουν πολύ μικρούς ρυθμούς αυτό-αποφόρτισης ($<0.3\%$) και σχετικά υψηλή αποδοτικότητα επαναφόρτισης (recharge efficiency $>70\%$).
- Έχουν υψηλό βαθμό αποδοτικότητας (high-rate efficiency) και λειτουργούν ανάμεσα σε ένα αξιόλογο θερμοκρασιακό εύρος (-40°C έως 60°C).
- Οι κυψέλες των μπαταριών έχουν καλή τιμή τάσης (open circuit voltage $>2\text{ V}$).
- Αποτελούν εξαιρετική επιλογή όταν απαιτείται ποιότητα ισχύος ενώ βρίσκουν αρκετές εφαρμογές ως σταθεροποιητές (uninterruptible power supply).

2.7.2 Μειονεκτήματα μπαταριών και πιθανοί τρόποι αντιμετώπισης

• Επιμήκυνση του θετικού ηλεκτροδίου (Positive Plate Expansion)

Οι αλληπάλληλες φορτίσεις και αποφορτίσεις της μπαταρίας μολύβδου-οξέος οδηγούν σταδιακά στην επιμήκυνση του θετικού ηλεκτροδίου διότι κατά την αποφόρτιση το στερεό προϊόν της αντίδρασης, θειικό αλάτι του μολύβδου (PbSO_4), καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο από το αντιδρών υλικό που είναι το διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2). Παρατηρείται ότι η ογκομετρική αύξηση κατά την μετατροπή του PbO_2 σε PbSO_4 είναι της τάξης του 92% ενώ η μετατροπή του μολύβδου (Pb) σε PbSO_4 είναι 164%. Η επιμήκυνση μπορεί να συμβεί είτε στο επίπεδο της πλάκας εφόσον το πλέγμα της μπαταρίας αρχίσει να εξαπλώνεται εξαιτίας της ανάπτυξης ενός επιπέδου διάβρωσης είτε συνολικά στην πλάκα με την εξάπλωση του ενεργού υλικού της. Μέσω της επαναφόρτισης της κυψέλης της μπαταρίας μπορεί να ανακτηθεί ένα ποσοστό του διοξειδίου του μολύβδου (PbO_2), όμως αυτό το ποσοστό είναι σαφώς μικρότερο σε σχέση με τον αρχικό όγκο.

Σε αντίθεση με το θετικό ηλεκτρόδιο, το αρνητικό ηλεκτρόδιο δεν εμφανίζει κάποιο φαινόμενο επιμήκυνσης με αυτό να οφείλεται στο ότι ο μολύβδος (Pb) είναι πιο μαλακός από το διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2) με αποτέλεσμα το ενεργό υλικό να συμπιέζεται περισσότερο καθώς αυξάνεται η ποσότητα του θειικού άλατος του μολύβδου (PbSO_4) που είναι πιο ογκώδης. Η επιμήκυνση του θετικού ηλεκτροδίου μαζί με τη συντήρηση που δέχεται η μπαταρία οδηγούν στην αποκοπή κομματιών του ενεργού υλικού το οποίο αποτελεί ένα ιδιαίτερα δυσμενές φαινόμενο καθώς το ενεργό υλικό αποκόπτεται από την διαδικασία συγκέντρωσης του ρεύματος με συνέπεια να πέφτει σημαντικά η απόδοση της μπαταρίας. Εξαιτίας του θρυμματισμού του θετικού ενεργού υλικού μπορεί να μεταφερθούν κομμάτια του στο αρνητικό ηλεκτρόδιο οδηγώντας στην ανάπτυξη μολύβδου, κατά τη διάρκεια της φόρτισης, ο οποίος στη συνέχεια συσσωρεύεται στην άκρη της μπαταρίας (φαινόμενο mossing). Επιπρόσθετα, ορισμένα από τα κομμάτια του ενεργού υλικού μπορεί να σπάσουν σε ακόμη μικρότερα στοιχεία προκαλώντας αστοχίες όπως ένωση των δύο ηλεκτροδίων και τρύπες στην επιφάνεια του διαχωριστή της μπαταρίας αυξάνοντας τον κίνδυνο για εμφάνιση βραχυκυκλώματος.

❖ Αντιμετώπιση

Γενικότερα, η προσθήκη κράματος μολύβδου-αντιμονίου ενισχύει το πλέγμα του θετικού ηλεκτροδίου και ως αποτέλεσμα επιβραδύνεται σημαντικά η επιμήκυνση της επιφάνειας της πλάκας. Βέβαια κάθε κατηγορία μπαταρίας μολύβδου-οξέος επιδέχεται διαφορετικές τακτικές προκειμένου να τιθασευτεί το φαινόμενο της επιμήκυνσης. Συγκεκριμένα, στις επικολλημένες πλάκες (flat plated plates) συνιστάται η εφαρμογή μίας συμπιεστικής δύναμης στις πλάκες. Οι σωληνοειδής πλάκες (tubular plates) διαθέτουν ένα προστατευτικό κάλυμμα σαν γάντι το οποίο περιορίζει την τάση του ενεργού υλικού να εξαπλώνεται και να θρυμματίζεται. Στις μπαταρίες τύπου VRLA εντοπίζεται ένα χαρακτηριστικό πρόβλημα. Εξαιτίας της αντικατάστασης του κράματος μολύβδου-αντιμονίου με κράματα μολύβδου-ασβεστίου (lead-calcium) το πλέγμα της πλάκας γίνεται πιο αδύναμο με αποτέλεσμα να αυξάνεται και πάλι ο κίνδυνος επιμήκυνσης της πλάκας. Όμως κατά την κατασκευή των VRLA μπαταριών εφαρμόζεται μία δύναμη στις πλάκες βοηθώντας στον περιορισμό της επιμήκυνσης. Η πιο αξιόλογη λύση δίνεται όταν η φόρτιση και η αποφόρτιση της μπαταρίας πραγματοποιείται σε ένα εύρος το οποίο βρίσκεται πολύ πιο χαμηλά από το όριο φόρτισης (top-of-charge).

• Απώλεια νερού (Water Loss)

Στην περίπτωση της υπερφόρτωσης της μπαταρίας έχουμε παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των δύο αυτών στοιχείων μπορεί να μειώσει την ποσότητα του ηλεκτρολύτη έως ένα βαθμό όπου το ενεργό υλικό χάνει την επαφή με την υγρή φάση. Λόγω αυτής της ξηρής κατάστασης που αναπτύσσεται η εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας αυξάνεται οδηγώντας στην παραγωγή θερμότητας και κατ' επέκταση στην αύξηση της εξάτμισης του νερού. Πρέπει να τονιστεί ότι η τάση των μπαταριών για παραγωγή αερίων επηρεάζεται ιδιαίτερα από την παρουσία ακαθαρσιών.

❖ Αντιμετώπιση

Οι απώλειες νερού που παρατηρούνται στις μπαταρίες μολύβδου-οξέος μπορούν να αντιμετωπιστούν μέσω μία διαδικασίας 'αναπλήρωσης', όπου μέσω ενός μηχανισμού παρέχεται νερό στην μπαταρία προκειμένου η ποσότητά του να παραμείνει σε φυσιολογικά επίπεδα. Στις VRLA μπαταρίες, όμως, δεν απαιτείται κάποια αναπλήρωση της ποσότητας του νερού εξαιτίας της ιδιαίτερης κατασκευής τους. Βέβαια, η παραγωγή υδρογόνου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και η διάβρωση του πλέγματος του θετικού ηλεκτροδίου οδηγεί, αναποφευκτα, στην απώλεια μιας ποσότητας νερού.

• Δημιουργία στρωμάτων οξέος (Acid Stratification)

Κατά την επαναφόρτιση της μπαταρίας, παράγεται θειικό οξύ τόσο εσωτερικά όσο και ενδιάμεσα των πλακών ενώ παρατηρείται η συσσώρευση οξέος μεγαλύτερης πυκνότητας στον πάτο της μπαταρίας. Η συγκέντρωση οξέος κατά μήκος των πλακών μπορεί να οδηγήσει σε μη ενιαία χρήση του ενεργού υλικού με αποτέλεσμα την μείωση της ωφέλιμης διάρκειας

ζωής της μπαταρίας μέσω της μη αντιστρέψιμης παραγωγής θειικού άλατος μολύβδου (PbSO_4). Επίσης, η δημιουργία αυτών των στρωμάτων οξέος μπορεί ευνοήσει την ανάπτυξη διάβρωσης και επιμήκυνσης του θετικού πλέγματος.

❖ Αντιμετώπιση

Οι παράγοντες που ευνοούν την ανάπτυξη αυτών των στρωμάτων οξέος μπορούν να αντιμετωπιστούν μέσω της αναταραχής (agitation) του οξέος που επιτυγχάνεται μέσω της σκόπιμης παραγωγής αερίων όταν γίνεται εκτεταμένη υπερφόρτιση της μπαταρίας. Στον VRLA σχεδιασμό, ο σχηματισμός στρωμάτων οξέος καταπολεμείται με την ακινητοποίηση του ηλεκτρολύτη στον διαχωριστή που είναι είτε τύπου AGM είτε τύπου gel.

• Ανεπαρκής φόρτιση (Incomplete Charging)

Εφόσον κάποιο από τα ηλεκτρόδια είναι κατά συρροή ανεπαρκές φορτισμένο, φαινόμενο το οποίο μπορεί να προκύψει είτε λόγω ορισμένου ελαττώματος στη διαδικασία φόρτισης είτε λόγω αλλαγής της φυσικής κατάστασης του ηλεκτροδίου τότε είναι εξαιρετικά πιθανό να επέλθει κάποια ταχεία μείωση της χωρητικότητας της μπαταρίας.

❖ Αντιμετώπιση

Η χρήση συστοιχίας μπαταριών κάτω από λειτουργία μερικής φόρτισης (Partial State of Charge-PSoC) υποστηριζόμενη από ένα σύστημα διαχείρισης της μπαταρίας το οποίο ανά ορισμένα χρονικά διαστήματα φορτίζει πλήρως την μπαταρία (cell equalizing charge), έχει δείξει ότι μπορεί να διατηρεί την χωρητικότητα της συστοιχίας κοντά στην εργοστασιακή της τιμή.

• Διάβρωση (Corrosion)

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει το θετικό ηλεκτρόδιο είναι επιρρεπές στην διάβρωση. Παράγοντες όπως η σύνθεση και η μικροδομή του πλέγματος, η σύνθεση του ηλεκτρολύτη και η θερμοκρασία επηρεάζουν σημαντικά την διαδικασία της διάβρωσης. Συνήθως το προϊόν της διάβρωσης εμφανίζει μεγαλύτερη ηλεκτρική αντοχή από το πλέγμα με αποτέλεσμα την αισθητή ελάττωση της απόδοσης της μπαταρίας. Σε σπάνιες περιπτώσεις, η διάβρωση μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη αποσύνθεση του πλέγματος και καταστροφή της πλάκας.

❖ Αντιμετώπιση

Μέσα από πολλές εφαρμογές έχει γίνει αντιληπτό ότι η διάβρωση του θετικού ηλεκτροδίου μπορεί να μετριαστεί με τη λειτουργία της μπαταρίας κάτω από συνθήκες μερικής φόρτισης (PSoC), με μερικές ή μηδαμινές φορτίσεις στο μέγιστο ανώτερο όριο της μπαταρίας (top pf charge) όπου παρατηρείται και η εντονότερη διάβρωση.

- **Παραγωγή θειικού άλατος στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (Negative-Plate Sulfation)**

Όταν η κυψέλη της μπαταρίας μολύβδου-οξέος φορτίζεται με υψηλούς ρυθμούς είναι πιθανό οι αντιδράσεις που θα έπρεπε να μετατρέπουν το θειικό αλάτι του μολύβδου (PbSO_4) σε ενεργό υλικό να μην είναι σε θέση να διαχειριστούν όλο το ρεύμα της φόρτισης. Το ρεύμα στη συνέχεια μπορεί να εξυπηρετηθεί μόνο από την παρουσία παρασιτικών δυνάμεων όπως η παραγωγή αερίων μαζί με τις τυπικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την φόρτιση. Αυτή η αναποτελεσματική αποδοχή ρεύματος συμβαίνει αποκλειστικά στο αρνητικό ηλεκτρόδιο όπου η επιφάνεια του ενεργού υλικού είναι αισθητά μικρότερη σε σύγκριση με αυτή του θετικού ηλεκτροδίου και έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση θειικού άλατος του μολύβδου (PbSO_4) στο αρνητικό ηλεκτρόδιο το οποίο προξενεί πρόωμη παρακμή της κυψέλης. Το συγκεκριμένο πρόβλημα οξύνεται στην περίπτωση που η εφαρμογή για την οποία προορίζεται η μπαταρία μολύβδου-οξέος απαιτεί τη λειτουργία της μπαταρίας σε συνθήκες μερικής φόρτισης (PSoC) για το μεγαλύτερο διάστημα ζωής της (όπως τα συστήματα που συναντώνται σε εφαρμογές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας).

- ❖ **Αντιμετώπιση**

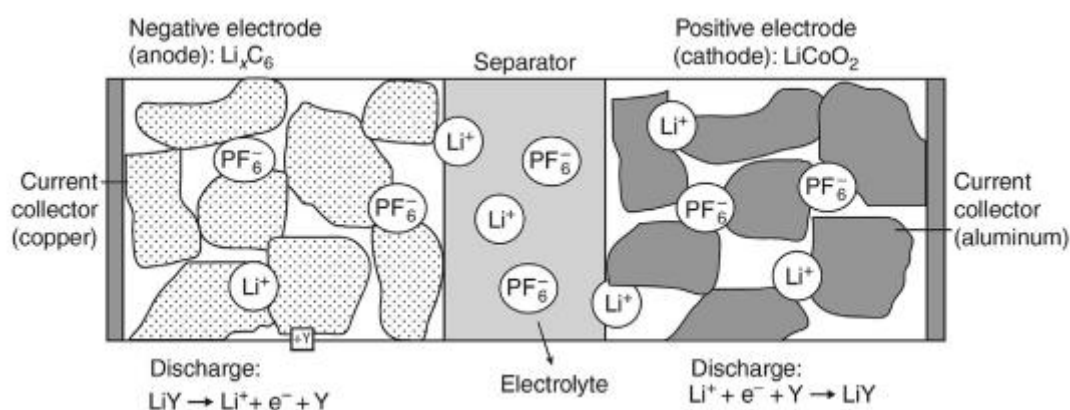
Η ορθή κατασκευή του πλέγματος της πλάκας καθώς και η προσθήκη της σωστής μορφής άνθρακα κατά την παρασκευή του ηλεκτροδίου, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της υπερμπαταρίας (Ultrabattery), μπορεί να καταπολεμήσει το πρόβλημα της ανάπτυξης θειικού άλατος σε μεγάλο βαθμό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μπαταρίες Ιόντων-Λιθίου

3.1 Δομικά μέρη και λειτουργία μπαταριών ιόντων-λιθίου

Όπως και οι υπόλοιπες κατηγορίες μπαταριών έτσι και οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου αποτελούνται από ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο την άνοδο και ένα θετικό ηλεκτρόδιο την κάθοδο. Μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων υπάρχει μία διαχωριστική μεμβράνη που ονομάζεται διαχωριστής ενώ η όλη συστοιχία βρίσκεται μέσα σε ηλεκτρολύτη ο οποίος μπορεί να είναι είτε υγρός είτε στερεός. Η άνοδος αποτελείται από άνθρακα σε μορφή γραφίτη (ενεργό υλικό της ανόδου) και περιβάλλει ένα ηλεκτρόδιο κατασκευασμένο από χαλκό [16]. Η κάθοδος αποτελείται από οξείδια λιθίου και κυρίως από οξείδιο του λιθίου του κοβαλτίου, οξείδιο του λιθίου του νικελίου, οξείδιο του λιθίου του μαγκανίου αλλά και φωσφορικό λίθιο του σιδήρου [16]. Τα ηλεκτρόδια στη συνέχεια εμβαπτίζονται μέσα σε υγρό ηλεκτρολύτη όταν διαθέτουμε κελιά ιόντων λιθίου και μέσα σε στερεό ηλεκτρολύτη όταν έχουμε κελιά λιθίου πολυμερούς. Σε γενικές γραμμές, ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από οργανικούς διαλύτες, από αγωγίμο αλάτι και διάφορα πρόσθετα. Τέλος, ανάμεσα στα ηλεκτρόδια βρίσκεται ο διαχωριστής ο οποίος συνήθως είναι μια πορώδης πολυμερής μεμβράνη.

Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, τα άτομα του λιθίου του ενεργού υλικού της καθόδου οξειδώνονται με αποτέλεσμα να διασπώνται σε ένα θετικό ιόν λιθίου και ένα ηλεκτρόνιο (η απομάκρυνση του λιθίου από το ενεργό υλικό της καθόδου ονομάζεται 'deintercalation'). Τα θετικά ιόντα του λιθίου μετακινούνται στον ηλεκτρολύτη και μετακινούνται από την κάθοδο στην άνοδο. Παράλληλα, κάθε ηλεκτρόνιο που παράγεται εισέρχεται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα στο θετικό πόλο της μπαταρίας. Τα ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος κατευθύνονται στον αρνητικό πόλο της μπαταρίας και φτάνουν στο ενεργό υλικό της ανόδου. Στην άνοδο το κάθε ένα ηλεκτρόνιο αντιδράει με ένα θετικό ιόν λιθίου (η ενσωμάτωση-‘φιλοξενία’ των θετικών ιόντων λιθίου στο ενεργό υλικό της ανόδου ονομάζεται 'intercalation') με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ηλεκτρικά ουδέτερο άτομο λιθίου. Κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης πραγματοποιείται η αντίθετη διαδικασία.



Εικόνα 3.1 Βασικός σχεδιασμός μπαταρίας ιόντων-λιθίου [17].

3.2 Υλικά κατασκευής δομικών μερών μπαταρίας ιόντων-λιθίου

3.2.1 Υλικά κατασκευής θετικού ηλεκτροδίου

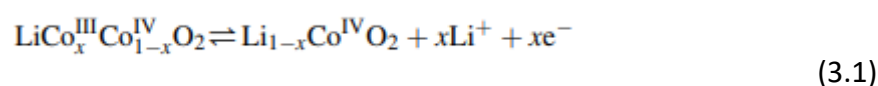
Η χημική σύσταση καθώς και η μορφολογία μαζί με την κρυσταλλική δομή των ηλεκτρικά ενεργών σωματιδίων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την σωστή και επιθυμητή απόδοση των υλικών του θετικού ηλεκτροδίου. Αρκετές πειραματικές δοκιμές πραγματοποιούνται έτσι ώστε να γίνει η σύνθεση του ενεργού υλικού των μπαταριών σαν σφαίρες με μικρή διάμετρο η οποία θα αποτελείται από μικρότερους πυκνά τοποθετημένους κρυστάλλους και θα αποσκοπεί στην αύξηση της χωρητικότητας του ενεργού υλικού, τη μείωση της ενεργής επιφάνειας στο σημείο διεπαφής μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη και τη μείωση των δυνάμεων που εμποδίζουν την ευκολότερη μεταβίβαση μέσα στη στερεή κατάσταση [17]. Στη συνέχεια θα γίνει η παρουσίαση των πιο συχνών υλικών κατασκευής των θετικών ηλεκτροδίων τα οποία προσδίδουν τις παραπάνω επιθυμητές ιδιότητες.

3.2.1.1 Οξείδιο του λιθίου του κοβαλτίου (Lithium Cobalt Oxide- LCO)

Το οξείδιο του λιθίου του κοβαλτίου πρωτοεμφανίστηκε το 1991 από την εταιρεία Sony και από τότε είναι το πιο διαδεδομένο υλικό κατασκευής του θετικού ηλεκτροδίου της μπαταρίας ιόντων-λιθίου. Εξαιτίας του μεγάλου χρονικού διαστήματος που βρίσκεται στην αγορά, η τεχνολογία του θεωρείται αρκετά ώριμη και ασφαλής για χρήση. Το LCO (LiCoO_2) είναι μία χημική ένωση που αποτελείται από πολλά επίπεδα και το δυναμικό του είναι 3.5 με 4.3 V. Διαθέτει μεγάλη διάρκεια ζωής (>500 κύκλους), μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα και σχετικά αξιόλογη βαρυμετρική χωρητικότητα (gravimetric capacity: 140 Ah/kg και θεωρητική τιμή 274 Ah/kg) [17].

Κατά τη διάρκεια της φόρτισης έχουμε μια αποδέσμευση, της τάξης $x=0.5 \text{ Li}^+$ ιόντων για κάθε ένα mol Li_xCoO_2 από το θετικό ηλεκτρόδιο τα οποία κατευθύνονται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο επομένως η κάθοδος προσφέρει ηλεκτρόνια λόγω της οξείδωσης που πραγματοποιείται (μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος) και η άνοδος δέχεται τα ηλεκτρόνια. Επίσης, η μισή ποσότητα του κοβαλτίου οξειδώνεται από Co(III) σε Co(IV) και η τάση της κυψέλης πέφτει από τα 4.2V στα 3V. Στη συνέχεια, δίνονται οι εξισώσεις που πραγματοποιούνται κατά την φόρτιση, όπου αρχικά έχουμε την αποδέσμευση ιόντων λιθίου από την κάθοδο (deintercalation) ενώ έπειτα έχουμε πρόσληψη ιόντων λιθίου από την άνοδο (intercalation). [17]

- Αποδέσμευση ιόντων (deintercalation):

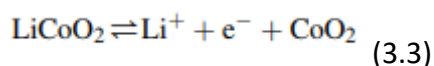


- Πρόσληψη ιόντων (intercalation):

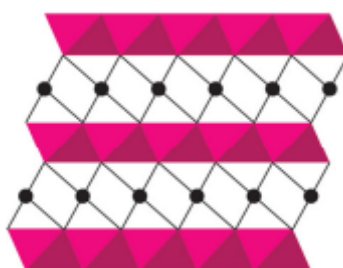


Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην περίπτωση της αποφόρτισης της μπαταρίας. Η υπέρμετρη αποφόρτιση οδηγεί στον υπερκορεσμό και την αποδόμηση του LCO ενώ παράλληλα υπάρχει αύξηση της θερμοκρασίας. Η υπέρμετρη φόρτιση έως την τιμή των 5.2

Ν πυροδοτεί την ανάπτυξη οξειδίου του κοβαλτίου (cobalt[IV] oxide) όπως φαίνεται παρακάτω [17]:



Το οξείδιο του κοβαλτίου (cobalt[IV] oxide) είναι αρκετά ασταθές ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως αυτές που αναπτύσσονται κατά την εκτεταμένη αποφόρτιση, αποσυντίθεται σε χαμηλότερα οξείδια του κοβαλτίου και με αυτόν τον τρόπο αποδεσμεύεται οξυγόνο φαινόμενο το οποίο οδηγεί στη θερμική ανάφλεξη της μπαταρίας [17]. Ένα επιπρόσθετο μειονέκτημα, αποτελεί η υψηλή τιμή αγοράς του κοβαλτίου και επομένως του LCO.



Εικόνα 3.2 Περιγραφή στρωμάτων LiCoO₂ [17].

3.2.1.2 Οξείδιο του λιθίου του νικελίου (Lithium Nickel Oxide- LNO)

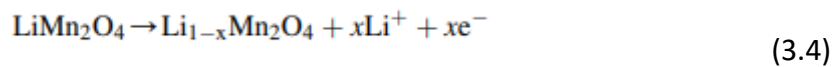
Το οξείδιο του λιθίου του νικελίου έχει την ίδια κρυσταλλική δομή και εξαιρετικά παρόμοια χωρητικότητα (θεωρητική τιμή 275 Ah/kg) με αυτή του LCO. Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθιστούν το LNO ένα αξιόλογο υλικό για την κατασκευή των θετικών ηλεκτροδίων είναι η σχετικά μεγάλη ενεργειακή του πυκνότητα και το χαμηλότερο κόστος αγοράς του νικελίου σε σύγκριση με το κοβάλτιο του LCO [18]. Βέβαια, αποφεύγεται η εξ' ολοκλήρου παρασκευή του ηλεκτροδίου από LNO, κάτι που οφείλεται σε λόγους ασφαλείας. Οι ανησυχίες για την ασφάλεια του υλικού πηγάζουν από την εξώθερμη οξείδωση του οργανικού ηλεκτρολύτη μαζί με την σταδιακή απολιθίωση (delithiation) που πραγματοποιείται. Χαρακτηριστικά, τα κατιόντα νικελίου (Ni^{2+}) τείνουν να αντικαθιστούν τα κατιόντα λιθίου (Li^+) κατά την απολιθίωση. Επίσης το LNO είναι θερμικά ασταθέστερο από το LCO καθώς το Ni^{3+} ανάγεται πιο εύκολα σε σύγκριση με το Co^{3+} [18].

Εξαιτίας των προβλημάτων που παρουσιάζει το LNO σαν κατασκευαστικό υλικό, έχουν αναπτυχθεί ορισμένες διατάξεις οι οποίες μετριάζουν τα παραπάνω προβλήματα. Η μερική αντικατάσταση του Ni (νικέλιο) με Co (κοβάλτιο) αποτελεί αποτελεσματική λύση στην κατιονική αταξία (cationic disorder) που παρατηρείται. Ακόμη, ο εμπλουτισμός με ποσότητες Mg (μαγγάνιο) και Al (αλουμίνιο) μπορεί να βελτιώσει τόσο την θερμική αστάθεια όσο και την ηλεκτροχημική επίδοση. Επομένως, η μπαταρία όπου η κάθοδός της αποτελείται από $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) εμφανίζει έντονο ενδιαφέρον από την αγορά με παράδειγμα τις

μπαταρίες που κατασκευάζει η Panasonic για την ηλεκτροαυτοκινητοβιομηχανική εταιρεία Tesla. Η NCA έχει μεγάλη χωρητικότητα (200 Ah kg^{-1}) και μεγάλη διάρκεια ζωής. Όμως μέσα από δοκιμές έγινε αντιληπτό ότι η χωρητικότητα μειώνεται απότομα στην περίπτωση που η μπαταρία αποκτήσει υψηλή θερμοκρασία (40 μέχρι 70°C) εξαιτίας της ανάπτυξης της Ενδιάμεσης Φάσης του Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Interface- SEI) και την εμφάνιση μικρορωγμών στα όρια των σωματιδίων του υλικού. [18]

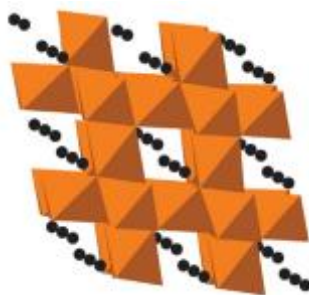
3.2.1.3 Οξείδιο του λιθίου του μαγγανίου (Lithium Manganese Oxide Spinel-LMO)

Το ρομβοειδές,σε σχήμα, οξείδιο του λιθίου του μαγγανίου (LiMn_2O_4 ή $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$) διαθέτει δυναμικό στα 4 V έναντι Li^+/Li^+ , βαρυμετρική ικανότητα μεταξύ 100-200 Ah/kg και η ενεργειακή του πυκνότητα είναι κατά 10 με 20% μικρότερη από αυτή του οξειδίου του λιθίου του κοβαλτίου. Η χημική αντίδραση κατά την φόρτιση είναι η εξής [17]:



Η 3D δομή που έχει το LMO επιτρέπει την ανάπτυξη υψηλότερης τάσης σε σύγκριση με την 2D δομή του οξειδίου του λιθίου του κοβαλτίου (LCO) και αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη ταχύτητα με την οποία εισάγονται τα ιόντα λιθίου στο υλικό. Η υψηλότερη ταχύτητα επιτυγχάνεται μέσω των διασυνδεδεμένων καναλιών της 3D δομής του LMO. Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό που διαθέτει το LMO σε σχέση με άλλα υλικά κατασκευής των θετικών ηλεκτροδίων είναι η ικανότητα που έχει να διατηρεί μία ποσότητα λιθίου κατά τη φόρτιση και έτσι να αποτρέπεται ο σχηματισμός διοξειδίου του μαγγανίου. [17]

Επιπρόσθετα, το χαμηλό κόστος του μαγγανίου, η ικανότητα υψηλότερου ρυθμού φόρτισης, η καλύτερη θερμική συμπεριφορά του καθώς και η φιλικότητά του προς το περιβάλλον, καθώς δεν είναι τοξικό σε αντίθεση με το κοβάλτιο και το νικέλιο, το καθιστούν ένα αξιόλογο υλικό στην παρασκευή της καθόδου. Παρόλο αυτά, παρουσιάζουν μικρή χωρητικότητα και ασταθή λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που οφείλεται σε αλλαγές στη δομή του κατά τη φόρτιση αλλά και τη διάλυση του μαγγανίου στον ηλεκτρολύτη και κατ' επέκταση την ανεπιθύμητη επέκτασή του στο αρνητικού ηλεκτροδίου (anode poisoning). [17]



Εικόνα 3.3 Περιγραφή LiMn_2O_4 [17].

3.2.1.4 Φωσφορικό λίθιο του σιδήρου (Lithium Iron Phosphate-LFP)

Πρόκειται για μία 3D φωσφορική- ολιβίνη (olivine) η οποία αποφέρει δυναμικό 3.3- 3.6 V και διαθέτει θεωρητική χωρητικότητα 168 Ah/kg όπου το 90% από αυτήν είναι διαθέσιμο. Επιπλέον, έχει μικρό κόστος, μεγάλη διάρκεια ζωής και χαρακτηρίζεται από πολύ καλή θερμική και χημική συμπεριφορά. Κατά τη φόρτιση το LFP μετατρέπεται σε φωσφορικό σίδηρο (FePO_4). Συγκεκριμένα, το LFP είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό και δεν αποσυντίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ παρουσιάζει σημαντική αντίσταση στην ανάφλεξη σε περιπτώσεις όπου υπάρχει εκτεταμένη φόρτιση και συνθήκες για τη δημιουργία βραχυκυκλώματος. Η άριστη θερμική του συμπεριφορά οφείλεται στην αυξημένη ασφάλεια που έχει το υλικό καθώς ακόμη και στο ενδεχόμενο λανθασμένου χειρισμού το φωσφορικό υλικό δεν θα καεί ούτε θα απελευθερώσει οξυγόνο. [17]

Βέβαια, το LFP συνοδεύεται και από μερικά σημαντικά μειονεκτήματα. Η ενεργειακή του πυκνότητα είναι κατά 14% μικρότερη από το οξειδίο του λιθίου του κοβαλτίου (LCO) και χαμηλή ηλεκτρική και ιοντική αγωγιμότητα. Ο όγκος της 3D δομής που έχει η ολιβίνη (olivine) είναι επιρρεπής σε αλλαγές κατά την απομάκρυνση και την πρόσληψη ιόντων λιθίου (intercalation/deintercalation) με αποτέλεσμα τα φωσφορικά ανιόντα καθιστούν την ολιβίνη (olivine) ένα φτωχό ηλεκτρικό αγωγίμο υλικό. Επίσης, το δυναμικό που διαθέτει έναντι $\text{Li}^+/\text{Li}^+(3.3-3.6 \text{ V})$ είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά. [17]



Εικόνα 3.4 Περιγραφή LiFePO_4 όπου το PO_4 είναι τετραεδρικό και το FeO_6 οκταεδρικό [17].

Στην **εικόνα 3.5** που ακολουθεί παρουσιάζονται, συγκντρωτικά, ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά των παραπάνω υλικών. Δίνονται η θεωρητική μαζί με την πρακτική χωρητικότητα, το δυναμικό, ο βαθμός του κόστους, η ασφάλεια του υλικού και οι κύκλοι ζωής.

Comparison on characteristics of different lithium-ion batteries.

Anode material	Theoretical capacity (mAh/g)	Practical capacity (mAh/g)	Open circuit voltage (V)	Cost	Safety performance	Cycle index (100% DOD)
LiCoO ₂	274	140–160	3.7	H	Fair	300–500
LiNiO ₂	274	190–210	2.5–4.2	M	Poor	>300
LiMn ₂ O ₄	148	90–120	3–4	L	Good	100–200
LiFePO ₄	170	110–165	3.4	L	Excellent	>2000

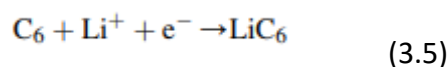
Εικόνα 3.5 Τεχνικά χαρακτηριστικά υλικών θετικού ηλεκτροδίου [19].

3.2.2 Υλικά κατασκευής αρνητικού ηλεκτροδίου

Κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης το αρνητικό ηλεκτρόδιο παίζει το ρόλο της ανόδου με αποτέλεσμα να υποβάλλετε σε αναγωγή (πρόσληψη ηλεκτρονίων). Εξαιτίας της παρουσίας του λιθίου στο θετικό ηλεκτρόδιο, η μέση τιμή του δυναμικού κατά τη φόρτιση και την αποφόρτιση πρέπει να είναι αρκετά μεγαλύτερη από το δυναμικό στην κάθοδο προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία δενδριτών λιθίου κατά την παρατεταμένη λειτουργία του κύκλου της μπαταρίας [17]. Οι δενδρίτες λιθίου είναι ιδιαίτερα επικίνδυνοι για τη λειτουργία των μπαταριών ιόντων-λιθίου καθώς μπορούν να προκαλέσουν βραχυκυκλώματα και να αποσταθεροποιήσουν θερμικά την μπαταρία οδηγώντας σε πιθανή έκρηξή της. Στη συνέχεια ακολουθεί η παρουσίαση των πιο διαδεδομένων υλικών για την κατασκευή του αρνητικού ηλεκτροδίου καθώς και των χαρακτηριστικών του.

3.2.2.1 Φυσικός γραφίτης (Natural Graphite)

Η δομή του φυσικού γραφίτη αποτελείται από πολλά εξαγωνικά στρώματα όπου το κάθε στρώμα έχει τη μορφή πλέγματος και δομείται από άτομα άνθρακα (carbon atoms) [17]. Ο γραφίτης είναι ένα αξιόλογο υλικό για την κατασκευή της ανόδου εξαιτίας του χαμηλού κόστους και της ικανότητας να πετυχαίνει πρακτικές τιμές χωρητικότητας πολύ κοντά στην θεωρητική τιμή. Παρόλο αυτά, ο γραφίτης δεν συνδυάζεται καλά με όλους τους ηλεκτρολύτες με χαρακτηριστικό παράδειγμα το ανθρακικό προπυλένιο (propylene carbonate- PC) το οποίο αποτελεί μία από τις πιο δημοφιλής επιλογές ηλεκτρολύτη αφού επιτρέπει χαμηλές τιμές τήξης και εύκολη μεταφορά του λιθίου. Το PC προσλαμβάνεται και 'φιλοξενείται' μαζί με τα κατιόντα λιθίου (cointercalation) μεταξύ των στρωμάτων του γραφίτη οδηγώντας στην απολέπιση του γραφίτη και κατ' επέκταση στην απώλεια χωρητικότητας. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, τα κατιόντα λιθίου εισέρχονται μεταξύ των στρωμάτων του γραφίτη έως ότου η σύνθεση του LiC₆ αποκτήσει μια θεωρητική τιμή χωρητικότητας κοντά στα 372 Ah/kg. Ακολουθεί η χημική εξίσωση κατά τη φόρτιση [17],[18] :



Η αντίδραση αποφέρει 0.9 κατιόντα λιθίου (Li^+) για κάθε έξι άτομα άνθρακα και μία πρακτική χωρητικότητα του γραφίτη της τάξης των 335 Ah/kg. Τέλος, επειδή κατά την φόρτιση τα κατιόντα λιθίου πρέπει να φιλοξενηθούν από τον γραφίτη (intercalation), η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων στη δομή του γραφίτη αυξάνεται κατά 10 %. [17],[18]

3.2.2.2 Τεχνητός γραφίτης (Artificial Graphite)

Ο τεχνητός γραφίτης (non graphitic carbon) παράγεται από τη θερμική επεξεργασία είτε του οπτάνθρακα του πετρελαίου είτε της πίσσας είτε του πετρελαίου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλλαγή στην χωρητικότητά του κάτω από διαφορετικές τιμές της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, στους 500°C η χωρητικότητά του είναι κοντά στα 1000 Ah/kg όμως καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η χωρητικότητα πέφτει φτάνοντας σε ένα όριο στα 150 Ah/kg στους 1800°C. Εφόσον η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 2000°C η χωρητικότητα αυξάνεται και πάλι με την τιμή της να βρίσκεται μεταξύ 200-300 Ah/kg. Στην κατηγορία του τεχνητού γραφίτη (non graphitic carbon) βρίσκεται και ο μαλακός γραφίτης. [17]

Ο μαλακός άνθρακας (graphitizable carbon) αποτελείται από στρώματα γραφενίου (graphene) τα οποία τοποθετούνται το ένα πάνω από το άλλο. Η άνοδος από μαλακό γραφίτη δουλεύει με δυναμικό μεταξύ 50-200 mV έναντι Li^+/Li^+ και η χωρητικότητά του είναι 350 Ah/kg. Τα πλεονεκτήματα που διαθέτει είναι η καλή λιανική τιμή, η σταθερότητα και η ασφάλειά του σαν υλικό. Βέβαια, υστερεί όσο αναφορά την ενέργεια που προσφέρει ενώ παρατηρείται και μεγάλη πτώση του δυναμικού του, μέχρι μια τιμή κοντά στα 0.8V έναντι Li^+/Li^+ , όταν έχουμε φόρτιση εξαιρετικά μαλακού άνθρακα. [17]

3.2.2.3 Άμορφος άνθρακας (Artificial amorphous carbons- hard carbons)

Ο άμορφος άνθρακας παράγεται στους 1000°C από την ανθρακοποίηση θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών όπως ρητίνες φαινόλης φορμαλδεύδης (phenol formaldehyde resins) και φουρφουρυλική αλκοόλης (furfuryl alcohol), από κυτταρίνη, από κάρβουνο, από πίσσα πετρελαίου και σακχαρίτες. Η δομή του χαρακτηρίζεται από έντονη αταξία και δεν μπορεί να γραφίτοποιηθεί (graphitized). Διαθέτει δυναμικό μεταξύ 100-700 mV έναντι Li^+/Li^+ και χωρητικότητα κοντά στα 200 Ah/kg κάτω από συνθήκες καλής ενέργειας και ασφάλειας. Επιπρόσθετα, το δυναμικό και ο βαθμός φόρτισης είναι καλύτεροι σε σχέση με αυτό του γραφίτη, με τον καλό βαθμό φόρτισης να επιτυγχάνεται λόγω της αδυναμίας του λιθίου να επιμεταλλώνεται εύκολα στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Τέλος, ο άμορφος άνθρακας δεν έχει ιδιαίτερα χαμηλή τιμή αγοράς ενώ παρουσιάζει και αρκετή αστάθεια σαν υλικό. [17]

3.2.2.4 Οξείδιο του λιθίου του τιτανίου (Lithium Titanate- LTO)

Το οξείδιο του λιθίου του τιτανίου εμφανίζει αρκετές εφαρμογές στην κατασκευή του αρνητικού ηλεκτροδίου καθώς έχει εξαιρετικά σταθερή θερμική συμπεριφορά, αξιόλογη ογκομετρική χωρητικότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής. Το LTO, όμως, υστερεί οικονομικά (το τιτάνιο είναι ένα ακριβό υλικό), διαθέτει χαμηλή τάση κυψέλης και η χωρητικότητά του είναι σχετικά χαμηλή 170 Ah/kg (θεωρητική χωρητικότητα 175 Ah/kg). Επιπρόσθετα, είναι ένα υλικό που ασκεί μηδενική καταπόνηση (zero strain material) και κατ'επέκταση επιτρέπει τη

φιλοξενία των κατιόντων λιθίου (Li^+) (intercalation) χωρίς την ύπαρξη μεταβολών στον όγκο του. Εξαιτίας της ηλεκτροχημικής σταθερότητας του ηλεκτρολύτη δεν αναπτύσσεται στρώμα ενδιάμεσης φάσης στερεού ηλεκτρολύτη (SEI), το οποίο μπορεί να επιβραδύνει την πρόσληψη του Li^+ και να προκαλέσει απώλειες λιθίου στην άνοδο από γραφίτη, στο αρνητικό ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα η τιμή του δυναμικού (1.562 V έναντι Li^+/Li) να παραμένει αμετάβλητη για τιμές χωρητικότητας από 0 έως 170 Ah/kg. [17],[18]

Στον **πίνακα 3.1** παρουσιάζονται οι συγκεντρωτικά τα σημαντικότερα τεχνικά χαρακτηριστικά των υλικών του αρνητικού ηλεκτροδίου.

	Practical Capacity (Ah/kg)	Intercalation Potential (V)	Price	Safety Performance
Φυσικός Γραφίτης (Natural Graphite)	335 Ah/kg	<0.2V	L	Fair
Τεχνητός Γραφίτης (Artificial Graphite)	350 Ah/kg	50-200mV	L	High
Άμορφος Άνθρακας (Hard Carbons)	200 Ah/kg	100-700mV	H	Fair
LTO	170 Ah/kg	1.56V	H	Fair

Πίνακας 3.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά υλικών αρνητικού ηλεκτροδίου.

3.2.3 Υλικά κατασκευής του ηλεκτρολύτη

Ο ηλεκτρολύτης είναι το μέσο το οποίο διασφαλίζει την ιοντική αγωγιμότητα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Ιδανικά ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να δρα σαν ηλεκτρικός μονωτής, να διαθέτει ένα μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο ώστε αποφεύγεται ο υποβιβασμός του όταν το δυναμικό και των δύο ηλεκτροδίων βρίσκεται στις κανονικές τιμές λειτουργίας, να παραμένει αδρανής με τα άλλα μέρη της μπαταρίας όπως το διαχωριστή και τα υλικά επένδυσης της κυψέλης, να επιδεικνύει θερμική σταθερότητα, να έχει χαμηλά επίπεδα τοξικότητας προκειμένου να είναι περιβαλλοντικά φιλικός και να αποτελείται από βιώσιμες χημικές ενώσεις. Οι ηλεκτρολύτες μπορεί να είναι είτε υγροί με διαλυμένα ιόντα είτε κεραμικοί και στερεοί.

3.2.3.1 Υγρός ηλεκτρολύτης (Liquid Electrolyte)

- **Διαλύτης (Solvent)**

Οι υγροί ηλεκτρολύτες αποτελούνται από ένα αλάτι λιθίου μέσα σε ένα οργανικό διαλύτη. Όπως έχουμε αναφέρει, κατά τη φόρτιση τα κατιόντα λιθίου μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη από το θετικό ηλεκτρόδιο προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο λειτουργώντας ως μέσο για την μετάδοση του ρεύματος. Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο οι οργανικοί διαλύτες αποσυντίθενται και έχουμε την ανάπτυξη της ενδιάμεσης φάσης στερεού ηλεκτρολύτη (SEI). Η ανάπτυξη της ενδιάμεσης φάσης ευνοεί την μετάδοση των ιόντων λιθίου ενώ παράλληλα λειτουργεί και σαν ηλεκτρικός μονωτής προλαμβάνοντας περαιτέρω αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη. Γενικά, υψηλές θερμοκρασίες και υψηλή τάση στους ακροδέκτες της μπαταρίας επιταχύνουν τη διαδικασία αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη. Οι περισσότεροι διαλύτες αποτελούνται

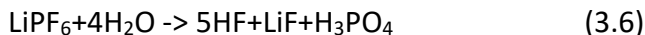
από ένα μείγμα μεταξύ κυκλικών και επιμηκών ανθρακικών αλάτων (carbonates). Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πιο συχνοί διαλύτες. [17]

1. Το **EC** αποτελεί ένα στρώμα από διττανθρακικό αιθυλένιο του λιθίου (lithium ethylene dicarbonate) το οποίο απλώνεται καταμήκος της επιφάνειας του γραφίτη και στοχεύει στο φραγμό της αναπτυσσόμενης αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη και της αυτοεκφόρτισης (self-discharge). Κάτω από συνθήκες αποσύνθεσης το EC λιώνει στους 36°C και βράζει στους 248°C. Επίσης το δυναμικό κατά την αναγωγή είναι 0.9 V έναντι Li^+/Li^0 όταν έχουμε υαλώδες άνθρακα (glassy carbon) και 0.8 V για γραφίτη ενώ οξειδώνεται για τιμές του δυναμικού μεγαλύτερες από 6.2 V έναντι Li^+/Li^0 . [17]
2. Το **PC** διαθέτει σημείο πήξης στους -49°C και σημείο τήξης στους 242°C ενώ το δυναμικό, προκειμένου να επιτευχθεί οξειδωση, πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 6.6V έναντι Li^+/Li^0 . Ακόμη, το PC εντατικοποιεί το φαινόμενο της αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη και της απολέπισης του γραφίτη από το ηλεκτρόδιο ενώ δεν σχηματίζει στρώμα ενδιάμεσης φάσης. Παρόλο αυτά το PC βρίσκει εφαρμογές σαν ηλεκτρολύτης κατά κύριο λόγο σε άμορφους άνθρακες όπως ο οπτάνθρακας του πετρελαίου (petroleum coke). Προϊόντα αποσύνθεσης στο αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι το Li_2CO_3 , το προπένιο, γραμμικά δικαρβονικά και πολυμερικά τμήματα ενώ μέσω την οξειδωσης του θετικού ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της θερμικής αποσύνθεσης σχηματίζονται διοξείδιο του άνθρακα, αλκένια, γραμμικά καρβονικά και καρβονικούς πολυαιθέρας. [17]

- **Αγώγιμα άλατα (Conducting Salt)**

Τα αγώγιμα άλατα όπως LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 περιέχουν ένα μη συγχρονισμένο ανιόν. Τα μεγάλα ανιόντα ενισχύουν την αγωγιμότητα στους οργανικούς διαλύτες διότι η μεγάλη απόσταση μεταξύ των σημείων φόρτισης των ανιόντων και των κατιόντων λιθίου στο αλάτι αποδυναμώνει σημαντικά τις δυνάμεις Coulomb. Επιπρόσθετα, τα μεγάλα ανιόντα παρουσιάζουν πολύ χαμηλή κινητικότητα με αποτέλεσμα να πέφτει σημαντικά η αγωγιμότητα. Παρακάτω αναφέρονται τα πιο διαδεδομένα αγώγιμα άλατα. [17]

- ❖ Το **εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF_6)** χρησιμοποιείται στις περισσότερες μπαταρίες ιόντων-λιθίου. Η ουσία μαζί με υπολείμματα νερού δίνει υδροφθορικό οξύ :



Νέες χημικές ενώσεις ηλεκτρολυτών αποτελούνται από LiPF_6 σε EC, DEC (ανθρακικός διαιθυλεστέρας) και DMC (ανθρακικός διμεθυλεστέρας).

- ❖ Το **LiTFSI** είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στην οξειδωση, διαθέτει καλή αγωγιμότητα και είναι φιλικό προς το περιβάλλον εφόσον δεν είναι τοξικό. Όμως ο συλλέκτης αλουμινίου του θετικού ηλεκτροδίου διαβρώνεται εύκολα με αποτέλεσμα να απαιτείται ένα πρόσθετο αλάτι το οποίο θα δρα ενάντια της σχηματιζόμενης διάβρωσης.

- ❖ Το **δις (οξάλατο) βορικό λίθιο (LiBOB)** θεωρείται ένα υποσχόμενο αγωγίμο αλάτι το οποίο προσφέρει μεγάλη σταθερότητα αλλά χαμηλότερη απόδοση ρεύματος. Επίσης, χρησιμοποιείται μαζί με το **LiPF₆**.
- ❖ Το **LiBF₄** βρίσκει αρκετές εφαρμογές εξαιτίας της καλής διαλυτότητάς του, προκαλεί όμως προβλήματα διάβρωσης στην άνοδο και ευνοεί, σε συνδυασμό με την υγρασία, την ανάπτυξη υδροφθορίου (hydrogen fluoride-HF). Σε υψηλές θερμοκρασίες απελευθερώνεται οξύ BF₃ το οποίο επιφέρει καταστροφικά αποτελέσματα.
- ❖ Τα **Πολυφθοριούχα συμπλέγματα βορανίου (Li₂B₁₂F₁₂)** προτάθηκαν από την Αμερικανική Εταιρεία Air Products and Chemicals Inc. ως ένα αγωγίμο αλάτι με υψηλή υδρολυτική σταθερότητα ακόμη και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400°C, με ελαφρώς μικρότερη αγωγιμότητα από αυτήν του **εξαφθοροφωσφορικού λιθίου (LiPF₆)**.
- ❖ Από τα γνωστά αλάτια, το **εξάφθορο αρσενικό λίθιο (LiAsF₆)** προσφέρει την καλύτερη σταθερότητα και αγωγιμότητα με το μειονέκτημα ότι είναι ιδιαίτερα υδρολυτικό.

- **Ιοντικά υγρά (Ionic Liquids)**

Τα ιοντικά υγρά είναι αλάτια τα οποία λιώνουν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100°C. Τα πιο αξιόλογα ιοντικά υγρά παρασκευάζονται με βάση την 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδα-ζολίου-κατιόν (1-ethyl-3-methylimidazolium cation) και τα ανιόντα σουλφανιλουμιδίου (sulfonylimide anions). Βέβαια, τα ιοντικά άλατα έχουν μεγάλο ιξώδες. Στην περίπτωση που προστεθεί αλάτι με βάση το λίθιο, έχουμε μεγάλη αύξηση του ιξώδους ενώ η αγωγιμότητα πέφτει σε μεγάλο βαθμό καθώς σχηματίζονται νέοι κρύσταλλοι με αλάτι. [17]

- **Πρόσθετα (Additives)**

Οι πρόσθετες ουσίες έχουν κομβικό ρόλο στην παρασκευή του ηλεκτρολύτη και χωρίζονται ανάλογα με τις ακόλουθες ενέργειες: 1) Βελτίωση της Ενδιάμεσης φάσης του στερεού ηλεκτρολύτη (SEI), 2) Προστασία του θετικού ηλεκτροδίου, 3) Ισορροπία του αγωγίμου άλατος του εξαφθοροφωσφορικού λιθίου (LiPF₆), 4) Υποβοήθηση της εναπόθεσης λιθίου. [17]

3.2.3.2 Στερεός ηλεκτρολύτης (Solid Electrolyte)

- **Ανόργανος στερεός ηλεκτρολύτης (Inorganic Solid Electrolyte)**

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες αποτελούνται από μία μάζα η οποία δομείται είτε από μικρούς κρυστάλλους είτε από γυαλί. Μέσα από τη μάζα πρέπει να μετακινούνται μόνο κατιόντα λιθίου (Li⁺) ενώ η κίνησή τους επιτρέπεται μέσω κενών στη μάζα του ηλεκτρολύτη. Τα κυριότερα προβλήματα που εμφανίζουν οι στερεοί ηλεκτρολύτες έχουν να κάνουν με την χαμηλή αγωγιμότητά και την επιφάνεια επαφής που, αναπόφευκτα, πραγματοποιείται μεταξύ ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίου. Διάφοροι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι οι εξής [17]:

- ❖ Οι **στερεοί κρυσταλλικοί ηλεκτρολύτες** παρουσιάζουν πολύ μικρό ρυθμό αυτοεκφόρτισης καθώς μόνο τα κατιόντα λιθίου μετακινούνται στον ηλεκτρολύτη. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή των καρδιακών βηματοδοτών.
- ❖ Το **λανθάνιο ζirkονικό λίθιο ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ή **LLZO**)** διαθέτει υψηλή αγωγιμότητα γεγονός που οφείλεται στην αποπροσανατολισμένη θέση που παίρνουν τα κατιόντα λιθίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του κυβικού λυχνίτη .
- ❖ Το **άμορφο λίθιο φωσφορούχο οξυνιτρίδιο (LiPON)** αποτελεί έναν υαλώδη ηλεκτρολύτη και ηλεκτρικό μονωτή ο οποίος έχει καλή αγωγιμότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα.
- ❖ Οι **σουλφιδικοί ύαλοι ($\text{Li}_2\text{-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$)** εκμεταλλεύονται την υψηλή αγωγιμότητα που διαθέτει το θειούχο (sulfide), έχουν όμως το μειονέκτημα της δημιουργίας στρωμάτων κακής αγωγιμότητας στο θετικό ηλεκτρόδιο.
 - **Πολυμερές ηλεκτρολύτες (Polymer Electrolytes)**
Οι πολυμερές ηλεκτρολύτες δομούνται κατά κύριο λόγο από οξείδιο του πολυαιθυλενίου (PEO) δίχως διαλύτη και ένα αλάτι με υψηλή αγωγιμότητα (όπως $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_4)_2$ ή LiTFSI) με μεγάλο ηλεκτροχημικό 'παράθυρο' το οποίο σχηματίζει μία ευτηκτική σύσταση με το PEO. Η ιοντική αγωγιμότητα των πολυμερών ηλεκτρολυτών εξαρτάται από το βαθμό της αμορφίας και τη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία μετάβασης του υαλού, η οποία ελέγχει την μετακίνηση των ιόντων. [17]

3.2.4 Κατασκευή του διαχωριστή (Separator)

Ο κύριος σκοπός του διαχωριστή στις μπαταρίες υγρού ηλεκτρολύτη είναι η αποφυγή της ηλεκτρικής επαφής των δύο ηλεκτροδίων προσφέροντας μόνωση ακόμα και κάτω από αντίξοες συνθήκες καθώς και η εξασφάλιση της ελεύθερης μεταφοράς των ιόντων. Η αντίσταση του διαχωριστή στην μεταφορά των ιόντων εξαρτάται από το πάχος, την πορώτητα και τον στροβιλισμό (tortuosity). Το υλικό κατασκευής του διαχωριστή πρέπει να έχει πάχος μεταξύ 10-25 μm ενώ η πορώτητα πρέπει να είναι μικρότερη του 1 μm έτσι ώστε να συγκρατείται αρκετός υγρός ηλεκτρολύτης και να αποφεύγεται η διείσδυση σωματιδίων από τα ηλεκτρόδια. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην διαπερατότητα που έχει ο διαχωριστής καταμήκος της επιφάνειάς του εφόσον αυτή η παράμετρος εξασφαλίζει την ομοιογενή διανομή της τάσης στη μπαταρία και εμποδίζει την ανάπτυξη δενδριτών στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Ακόμα, ο διαχωριστής θα πρέπει να είναι επίπεδος, να δέχεται εύκολα νερό και η διαστασιολόγησή του να παραμένει σταθερή. Τέλος, η θερμική συρρίκνωση στην οποία υποβάλλεται θα πρέπει να είναι μικρότερη από 5% μετά από 60 λεπτά στους 90°C. Στην περίπτωση που η συρρίκνωση και η ευαισθητοποίηση (softening) του διαχωριστή γίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία μπορεί να προκληθεί βραχυκύκλωμα στην μπαταρία και να υπάρξει βίαιη θερμική αντίδραση. [17]

3.3 Τεχνικά χαρακτηριστικά μπαταριών ιόντων-λιθίου

3.3.1 Απόδοση (Efficiency)

Η ηλεκτρική απόδοση των μπαταριών ιόντων-λιθίου ορίζεται ως το αποτέλεσμα της απόδοσης τάσης (voltage efficiency) επί την απόδοση ρεύματος (coulombic/current efficiency).

$$\eta_{el} = \eta_U \cdot \eta_C. \quad (3.7)$$

Η απόδοση τάσης (voltage efficiency) καθορίζει την ηλεκτρική απόδοση η οποία αυξάνεται για ολοένα και μεγαλύτερες θερμοκρασίες εντός της μπαταρίας. Χαρακτηριστικά, στους 0°C η ηλεκτρική απόδοση βρίσκεται στο 90% ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 40°C η απόδοση φτάνει το 98%. Για χαμηλές τιμές της αντίστασης μόνωσης (insulation resistance) και για απουσίες δευτερευόντων αντιδράσεων οι απόδοση του ρεύματος (coulombic efficiency) μπορεί να φτάσει κοντά στο 100%. Η ηλεκτρική απόδοση πέφτει για αυξανόμενες τιμές ρεύματος αποφόρτισης (discharge current). [17]

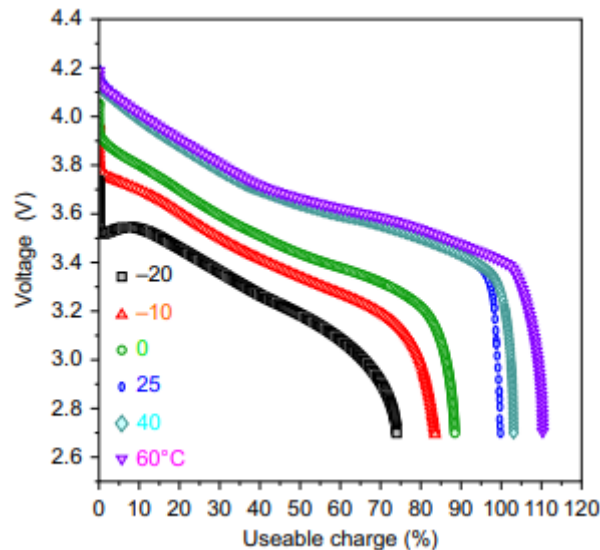
Η απόδοση, γενικότερα, εξαρτάται από το βαθμό αποφόρτισης (Depth of Discharge-DoD), την τάση, το χρόνο φόρτισης και το χρόνο αποφόρτισης καθώς και από άλλες παραμέτρους. Επίσης, η αποθηκευμένη ενέργεια στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου είναι εκμεταλλεύσιμη σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες μπαταριών. Οι κυψέλες λιθίου είναι ικανές να αποδόσουν μέχρι και το 100% της χωρητικότητάς τους και μπορούν να αποφέρουν την πλήρη ενέργειά τους για αποφόρτιση έως και 80% (DoD 80%) σε σύγκριση με μία μπαταρία μολύβδου-οξέος η οποία αποφορτίζεται έως 50%. [17]

3.3.2 Χωρητικότητα σε σχέση με τη θερμοκρασία και το βαθμό αποφόρτισης στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου

Η θεωρητική τιμή της ειδικής χωρητικότητας (specific capacity) των μπαταριών ιόντων-λιθίου είναι 29.8 Ah/m καθώς ένα mol ηλεκτρονίων απελευθερώνεται για ένα mol λιθίου. Ακόμη, η μικρή μάζα του λιθίου σε συνδυασμό με την υψηλή τάση οδηγούν στην ανάπτυξη εξαιρετικών ειδικών ενεργειών (specific energies) [17]. Η φθορά των μπαταριών ιόντων-λιθίου ξεκινάει από την παραγωγή της μονάδας της και συνεχίζει να εκδηλώνεται ακόμη και όταν η μπαταρία δεν βρίσκεται σε λειτουργία. Γενικότερα, οι υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν πολύ τη φθορά ενώ απώλεια χωρητικότητας πραγματοποιείται όταν η μπαταρία υπερφορτίζεται (κατά την υπερφόρτιση αναπτύσσονται μεγάλες θερμοκρασίες).

Οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου απαιτείται να στεγάζονται κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά όχι σε θερμοκρασίες ψύξης (πχ. -40°C) ενώ δεν πρέπει να τοποθετούνται για χρήση πλήρως φορτισμένες. Παραδειγματικά, μία πλήρως φορτισμένη μπαταρία ιόντων-λιθίου χάνει το 6%, 20%, 35% και 40% της χωρητικότητάς της σε ένα χρόνο σε θερμοκρασίες των 0°C, 25 °C, 40 °C και 60 °C αντίστοιχα. Αντίθετα, όταν η μπαταρία είναι φορτισμένη έως το 50% της συνολικής της ικανότητας τότε η χωρητικότητα πέφτει κατά 2%, 4%, 15% και 25% σε ένα χρόνο σε θερμοκρασίες των 0 °C, 25 °C, 40 °C και 60 °C αντίστοιχα [17].

Εκτός από τη θερμοκρασία, η χωρητικότητα των μπαταριών επηρεάζεται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη, τη μεταφορά μάζας και το βαθμό αποφόρτισης (discharge rate). Τα χαρακτηριστικά της αποφόρτισης τείνουν προς χαμηλό δυναμικό στις κυψέλες της μπαταρίας για χαμηλές τιμές της ταχύτητας φόρτισης (C-rate).



Εικόνα 3.6 Διάγραμμα αποφόρτισης μπαταρίας ιόντων λιθίου τύπου Kokam 17-Ah/3.7-V για 0.5C (2 ώρες) για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας [17].

3.3.3 Αναλογία ισχύος-ενέργειας

Η κυψέλη μίας τυπικής μπαταρίας ιόντων-λιθίου διαθέτει δυναμικό της τάξης των 3.6 V και είναι σε θέση να αντικαταστήσει τρεις κυψέλες μίας υβριδική μπαταρίας τεχνολογίας νικελίου- μετάλλου (nickel-metal hybride). Επίσης, είναι αξιοσημείωτο ότι η ειδική ενέργεια της μπαταρίας ιόντων-λιθίου είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερη από αυτήν της μπαταρίας μολύβδου-οξέος, χαρακτηριστικό που καθιστά τη μπαταρία λιθίου ιδανική για εφαρμογές όπου απαιτείται μικρό μέγεθος και βάρος (κινητά, ηλεκτρονικές συσκευές). Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου προσφέρουν ,για τις περισσότερες φορητές συσκευές, ειδική ενέργεια έως και 230 Wh/kg και ειδική ισχύ έως 1500 W/kg για περίπου 20 δευτερόλεπτα. [17]

3.4 Κύριοι τύποι μπαταριών και κυψελών ιόντων-λιθίου

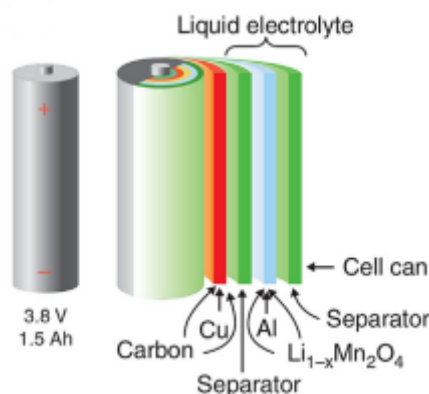
Οι βασικοί και κύριοι τρόποι σχεδίασης που συναντάμε της κυψέλες μπαταριών ιόντων-λιθίου χωρίζονται σε τρεις κατηγορήσιμες μικρές **κυλινδρικές κυψέλες (cylindrical)**, στις μεγάλες **πρισματικές κυψέλες (prismatic)** και στις **πολυμερείς κυψέλες (polymer-pouch cells)**. Όλες οι τεχνολογίες κυψελών είναι πλήρως ασφαλισμένες (sealed) και προσφέρουν υψηλή ενέργεια.

Αδιαμφισβήτητα, ο **κυλινδρικός σχεδιασμός των κυψελών (cylindrical)** αποτελεί την τεχνολογία μπαταρίας ιόντων λιθίου με την μεγαλύτερη παραγωγή και εφαρμογή

παγκοσμίως. Χαρακτηριστικά, οι κυψέλες τύπου 18650 (18 mm διάμετρος και 65mm μήκος) αποτελούν τον τύπο κυψέλης με τη μεγαλύτερη παραγωγή (660 εκατομμύρια κυψέλες το 2013) ενώ οι μικρές κυλινδρικές κυψέλες, γενικότερα, χρησιμοποιούνται στις περισσότερες μικρές και μεσαίου μεγέθους ηλεκτρικές συσκευές [20]. Πέρα, όμως, από τις συσκευές κανονικού μεγέθους, εταιρείες όπως η γαλλική Saft Group S.A έχει κατασκευάσει μεγαλύτερες κυλινδρικές μπαταρίες οι οποίες χρησιμοποιούνται σε εμπορικά και στρατιωτικά αεροπλάνα. Εξαιτίας του μεταλλικού περιβλήματος, το οποίο κατασκευάζεται είτε από σίδηρο είτε από σίδηρο επικαλυμμένο με νικέλιο είτε από αλουμίνιο, η κυψέλη μπορεί να διατηρεί την ηλεκτροχημική της σταθερότητα ακόμη και σε περιπτώσεις όπου δέχεται μεγάλη ενέργεια. Επιπρόσθετα, το περίβλημα ασκεί πίεση στα αναδιπλωμένα κατασκευαστικά μέρη της κυψέλης προκειμένου να συνεχιστεί η ορθή λειτουργία της. [20]

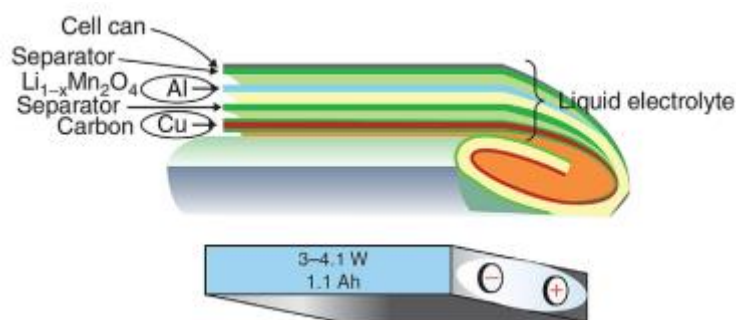
Το κύριο πρόβλημα που διαθέτει ο κυλινδρικός σχεδιασμός παρατηρείται στον τρόπο εφαρμογής του καπακιού ασφαλείας (lid). Το κυλινδρικό καπάκι (lid) εφαρμόζεται στο κυλινδρικό σώμα της κυψέλης μέσω μίας διαδικασίας κατά την οποία παραμορφώνεται είτε το καπάκι είτε ο κύλινδρος είτε και τα δύο (crimping). [20]

Μέσα της έρευνας, έχει διαπιστωθεί ότι κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης (crimping), μικροσκοπής κομμάτια νικελίου αποσχίζονται από την επικάλυψη της κυψέλης με αποτέλεσμα να δημιουργούνται βραχυκυκλώματα και αναφλέξεις των κυψελών. [20]



Εικόνα 3.7 Κυλινδρική κυψέλη [17].

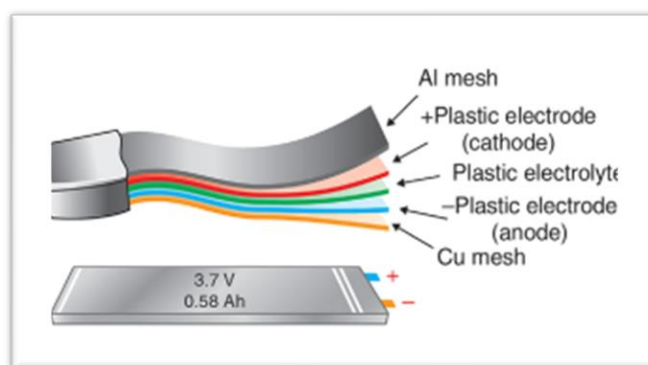
Οι **πρισματικές κυψέλες (prismatic)** αποτελούνται από ένα ορθογωνικό κουτί το οποίο κατασκευάζεται είτε από σκληρό σίδηρο είτε από πλαστικό είτε από αλουμίνιο. Βασικό πλεονέκτημα των πρισματικών κυψελών είναι ότι απαιτείται μικρός αριθμός συνδέσεων μεταξύ επίσης κάθε κυψέλης με αποτέλεσμα να αυξάνεται σε κάποιο βαθμό η αξιοπιστία της μπαταρίας ενώ ελάχιστος είναι και ο ηλεκτρομηχανολογικός εξοπλισμός (hardware) που χρησιμοποιείται προκειμένου να συνδεθούν οι κυψέλες με το υπόλοιπο σύστημα αποθήκευσης ενέργειας (energy storage system-επίσης). Επίσης, οι κυλινδρικές κυψέλες διαθέτουν και υψηλή χωρητικότητα. [20]



Εικόνα 3.8 Πρισματική κυψέλη [17].

Οι **πολυμερείς κυψέλες (polymer/pouch cells, LiPo, LIP)** φέρουν και την ονομασία ελασματικές κυψέλες εξαιτίας της γεωμετρίας της λεπτής θήκης της. Η λεπτή αυτή δομή της καθιστά ιδανικές για μικρές εφαρμογές και για αυτό το λόγο βρίσκονται στις περισσότερες φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, κινητά τηλέφωνα και tablets. Ακόμη, ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης μπορεί να παρασκευαστεί σε πληθώρα μεγεθών δίνοντας τη δυνατότητα για την κατασκευή ιδιαίτερων αποθηκευτικών εφαρμογών.

Βέβαια, οι πολυμερείς κυψέλες διαθέτουν και ορισμένα μειονεκτήματα με το πιο σημαντικό από αυτά να είναι η ασφάλεια. Ο διαχειρισμής του εξαερισμού της κυψέλης είναι αρκετά δύσκολος ενώ είναι αδύνατη η εγκατάσταση συστημάτων όπως CIDs και PTCs. Επίσης, μέσα από δοκιμές έχει διαπιστωθεί ότι η άσκηση πίεσης στην άνω επιφάνεια ('πρόσωπο'- face) της κυψέλης βελτιώνει την απόδοσή της, επομένως η συστοιχία στην οποία θα τοποθετηθούν οι κυψέλες πρέπει να είναι σε θέση να υποστηρίξει αυτή την πίεση. Η ασκούμενη πίεση πρέπει να είναι όμοια κατανομημένη διότι σε αντίθετη περίπτωση επηρεάζεται η μεταφορά των ιόντων λιθίου με αποτέλεσμα την επιμετάλλωση του αρνητικού ηλεκτροδίου και τελικά την μείωση της ζωής της κυψέλης και κατ' επέκταση της μπαταρίας ιόντων-λιθίου. Τέλος, επειδή η ελασματική θήκη (laminate case) είναι σχετικά εύθραυστη και μπορεί να δεχθεί ζημιά, η διαχείριση της κυψέλης θα πρέπει γίνει με αρκετή προσοχή ιδίως στο στάδιο της συναρμολόγησής της. [17]



Εικόνα 3.9 Πολυμερής επίπεδη κυψέλη [17].

3.5 Εφαρμογές μπαταριών ιόντων-λιθίου σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Όπως έχει αναφερθεί, οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου εξαιτίας της μεγάλης ενεργειακής τους απόδοσης καθώς και του εύχρηστου μεγέθους τους αποτελούν ένα ιδανικό σύστημα αποθήκευσης και παροχής ενέργειας για τις περισσότερες ηλεκτρικές συσκευές (από κινητά τηλέφωνα και οικιακές συσκευές έως μπαταρίες για ηλεκτρικά οχήματα). Παρόλο αυτά, η συγκεκριμένη κατηγορία μπαταριών βρίσκει πολλαπλές εφαρμογές σε όλο τον κόσμο σε στατικά συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας-ΑΠΕ (φωτοβολταϊκά πάρκα, ανεμογεννήτριες κλπ) ως σύστημα αποθήκευσης ενέργειας (BESS). Στη συνέχεια ακολουθούν ορισμένα παραδείγματα από όλο τον κόσμο, την Ευρώπη καθώς και την Ελλάδα, συστημάτων μπαταριών ιόντων-λιθίου που λειτουργούν ως BESS σε συστήματα ΑΠΕ.

3.5.1 Gateway Energy Storage Project

Στις ΗΠΑ και συγκεκριμένα στο San Diego County της California εντοπίζεται ένα από τα μεγαλύτερα έργα αποθήκευσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (BESS). Το **Gateway Energy Storage Project** αποτελεί ένα φωτοβολταϊκό έργο με ικανότητα 250 MWh το οποίο διαθέτει κυψέλες ιόντων-λιθίου της LG τύπου Chem Lithium-ion cells ενώ κατασκευάστηκε και λειτουργεί υπό την εποπτεία της εταιρείας LS Power Development. LLC [21].

Η δημιουργία του συγκεκριμένου πρότζεκτ οφείλεται, κατά κύριο λόγο, σε περιβαλλοντικούς παράγοντες. Η συγκεκριμένη περιοχή της California στηρίζεται σε υδροηλεκτρικά έργα για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της. Οι ασυνήθιστα συχνές, όμως, υψηλές θερμοκρασίες οδήγησαν αφενός στη σταδιακή μείωση της ποσότητας νερού των φραγμάτων και αφετέρου στην αυξημένη ζήτηση για ηλεκτρικό ρεύμα (χρήση κλιματιστικών και άλλων ψυκτικών μονάδων) με αποτέλεσμα η παραγόμενη ενέργεια να μην επαρκεί για την κάλυψη των ολοένα και αυξανόμενων αναγκών και τελικά την δημιουργία πολλαπλών διακοπών ενέργειας (blackouts).

Η λειτουργία του Gateway Energy Storage project συνοδεύεται από αρκετά και σημαντικά πλεονεκτήματα. Το έργο προσφέρει μεγαλύτερη αξιοπιστία στο δίκτυο αφού μπορεί να καλύψει τις ανάγκες που εμφανίζονται τις ώρες υψηλής κατανάλωσης, μειώνει σε μεγάλο βαθμό το ενεργειακό κόστος που επιβαρύνει τους καταναλωτές (ιδιαίτερα στις περιόδους όπου παρατηρείται καύσωνας) και βοηθάει την πολιτεία της California να πετύχει τους προβλεπόμενους περιβαλλοντικούς της στόχους [21].



Εικόνα 3.10 Gateway Energy Storage project [21].

Πίνακας 3.2 Χαρακτηριστικά μπαταρίας ιόντων λιθίου Gateway Energy Project.

	Ισχύς	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
Gateway Energy Storage	250MW	250MWh	-

3.5.2 Zhangbei National Wind and Solar Energy Storage and Transmission Project

Στην περιοχή της Zhangbei στην επαρχία Hebei της Κίνας κατασκευάζεται το μεγαλύτερο υβριδικό πάρκο στον κόσμο. Το **Zhangbei National Wind and Solar Energy Storage and Transmission Demonstration Project** θα επεκτείνεται σε μία περιοχή των 200 χιλιομέτρων και θα διαθέτει αιολική χωρητικότητα της τάξης των 500 MW, ηλιακή χωρητικότητα της τάξης των 100 MW καθώς και ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας με ικανότητα 110 MWh. Το συνολικό κόστος του έργου θα φτάσει κοντά στα 1.89 δισεκατομμύρια δολάρια [22]. Μέχρι στιγμής έχουν εγκατασταθεί τέσσερα συστήματα μπαταριών ιόντων-λιθίου και ένα σύστημα μπαταρίας οξειδοαναγωγικής ροής (redox flow battery). Το πρώτο σύστημα διαθέτει μπαταρίες ιόντων-λιθίου των 4MW/16MWh κατασκευασμένες από την Ampere Technology Limited, το δεύτερο ένα σύστημα μπαταριών ιόντων-λιθίου των 3MW/9MWh από την China Aviation Lithium Battery.Co, το τρίτο ένα σύστημα μπαταριών ιόντων-λιθίου των 1 MW/2MWh από την Wanxiang Group και το τέταρτο ένα σύστημα μπαταριών φωσφορικού λιθίου του σιδήρου (LFP) των 6MW/36MWh από την Built Your Dreams Auto. Το σύστημα μπαταρίας οξειδοαναγωγικής ροής είναι της τάξης των 2MW/8MWh από την Prudent Energy. [22]

Η συνολική χωρητικότητα του συστήματος αποθήκευσης ενέργειας θα είναι 6MW/71MWh ενώ ο κύριος στόχος του θα είναι η στοχευμένη χρήση της αποθηκευμένης ενέργειας για την δημιουργία, υποστήριξη και διαχείριση ενός σύγχρονου δικτύου ηλεκτρικής ενέργειας το οποίο θα είναι σε θέση να ανταπεξέλθει στις ολόένα και αυξανόμενες ανάγκες του πληθυσμού της περιοχής [22].



Εικόνα 3.11 Zhangbei National Wind and Solar Energy Storage and Transmission Demonstration Project [22].

Πίνακας 3.3 Χαρακτηριστικά μπαταρίας ιόντων λιθίου Zhangbei National Wind and Solar Energy Storage.

	Ισχύς (παρούσα ισχύς)	Χωρητικότητα (παρούσα χωρητικότητα)	Μέγεθος ΑΠΕ (προβλεπόμενο)
Zhangbei National Wind and Solar Energy Storage	16MW	71MWh	600MW

3.5.3 Victoria Big Battery

Στη νότιο Αυστραλία βρίσκονται δύο από τα μεγαλύτερα συστήματα μπαταριών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στον κόσμο. Συγκεκριμένα, στο γεωγραφικό κομμάτι της Victoria και στην περιοχή κοντά στο Geelong εντοπίζεται το **Victoria Big Battery**. Το έργο διαθέτει ονομαστική χωρητικότητα 450MWh ενώ μπορεί να αποφορτιστεί στα 300 MW. Το σύστημα μπαταριών αποτελείται αποκλειστικά από μπαταρίες ιόντων-λιθίου χωρητικότητας 300MW, κατασκευασμένες από την εταιρεία Tesla. Το έργο ανήκει και βρίσκεται υπο λειτουργία από τη γαλλική εταιρεία παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας Neoen. [23]

Το σύστημα μπαταριών αποθηκεύει φθηνή ενέργεια προερχόμενη από γειτονικές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική και ηλιακή ενέργεια) όταν υπάρχει μεγάλη ηλιοφάνεια και δίνες αέρα και τροφοδοτεί αυτή την ενέργεια στο δίκτυο όταν υπάρχει μεγάλη ανάγκη προκειμένου να αποφευχθούν διακοπές ενέργειας (blackouts). Επίσης, το σύστημα μπαταριών, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, βοηθάει στην εξομάλυνση των διαφοροποιήσεων της παραγωγής μεταξύ ηλιακής και αιολικής ενέργειας. Ακόμη, το έργο

έχει την ικανότητα να μειώσει το ενεργειακό κόστος που πληρώνουν οι καταναλωτές καθώς προσφέρει ανταγωνισμό στους υπόλοιπους παραγωγούς ενέργειας (οι οποίοι κατά κύριο λόγο εκμεταλλεύονται ορυκτά καύσιμα). Το σύστημα μπαταριών μπορεί να αποθηκεύσει αρκετή ενέργεια ώστε να τροφοδοτήσει ένα εκατομμύριο νοικοκυριά για μισή ώρα [23].



Εικόνα 3.12 Victoria Big Battery [23].

Πίνακας 3.4 Χαρακτηριστικά μπαταρίας ιόντων λιθίου Victoria Big Battery.

	Ισχύς	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
Victoria Big Battery	300MW	450MWh	-

3.5.4 Hornsdale Power Reserve

Το δεύτερο έργο βρίσκεται στην Mid North περιοχή στην Νότια Αυστραλία και φέρει την ονομασία **Hornsdale Power Reserve**. Το Hornsdale Power Reserve αποτελείται από μπαταρίες ιόντων-λιθίου και διαθέτει χαρακτηριστικά 150MW/194MWh ενώ είναι διασυνδεδεμένο με το αιολικό πάρκο Hornsdale Wind Farm το οποίο διαθέτει 99 ανεμογεννήτριες με ικανότητα παραγωγής 315 MW. Και αυτό το έργο ανήκει στην γαλλική εταιρεία Neoen ενώ οι μπαταρίες κατασκευάστηκαν από την Tesla. [24]

Το έργο στην αρχική του φάση (μια δεύτερη μικρότερη φάση έχει εγκριθεί για το τέλος του 2020) προσέφερε χωρητικότητα κοντά στα 129MWh ενώ μπορούσε να τροφοδοτήσει το δίκτυο με 100MW. Από τα 100MW τα 70MW χρησιμοποιούνταν για 10 λεπτά από την κυβέρνηση της Αυστραλίας για την εξισορρόπηση του δικτύου και την αποφυγή διακοπών ενέργειας (blackout). Επίσης, βοηθούσε στη σημαντική μείωση του κόστους των εργασιών επισκευής του δικτύου. Τα υπόλοιπα 30MW χρησιμοποιούνταν από την εταιρεία Neoen για διαχείριση φορτίου (load management) και συγκεκριμένα για αποθήκευση ενέργειας όταν οι τιμές είναι χαμηλές και την πώληση ενέργειας όταν υπάρχει μεγάλη ζήτηση από το δίκτυο. Το συνολικό έργο έχει επιφέρει κέρδος της τάξης των 119 εκατομμυρίων ευρώ με το μεγαλύτερο κέρδος να επιτυγχάνεται από τη μείωση των τιμών στις αγορές ενέργειας. [24]



Εικόνα 3.13 Hornsdale Power Reserve [24].

Πίνακας 3.5 Χαρακτηριστικά μπαταρίας ιόντων λιθίου Hornsdale Power Reserve.

	Ισχύς	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
Hornsdale Power Reserve	150MW	194MWh	315MW

3.5.5 Bosch Braderup Energy Storage Facility Project

Στη Γερμανία και στην περιοχή Schleswig-Holstein βρίσκεται το **Bosch Braderup Energy Storage Facility Project**. Το έργο διαθέτει 6 ανεμογεννήτριες των 3.3MW και έχει συνολική απόδοση 2.325 kW και χωρητικότητα 3.000kWh ενώ βρίσκεται σε λειτουργία από το 2014. Το έργο είναι ιδιαίτερα αξιόλογο καθώς παρέχει ενέργεια και την ημέρα αλλά και την νύχτα σε 40 νοικοκυριά για όλη την εβδομάδα. Το έργο χρησιμοποιεί μία μονάδα μπαταριών ιόντων-λιθίου η οποία παρέχει 2MWh και μία μπαταρία οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου (vanadium redox flow battery). Οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου είναι κατασκευασμένες από την εταιρεία Sony ενώ η μπαταρία οξειδιοαναγωγικής ροής βαναδίου προέρχονται από την εταιρεία Vanadis Power GmbH. Το υβριδικό σύστημα που σχηματίζουν οι δύο μπαταρίες σχεδιάστηκε και υλοποιήθηκε από την εταιρεία Bosch. [25]

Πίνακας 3.6 Χαρακτηριστικά μπαταρίας ιόντων λιθίου Bosch Braderup Energy Storage Facility.

	Ισχύς	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
Bosch Braderup Energy Storage Facility Project	2.3MW	3MWh	19.8MW

3.5.6 Tullahennel Project

Στην Ιρλανδία κοντά στον ποταμό Shannon στην επαρχία Kerry εντοπίζεται το έργο **Tullahennel**. Το Tullahennel αποτελείται από 13 ανεμογεννήτριες με μέγιστη χωρητικότητα της τάξης των 37MW. Κάθε ανεμογεννήτρια είναι εφοδιασμένη με μία μπαταρία ιόντων-λιθίου, στο μέγεθος ενός συμβατικού αμαξιού, στην βάση του πύργου και έχει την ικανότητα 200 kW. Το έργο είναι αρκετά σημαντικό καθώς προβλέπεται ότι η ενεργειακές ανάγκες της Ιρλανδία πρόκειται να αυξηθούν από 15 σε 36% μέσα στην επόμενη δεκαετία, αλλαγή η οποία οφείλεται στην εγκατάσταση κέντρων φιλοξενίας δεδομένων (data centers). Μάλιστα, η εταιρεία Microsoft έχει έρθει σε συμφωνία για την αγορά όλης της παραγόμενης ενέργειας

από το έργο του Tullahennel έτσι ώστε να τροφοδοτήσει τα δικά της κέντρα φιλοξενίας δεδομένων (data centers). [26],[27]



Εικόνα 3.14 Ανεμογεννήτριες του έργου Tullahennel (MWP-Tullahennel Wind Farm, 2017).

Πίνακας 3.7 Χαρακτηριστικά μπαταρίας ιόντων λιθίου Tullahennel Project.

	Ισχύς	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
Tullahennel Project	2.6MW	0.9MWh	37.05MW

3.5.7 Puertollano Plant

Κοντά στη πόλη Ciudad Real της Ισπανίας εντοπίζεται ένα από τα μεγαλύτερα πράσινα έργα της Ευρώπης, το επονομαζόμενο **Puertollano Plant**. Το έργο αποτελείται από ένα φωτοβολταϊκό πάρκο των 100MW, ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας που χρησιμοποιεί μπαταρίες ιόντων-λιθίου με χωρητικότητα 20MWh και ένα από τα μεγαλύτερα έργα ηλεκτροληκτικής παραγωγής υδρογόνου στον κόσμο με ικανότητα 20MW. Εκτός από τις 1000 νέες θέσεις εργασίας που θα δημιουργηθούν λόγω του έργου, το υδρογόνο που θα παράγεται από την μονάδα θα τροφοδοτεί την τοπική εγκατάσταση της εταιρείας Fertiberia η οποία παράγει αμμωνία. Μάλιστα, η Fertiberia θα προχωρήσει στην τροποποίηση της εγκατάστασής της προκειμένου να μπορεί να παράγει και περιβαλλοντικά φιλικά λιπάσματα. [28]



Εικόνα 3.15 BESS του Puertollano Project (Energy Storage News-Puertollano,2022).

Πίνακας 3.8 Χαρακτηριστικά μπαταρίας ιόντων λιθίου Puertollano Project.

	Ισχύς	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
Puertollano Plant	5MW	20MWh	100MW

3.5.8 TILOS Project

Στο νησί της Τήλου συναντάμε ένα υβριδικό ανανεώσιμο έργο το οποίο έχει βραβευτεί εξαιτίας της καινοτομίας του και αποτελεί μια ολοκληρωμένη ανανεώσιμη λύση στις ενεργειακές ανάγκες του νησιού των Δωδεκανήσων.

Το **TILOS Project** αποτελείται από μία ανεμογεννήτρια με ονομαστική ισχύς 800kW, ένα φωτοβολταϊκό πάρκο με ονομαστική ισχύ 160kWp, από αναστροφείς ισχύς 20kW και μία συστοιχία μπαταριών ιόντων-λιθίου (συγκεκριμένα μπαταρίες φωσφορικού λιθίου του σιδήρου-LFP) με χωρητικότητα της τάξης των 2.8MWh.

Το έργο διαθέτει ένα πρωτότυπο σύστημα διαχείρισης το οποίο ελέγχει μονίμως την παραγωγή ενέργειας και τροφοδοτεί το δίκτυο με τάση από την αποθηκευμένη ενέργεια της συστοιχίας της μπαταρίας. Η εταιρεία Eunice κατασκεύασε και λειτουργεί το έργο στο νησί της Τήλου. [29]



Εικόνες 3.16 & 3.17 TILOS Project [29].

Πίνακας 3.9 Χαρακτηριστικά μπαταρίας ιόντων λιθίου TILOS Project.

	Ισχύς	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
TILOS Project	1MW	2.8MWh	960kW

3.6 Οικονομικά στοιχεία μπαταριών ιόντων-λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου αποτελούν τον πλέον διαδεδομένο τύπο μπαταρίας με την παρουσία της, μέχρι και για το έτος 2017, να φτάνει τα 120GW παγκοσμίως [30]. Η μεγάλη ζήτηση από την ηλεκτροαυτοκινητοβιομηχανία καθώς και η αύξηση στις πωλήσεις

ηλεκτρικών συσκευών πρόκειται να μειώσουν περαιτέρω το κόστος των μπαταριών ιόντων-λιθίου και να μεγαλώσουν το εύρος των εφαρμογών της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Έως το 2050 εκτιμάται ότι θα προστεθούν ακόμη 1200GW σε χωρητικότητα εκ των οποίων τα μισά προβλέπεται ότι θα χρησιμοποιηθούν για στατικές εφαρμογές (behind the meter-BTM).

Στην **εικόνα 3.18** παρουσιάζονται συγκεντρωμένα οικονομικά δεδομένα, από τη χρονιά 2018. Εκτός από το κόστος της μπαταρίας ιόντων-λιθίου για το έτος 2018 παρατίθεται και οι τιμές που προβλέπεται να έχει η συγκεκριμένη τεχνολογία για το έτος 2025 ενώ επεξηγούνται και οι οικονομικοί παράγοντες του πίνακα [15].

Parameter	Li-Ion Battery	
	2018	2025
Capital Cost – Energy Capacity (\$/kWh)	223-323 271	(156-203) (189)
Power Conversion System (PCS) (\$/kW)	230-470 288	(184-329) (211)
Balance of Plant (BOP) (\$/kW)	80-120 100	(75-115) (95)
Construction and Commissioning (\$/kWh)	92-110 101	(87-105) (96)
Total Project Cost (\$/kW)	1,570-2,322 1,876	(1,231-1,676) (1,446)
Total Project Cost (\$/kWh)	393-581 469	(308-419) (362)
O&M Fixed (\$/kW-yr)	10	(8)
O&M Variable (cents/kWh)		0.03
System Round-Trip Efficiency (RTE)		0.86
Annual RTE		0.50%
Degradation Factor		
Response Time (limited by PCS)		1 sec
Cycles at 80% Depth of Discharge		3,500
Life (Years)		10
MRL	9	(10)
TRL	8	(9)

Εικόνα 3.18 (Τα δεδομένα υπολογίζονται για την αποφόρτιση μίας τυπικής μπαταρίας σε 4 ώρες) [15].

Κόστος Κεφαλαίου (Capital cost) : σχετίζεται με την προμήθεια της μονάδας της μπαταρίας που έχει συνεχές ρεύμα (DC). Περιλαμβάνει το κόστος για τα ηλεκτρόδια, τον ηλεκτρολύτη και το διαχωριστή (separator). Υπολογίζεται σε \$/kWh. Αυτή τη στιγμή, οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου έχουν το πιο χαμηλό κόστος σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες μπαταριών με τις τιμές τους να βρίσκεται στα \$132/kWh (η συνολική πτώση είναι της τάξεως του 89% σε σύγκριση με το 2010 όπου η τιμή ήταν \$1200/kWh).

Σύστημα ελέγχου κατάστασης ισχύος (PCS): το συγκεκριμένο σύστημα περιλαμβάνει το δοχείο της συσκευής καθώς και τα χειριστήρια του μετατροπέα (inverter control). Επιπρόσθετα το κόστος των PCS προβλέπεται ότι θα μειωθεί και αυτό οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτον διότι η τάση του συστήματος αυξάνεται συνεχώς και δεύτερον διότι η

παραγωγή των συστημάτων PCS διευρύνεται κάθε χρόνο. Το κόστος υπολογίζεται σε \$/kW. Το δυναμικό του συστήματος των μπαταριών ιόντων-λιθίου κυμαίνεται ανοδικά με τιμές όπου εκκινούσαν από 75-1000 V DC σε 1000-1500 V DC.

Ισολογισμός αποθηκευτικής μονάδας (Balance Of Plant): πρόκειται για το σύνολο της καλωδίωσης της μονάδας, τους συνδεδεμένους μετασχηματιστές και τον βοηθητικό εξοπλισμό που απαιτείται για την λειτουργία της. Υπολογίζεται σε \$/kW. Χαρακτηριστικά, ακόμα και για υψηλά δυναμικά κυψελών όπως στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου, πολλοί πάροχοι επιλέγουν κυψέλες με χαμηλή Ah χωρητικότητα με σκοπό να αυξήσουν την αξιοπιστία και την ασφάλεια.

Κατασκευή και ανάθεση (Construction and Commissioning): αφορά τα κόστη σχετικά με την κατασκευή των σχεδίων της εγκατάστασης, τη μεταφορά του απαραίτητου εξοπλισμού και τις εργατοώρες που απαιτούνται για να είναι σε θέση να λειτουργήσει η εγκατάσταση. Τα συγκεκριμένα κόστη δεν προβλέπεται να διακυμανθούν ιδιαίτερα στο μέλλον καθώς δεν συνδέονται με τη βελτίωση της τεχνολογίας των μπαταριών. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τον πίνακα 2.7.1, τα κόστη που παρουσιάζονται σχετικά με την **C&C** συγκεντρώθηκαν με βάση τον όγκο και το βάρος της μπαταρίας-BESS(battery energy storage system), παραβλέποντας το 'πληροφοριακό αποτύπωμα' του συστήματος της μπαταρίας (system footprint). Υπολογίζεται σε \$/kWh.

Σταθερή Λειτουργία και Συντήρηση (Fixed Operations and Maintenance): το ονομαζόμενο Fixed O&M περιλαμβάνει τα κόστη που χρειάζονται ώστε να βρίσκεται σε λειτουργία η μπαταρία κατά τη διάρκεια της οφέλιμης διάρκειας ζωής της. Η τιμή που παρουσιάζεται κανονικοποιείται σύμφωνα με την ονομαστική ισχύ της μπαταρίας και είναι σε \$/kW-yr (έτος).

Κυμαινόμενη Λειτουργία και Συντήρηση (Variable Operations and Maintenance): το Variable O&M όπως και το Fixed O&M αφορά το κόστος λειτουργίας της μπαταρίας κατά το ωφέλιμο διάστημα ζωής της όμως κανονικοποιείται σύμφωνα με την ετήσια ενέργεια αποφόρτισης. Γενικά τα κόστη του Variable O&M αφορούν διορθωτικές 'επεμβάσεις' που πραγματοποιούνται στο σύστημα της μπαταρίας κατά τη διάρκεια ζωής του. Υπολογίζεται σε cents-\$/kWh-yr (έτος).

Κυκλική απόδοση (Round-Trip Efficiency): είναι το ποσοστό της ενέργειας που επιστρέφει πάλι στο δίκτυο. Το ποσοστό αυτό προέρχεται από το αρχικό συνολικό ποσό ενέργειας μείον το ποσοστό που χρησιμοποιείται προκειμένου να φορτιστεί η μπαταρία. Οι απώλειες της μπαταρίας κατηγοριοποιούνται παρακάτω:

- Απώλεια χωρητικότητας Ah. Οι απώλειες Ah μπορεί να είναι υψηλές κατά τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας όμως είναι αμελητέες για κάθε κύκλο.
- Απώλειες που σχετίζονται με την εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας μειώνουν την τάση αποφόρτισης ενώ αυξάνουν την τάση φόρτισης.

- Από εφεδρικές πηγές όπως θερμότητα, εξαερισμό, κλιματιζόμενο περιβάλλον (HVAC), από συστήματα διαχείρισης μπαταριών (BMS-battery energy storage system), από συστήματα ελέγχου κατάστασης της ισχύος (PCS controls).

Στον πίνακα εμφανίζονται DC-DC (συνεχές ρεύμα) RTE για τη μπαταρία ιόντων-λιθίου.

Χρόνος Απόκρισης (Response Time): Ο χρόνος απόκρισης (Ramp Rate) είναι ο χρόνος που απαιτείται από το σύστημα (συνήθως από δευτερόλεπτα έως μερικά λεπτά) προκειμένου να μεταβεί από μία κατάσταση ηρεμίας (rest) σε μία κατάσταση όπου διαθέτει ενέργεια (rated power). Προφανώς μικροί χρόνοι απόκρισης είναι επιθυμητή και αυτό επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή αντιστροφέα (inverter) και το αντίστοιχο σχέδιο για το σύστημα της μπαταρίας.

Κύκλος ζωής (Cycle Life): Ο κύκλος ζωής για μία μπαταρία ιόντων-λιθίου και γενικότερα για τα συστήματα των μπαταριών (εκτός από τις μπαταρίες ροής-flow battery) είναι μία εξίσωση του βάθους αποφόρτισής τους (DoD-Depth of Discharge).

Ημερολογιακή ζωή (Calendar Life): η τιμή αυτού του παράγοντα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση λειτουργίας. Συγκεκριμένα, η ημερολογιακή ζωή ορίζεται ως η μέγιστη διάρκεια ζωής του συστήματος όταν αυτό δεν βρίσκεται σε λειτουργία. Επιπρόσθετα, η τιμή αυτή μειώνεται με αύξηση του βαθμού στον οποίο λειτουργεί η μπαταρία ή όταν η θερμοκρασία ξεπερνά την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Κατασκευαστικό επίπεδο (Manufacturing Readiness Level): το κατασκευαστικό επίπεδο (MRL) μας δίνει πληροφορίες για το πόσο ώριμη είναι η διαδικασία κατασκευής ενός συγκεκριμένου προϊόντος που σκοπεύουμε να χρησιμοποιήσουμε για την ανάπτυξη μιας ορισμένης τεχνολογίας. Οι τιμές μεταξύ των οποίων διακυμάνεται το MRL είναι από 1 (εντοπισμός βασικών κατασκευαστικών ζητημάτων) έως 10 (μεγάλη παραγωγή με ταυτόχρονη επίδειξη ιδιαίτερα ανταγωνιστικών κατασκευαστικών πρακτικών).

Τεχνολογικό επίπεδο (Technology Readiness Level): μέσω του TRL πραγματοποιείται η αξιολόγηση της φάσης στην οποία βρίσκεται η ανάπτυξη μίας τεχνολογίας. Όπως και στο MRL έτσι και εδώ η τιμή που μπορεί να έχει το TRL κυμαίνεται από 1 (διάκριση βασικών τεχνολογικών αρχών) έως 10 (επιτυχής λειτουργία του συστήματος για το καθορισμένο έργο).

3.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μπαταριών ιόντων-λιθίου

Στην τελευταία ενότητα παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μπαταριών ιόντων-λιθίου. Αναφέρονται τα γνωρίσματα που καθιστούν τη συγκεκριμένη τεχνολογία μπαταρίας την πρώτη επιλογή των κατασκευαστών για τη δημιουργία προϊόντων τα οποία, όπως έχει προαναφερθεί, ποικίλουν από μπαταρίες για την τροφοδότηση μικρών συσκευών (κινητά τηλέφωνα, tablets και ψηφιακά ρολόγια) έως μπαταρίες για ηλεκτροκίνητα οχήματα (αμάξια και μοτοποδήλατα) και μεγάλες στατικές εφαρμογές όπως ανεμογεννήτριες και φωτοβολταϊκά πάρκα. Έπειτα, γίνεται αναφορά στα μειονεκτήματα της τεχνολογίας τα οποία περιορίζουν το φάσμα εφαρμογών της καθώς και πιθανά προβλήματα που μπορεί να εμφανιστούν από την εκτεταμένη χρήση της. Τα πλεονεκτήματα και τα

μειονεκτήματα παρουσιάζονται με έμφαση τόσο ως προς τη χημική σύσταση της κυψέλης όσο και ως προς το σχεδιασμό της κυψέλης. [17], [31]

3.7.1 Πλεονεκτήματα μπαταριών

- Οι κυψέλες των μπαταριών ιόντων-λιθίου διαθέτουν υψηλό δυναμικό της τάξης των 3-4.2V, τιμή η οποία είναι έως και 3 φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες όπως μπαταρίες Ni-Cd και Ni-MH ενώ έχουν και υψηλή ειδική ενέργεια μεταξύ 90- 240 Wh kg⁻¹ (σε επίπεδο κυψέλης διαθέτουν 200- 500 Wh/L).
- Η μπαταρία έχει μεγάλη ειδική ισχύ (έως και 500 Wh/kg).
- Έχει μεγάλη διάρκεια ζωής (5000 > κύκλους) ενώ η απόδοσή της είναι σχεδόν 100%.
- Μπορεί να αποφορτιστεί πολύ γρήγορα (40C/ένα λεπτό) προσφέροντας αμέσως ενέργεια, φορτίζεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (<3h).
- Ο βαθμός αυτοεκφόρτισης της είναι αρκετά χαμηλός ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (5-10% ανά μήνα σε θερμοκρασία 20°C).
- Δεν απαιτούνται πολλές διεργασίες για την συντήρησή της με αποτέλεσμα να αποφεύγονται τακτικές και κοστοβόρες ενέργειες προκειμένου να υποστηρίξουν τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας.
- Δεν παρατηρούνται φαινόμενα 'απώλειας μνήμης' (no memory effect). Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό είναι σημαντικό καθώς πολλές μπαταρίες (όπως οι μπαταρίες Ni-Cd και Ni-HM) μετά από αλληπάλληλες μερικές φορτίσεις και αποφορτίσεις μπορούν να υιοθετήσουν ένα διαφορετικό και χαμηλότερο σημείο χωρητικότητας. Η ανοχή που παρουσιάζει η μπαταρία ιόντων-λιθίου ως αναφορά τη μνήμη της επιτρέπει να επιδέχεται μικρότερης διάρκειας φορτίσεις και αποφορτίσεις.
- Οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου διαθέτουν χαμηλό βάρος, μπορούν να παραχθούν σε μικρά και πολύ μικρά μεγέθη ενώ δεν χρειάζεται να θυσιάσουν κάτι όσο αναφορά την πολύ καλή χωρητικότητα που έχουν σε κανονικό μέγεθος. Αυτά τα χαρακτηριστικά μαζί με την υψηλή ενέργεια που μπορούν να παρέχουν τις καθιστούν ασυναγώνιστη επιλογή για την κατασκευή υψηλής ποιότητας ηλεκτρικών συσκευών.
- Μπορούν να κατασκευαστούν και να βελτιστοποιηθούν είτε ως προς την επιθυμητή χωρητικότητα είτε ως προς το βαθμό αποφόρτισης C (C rate).
- Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι ηλεκτρολύτη, από υγρούς ηλεκτρολύτες σε μορφή gel (gelled electrolytes) έως στερεούς ηλεκτρολύτες (solid electrolytes).

3.7.2 Μειονεκτήματα μπαταριών

- Εξαιτίας των διαφορετικών χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες, πολλές φορές η χημική ισορροπία των κυψελών της μπαταρίας αποσταθεροποιείται.
- Η συνολική αντίσταση (Z- internal impedance) της μπαταρίας ιόντων-λιθίου είναι μεγαλύτερη από αυτή της μπαταρίας νικελίου-καδμίου (nickel-cadmium).
- Εκδήλωση σταδιακού υποβιβασμού των ιδιοτήτων και των υλικών της μπαταρίας κατά την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών και κατά την αποφόρτιση κάτω από 2V.

Επίσης, σε περίπτωση υπερφόρτισης προξενείται μείωση της χωρητικότητας της μπαταρίας ενώ είναι αρκετά πιθανή μία θερμική διαφυγή (thermal runaway).

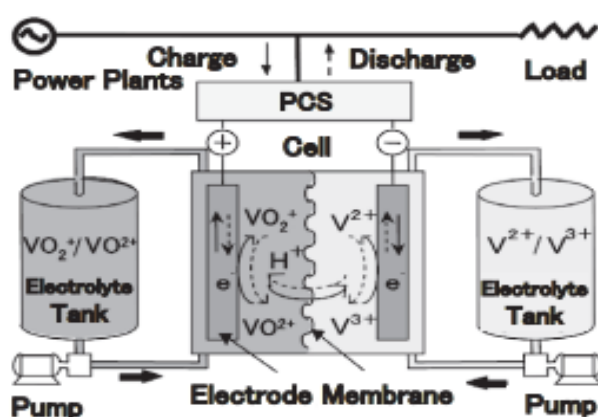
- Διαθέτουν ένα σχετικά περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος το οποίο θεωρείται ασφαλές (μεταξύ -20°C και $+60^{\circ}\text{C}$).
- Είναι αρκετά ευαίσθητες σε καταπονήσεις.
- Επειδή η χημική ισορροπία τους μπορεί πολλές φορές να αποσταθεροποιηθεί είναι απαραίτητο να διαθέτουν επιπρόσθετο ελεγκτικό εξοπλισμό (BMS-Battery Management System) με αποτέλεσμα να είναι ακριβότερες σε σύγκριση με άλλες μπαταρίες (όπως οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος).
- Επιδέχονται και πρέπει να καλύπτουν περισσότερους διεθνής κανονισμούς όταν πρόκειται για την αποστολή τους σε κάποιο πελάτη/αγοραστή.
- Η πιο διαδεδομένη μέθοδος φόρτισης των μπαταριών ιόντων-λιθίου είναι με τη χρήση συνεχούς ρεύματος (constant current).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:Μπαταρίες Οξειδοαναγωγικής Ροής Βαναδίου

4.1 Κατηγορίες,δομικά μέρη και λειτουργία μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής

Η κατηγορία των μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής (redox flow batteries) μαζί με τις μπαταρίες ροής ψευδαργύρου (zinc-based flow batteries) υποπέφτουν στη γενικότερη κατηγορία των μπαταριών ροής (flow batteries). Οι μπαταρίες ροής διαφέρουν από τις συμβατικές μπαταρίες καθώς το ενεργό υλικό βρίσκεται υπό τη μορφή δύο οξειδοαναγωγικών διαλυμάτων σε ξεχωριστά δοχεία, τα οποία προωθούνται σε μία κυψέλη αντίδρασης όπου μία πολυμερής,συνήθως, μεμβράνη εμποδίζει την επαφή των δύο διαλυμάτων αλλά επιτρέπει την ανταλλαγή ιόντων. Επομένως, οι μπαταρίες ροής αποδεσμεύονται από τη σταδιακή μηχανική φθορά του ενεργού υλικού επιτρέποντας μεγαλύτερη ωφέλιμη διάρκεια ζωής κάτω από συνθήκες βαθιάς αποφόρτισης [32]. Στην εικόνα 4.1 αποτυπώνεται η μορφή των μπαταριών ροής και κατ' επέκταση των μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής.

Οι οξειδοαναγωγικές μπαταρίες ροής (RFB) αποτελούνται από δύο δεξαμενές ηλεκτρολύτη οι οποίες περιέχουν δύο ξεχωριστά οξειδοαναγωγικά διαλύματα και μία κυψέλη αντίδρασης όπου στέλνονται και τελικά πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική αντίδραση των διαλυμάτων δίχως όμως αυτά να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Η κυψέλη αποθηκεύει την παραγόμενη ενέργεια στους διαλύτες με αποτέλεσμα η χωρητικότητα της μπαταρίας να εξαρτάται από το μέγεθος των δοχείων ενώ η ισχύς της μπαταρίας καθορίζεται από το μέγεθος της κυψέλης. Στο συνέχεια θα παρουσιαστούν οι τρεις κύριες περιπτώσεις (οι μπαταρίες που βρίσκουν τη μεγαλύτερη εφαρμογή) μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής οι οποίες είναι οι μπαταρίες ροής σιδήρου/χρωμίου (Fe/Cr RFB), οι μπαταρίες ροής πολυσουλφιδίου/βρωμίου (Polysulfide Bromine Flow Battery) και οι μπαταρίες ροής βαναδίου (VRB). Όπως θα δούμε, οι δύο πρώτες κατηγορίες υπήρξαν τα πρώτα εγχειρήματα στην κατασκευή μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής όμως τα πολλά τεχνικά προβλήματα καθώς και ο ανταγωνισμός από άλλες μπαταρίες οδήγησαν στην γρήγορη καθέρωσή τους. Η μπαταρία ροής βαναδίου αποτελεί τη μόνη τεχνολογία,σήμερα, που βρίσκει σημαντικές εφαρμογές [32].



Εικόνα 4.1 Γενικός σχεδιασμός μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής (συγκεκριμένα VRB) [33].

4.1.1 Μπαταρίες ροής σιδήρου/χρωμίου (Fe/Cr RFB)

Οι μπαταρίες ροής σιδήρου/χρωμίου αποτελούν την πρώτη μπαταρία (RFB) η οποία βρήκε εφαρμογές σε μεγάλα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιεί διαλύματα οξεισμένων ζευγών σιδήρου [Fe(II)/Fe(III)] και χρωμίου [Cr(II)/Cr(III)]. Παρακάτω περιγράφονται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε κάθε ηλεκτρόδιο του συστήματος [32]:

Αντίδραση στο θετικό ηλεκτρόδιο:



Αντίδραση στο αρνητικό ηλεκτρόδιο:



Ένα από τα κύρια προβλήματα που αντιμετώπιζε η μπαταρία Fe/Cr RFB ήταν η αργοκίνητη φύση που παρουσίαζε το χρώμιο καθώς και η ανάπτυξη μεγάλη ποσότητας υδρογόνου κατά τη φόρτιση. Με τη χρήση ηλεκτροκαταλυτών από χρυσό και μόλυβδο βελτιώθηκε τόσο η ροή του χρωμίου όσο και η μείωση της ανάπτυξης του υδρογόνου στο εσωτερικό της μπαταρίας.[32]

Ένα ακόμη σημαντικό πρόβλημα αποτελούσε η διάχυση ιόντων σιδήρου και χρωμίου στην επιφάνεια της διαχωριστής μεμβράνης οδηγώντας σε ανάμειξη των δύο ουσιών και στα δύο δοχεία και στην πτώση της χωρητικότητας της μπαταρίας. Η λύση που δόθηκε αποτελούσε τη χρήση ανάμεικτων διαλυμάτων χρωμίου-σιδήρου και στον θετικό αλλά και στον αρνητικό ηλεκτρολύτη έναντι των ξεχωριστών διαλυμάτων. Κατά τη φόρτιση και την αποφόρτιση και καθώς τα διαλύματα εισέρχονταν στην κυψέλη, τα ζεύγη ιόντων σιδήρου [Fe(II)/Fe(III)] θα έβρισκαν λειτουργία στον θετικό ηλεκτρολύτη ενώ τα ζεύγη ιόντων χρωμίου [Cr(II)/Cr(III)] στον αρνητικό ηλεκτρολύτη. Η παραπάνω κίνηση περιόρισε τη διάχυση των ιόντων στη μεμβράνη και σε προέκταση την πτώση της χωρητικότητας της μπαταρίας. Βέβαια, η λύση αυτή οδήγησε στην κατά το ήμισυ μείωση της διαλυτότητας των οξειδοαναγωγικών ζευγών και την ύπαρξη μόνο του 50% των ιόντων (από τα αρχικά ιόντα) για την εκτέλεση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων της φόρτισης και της αποφόρτισης. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, τη δραματική μείωση της ενεργειακής πυκνότητας της μπαταρίας Fe/Cr RFB με ανάμεικτο ηλεκτρολύτη. [32]

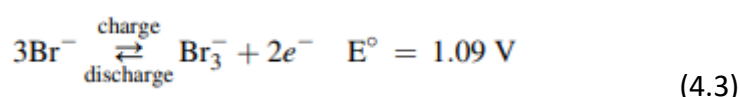
Η μπαταρία Fe/Cr βρήκε αρκετές εφαρμογές στις δεκαετίες του 1970 και του 1980 με κύριο παράγοντα πίσω από αυτή την υιοθέτηση να αποτελεί το χαμηλό κόστος των ενεργών υλικών του σιδήρου και του χρωμίου. Η NASA κατασκεύασε ένα από τα πρώτα πρωτότυπα το 1978 με ικανότητα 1-kW ενώ το 1989 κατασκευάστηκε στην Ιαπωνία ,για το έργο NEDO Sunshine Project, ένα πρωτότυπο 60-kW Fe/Cr *8 h (ώρες) μπαταρίας οξειδοαναγωγής [33]. Παρόλο αυτά, η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα σε σύγκριση με άλλες μπαταρίες ροής (μπαταρίες οξειδοαναγωγής βαναδίου-VRB) και η ανάπτυξη υδρογόνου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο μαζί

με την διάχυση των ιόντων στη διαχωριστή μεμβράνη οδήγησε στην διακοπή της παραγωγής νέων μπαταριών τύπου Fe/Cr RFB κατά τη διάρκεια του 1990 και του 2000 [32].

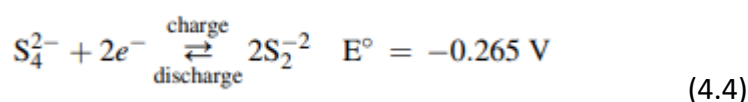
4.1.2 Μπαταρίες ροής πολυσουλφιδίου-βρωμίου (PSB)

Οι μπαταρίες ροής πολυσουλφιδίου-βρωμίου πρωτοεμφανίστηκαν τη δεκαετία του 1990. Η μπαταρία διαθέτει ένα θετικό ηλεκτρολύτη ο οποίος αποτελείται από βρωμιούχο νάτριο και έναν αρνητικό ηλεκτρολύτη από πολυσουλφίδιο του νατρίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη φόρτιση και την αποφόρτιση του κάθε ηλεκτροδίου [32]:

Αντίδραση στο θετικό ηλεκτρόδιο :



Αντίδραση στο αρνητικό ηλεκτρόδιο :



Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, στο θετικό ηλεκτρόδιο, τα ιόντα βρωμιδίου οξειδώνονται σε βρώμιο και ανα τρία συνθέτουν ένα ιόν τριβρωμιδίου ενώ στο αρνητικό ηλεκτρόδιο τα ανιόντα πολυσουλφιδίου ανάγονται σε θειούχα ιόντα. Ειδικότερα, η διαχωριστική κατιοντική μεμβράνη (cation membrane) της μπαταρίας επιτρέπει την διέλευση των ιόντων νατρίου, προκειμένου να δημιουργηθεί κύκλωμα, ενώ αποτρέπει την επαφή και την αντίδραση μεταξύ του βρωμίου και των θειούχων ανιόντων. Το δυναμικό της μπαταρίας είναι της τάξης του 1.35V για κατάλληλες χημείες ηλεκτρολύτη και η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεταξύ 20°C και 40°C. Η απόδοση είναι μεταξύ 60 με 65% ανάλογα τις συνθήκες λειτουργίας. [32]

Η αφθονία μαζί με το χαμηλό κόστος των υλικών του ενεργού υλικού καθώς και η εξαιρετική διαλυτότητα που παρατηρείται στους υγρούς διαλύτες οδήγησαν σε ορισμένες επενδύσεις σε PSB όμως τα πολλά μειονεκτήματα της μπαταρίας αποτέλεσαν φραγμό στην περαιτέρω εξάπλωση της τεχνολογίας. Παρακάτω αναφέρονται πολλά από τα προβλήματα της PSB [32]:

- Ανάγκη για συνεχή έλεγχο του pH έτσι ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη υδρόθειου (H₂S).
- Ανάμειξη των δύο ηλεκτρολυτών εξαιτίας της διάχυσης ιόντων κατά μήκος της επιφάνειας της διαχωριστικής μεμβράνης με αποτέλεσμα την χημική ανισορροπία του κάθε ηλεκτρολύτη.
- Πιθανή εναπόθεση θείου στην μεμβράνη.
- Περίπλοκες διαδικασίες συντήρησης εξαιτίας της ανάμειξης των δύο ηλεκτρολυτών.
- Πιθανές εκπομπές βρωμίου.

Εξαιτίας της ανάμειξης των ηλεκτρολυτών απαιτείται ένα σύνθετο σύστημα διαχείρισης της μπαταρίας με αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση του κόστους των εργασιών συντήρησης

και κατ' επέκταση των περιορισμό των εφαρμογών της PSB σε εφαρμογές μικρού και μεσαίου σκέλους. Επίσης, η PSB δεν διαθέτει παράγοντες (agents) προκειμένου να δεσμεύσει το βρώμιο που παράγεται στο θετικό ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα να δημιουργείται ο κίνδυνος για την ανάπτυξη ατμού βρωμίου ο οποίος είναι ιδιαίτερα επικίνδυνος για την λειτουργία της εγκατάστασης. Μπαταρίες PSB χρησιμοποιήθηκαν, κατά κύριο λόγο από την αγγλική εταιρεία Innogy, σε μεγάλου σκέλους εφαρμογές όπως στην κατασκευή του πειραματικού έργου των 15MW/120MWh στην περιοχή του Little Barford στο Ηνωμένο Βασίλειο και στην περιοχή του Tennessee Valley στο Mississippi. Και τα δύο έργα δεν τέθηκαν ποτέ σε λειτουργία εφόσον υπήρξαν τεχνικά και οικονομικά προβλήματα με την υλοποίησή τους. [32]

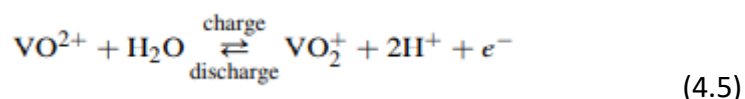
4.1.3 Μπαταρίες ροής βαναδίου (VRB)

Η μπαταρία ροής βαναδίου (VRB) αποτελεί την πιο ευρέως διαδεδομένη και μελετημένη μπαταρία οξειδοαναγωγικής ροής. Η αρχική μπαταρία κατασκευάστηκε και έγινε διαθέσιμη από την καθηγήτρια Maria Skyllas-Kazacos και συνεργάτες στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Από τότε, τόσο η καθηγήτρια με την ομάδα της όσο και άλλες εταιρείες και ερευνητικές ομάδες παγκοσμίως προσπαθούν να συνεισφέρουν συνεχώς στην περαιτέρω εξέλιξη της μπαταρίας προκειμένου να μεγιστοποιηθεί το φάσμα των εφαρμογών της. Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί η τεχνολογία της VRB καθώς και των δομικών της μελών ενώ θα περιγραφούν και οι νεότερες εξελίξεις στην κατασκευή της μπαταρίας. [32]

4.1.3.1 Μπαταρίες ροής βαναδίου πρώτης γενιάς (G1 VRB)

Η G1 VRB είναι η μπαταρία που δημιουργήθηκε από την καθηγήτρια Maria Skyllas-Kazacos και συνεργάτες στα μέσα του 1980 και αποτελεί έναν τύπο μπαταρίας για εφαρμογές σε στατικό επίπεδο. Στη κυψέλη της μπαταρίας βρίσκεται διάλυμα από βανάδιο μέσα σε θετικό οξύ όπου στο θετικό κομμάτι της κυψέλης συγκεντρώνονται ζεύγη ιόντων οξειδίου του βαναδίου ($\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{+2}$) ενώ στο αρνητικό κομμάτι συγκεντρώνονται τα ζεύγη ιόντων βαναδίου ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$). Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των ηλεκτρολυτών της VRB είναι το διακριτικό χρώμα του καθενός από τα διαλύματα των διαφορετικών καταστάσεων οξείδωσης όπου το V(II) είναι βιολετί, το V(III) πράσινο, το V(IV) μπλέ και το V(V) κίτρινο. Το χαρακτηριστικό αυτό επιτρέπει όχι μόνο τον ποιοτικό οπτικό προσδιορισμό της κατάστασης της φόρτισης (SoC) αλλά και τον ποσοτικό προσδιορισμό μέσω φασματοσκοπικών εργαλείων. Οι αντιδράσεις κατά την φόρτιση στο θετικό και στο αρνητικό ηλεκτρόδιο καθώς και η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται στην κυψέλη δίνεται παρακάτω [32]:

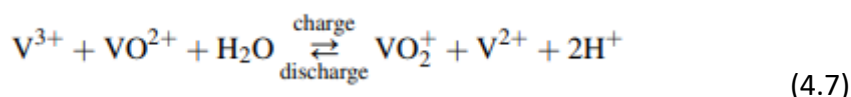
Αντίδραση στο θετικό ηλεκτρόδιο:



Αντίδραση στο αρνητικό ηλεκτρόδιο:



Συνολική αντίδραση στην κυψέλη:



Εφόσον ο ηλεκτρολύτης της κυψέλης αποτελείται από 2M βαναδίου και 5M θεικού οξέος τότε η μπαταρία μπορεί να αποκτήσει δυναμικό της τάξεως των 1.4V για 50% SoC (state of charge) και 1.6V για 100% SoC. Με τη συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε ηλεκτρολύτη η G1 VRB επιτυγχάνει τιμές ειδικής ενέργειας μεταξύ 25 και 30 Wh/kg ενώ η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 10 και 40°C, τιμές οι οποίες εξαρτώνται από τη διαλυτότητα κορεσμού των ιόντων βαναδίου [V(II) και V(III)] στο χαμηλότερο θερμοκρασιακό όριο και τη θερμική καθίζηση του V(V) σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η καθίζηση είναι μια διαδικασία η οποία πρέπει να αποφευχθεί στο διάλυμα. Η πιο αξιόλογη ενέργεια για την αποφυγή της καθίζησης είναι η μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων βαναδίου έως ένα συγκεκριμένο σημείο έτσι ώστε τα ιόντα βαναδίου να βρίσκονται κάτω από το σημείο κορεσμού τους. Αν και με αυτό τον τρόπο η ειδική τιμή της ενέργειας της μπαταρίας πέφτει μεταξύ 15-20 Wh/kg, το εύρος αυτό είναι αποδεκτό στις περισσότερες στατικές εφαρμογές όπου δεν υπάρχουν περιορισμοί όσο αναφορά το μέγεθος και το βάρος καθώς η ειδική ενέργεια παραμένει στα επιθυμητά επίπεδα. Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί η τεχνολογία γύρω από τα δομικά μέρη της VRB με το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας να έχει πραγματοποιηθεί από την καθηγήτρια Maria Skyllas-Kazacos και τους συνεργάτες της στο πανεπιστήμιο του UNSW. [32]

Κατασκευή ηλεκτροδίων

Μέσα από αρκετές δοκιμές έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση επιστρώσεων γραφίτη και άνθρακα είναι οι πιο αξιόλογες επιλογές για την κατασκευή τόσο του θετικού όσο και του αρνητικού μέρους της κυψέλης. Επίσης, η χρήση διαφορετικών συνδυασμών στρωμάτων (τσόχα) γραφίτη και άνθρακα προσδίδουν αυξημένη μηχανική και χημική ισορροπία στη μπαταρία. Τα περισσότερα μεταλλικά υλικά δεν επιλέγονται για τη δημιουργία των ηλεκτροδίων της μπαταρίας εξαιτίας της μεγάλης διάβρωσης που παρουσιάζουν τα ιόντα V(V) όταν το θετικό μέρος της κυψέλης είναι πλήρως φορτισμένο [32].

Προκειμένου να βελτιωθεί η ηλεκτροχημική δράση των ουσιών των ηλεκτροδίων, έχουν εκτιμηθεί διαφορετικές μέθοδοι (χημικοί, θερμικοί και ηλεκτροχημικοί) για την ενίσχυση αυτών των στρώσεων (τσόχα) γραφίτη και άνθρακα. Μέσω της θερμικής ενεργοποίησης των στρωμάτων του γραφίτη, αυξάνεται τόσο η απόδοση του δυναμικού (voltage efficiency) κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της αποφόρτισης όσο και η ποσότητα του οξυγόνου που δημιουργείται στις στρώσεις (τσόχα) του γραφίτη. Η ανάπτυξη δεσμών οξυγόνου ανάμεσα στις στρώσεις (τσόχα) γραφίτη συνδέεται με βελτιωμένη απόδοση της κυψέλης. Ακόμη, επιχειρήθηκε η χημική επεξεργασία των στρωμάτων με τη χρήση θεικού και νιτρικού οξέος αλλά και συνδυασμό των δύο. Με αυτόν το τρόπο παρατηρήθηκε βελτίωση στην απόδοση της κυψέλης εφόσον αναπτύχθηκαν δεσμοί οξυγόνου. Τέλος, παρατηρήθηκε εξαιρετική ηλεκτροχημική δραστηριότητα στη G1 VRB με τη χρήση καταλυτών, όπως το ιρίδιο (iridium), για την κατασκευή των ηλεκτροδίων μέσα σε διάλυμα από θεικό οξύ. [32]

Έμφαση έχει δοθεί και στο διπολικό σχεδιασμό των ηλεκτροδίων των VRB και τον εντοπισμό υλικών για την κατασκευή και τη συμπεριφορά αυτών των ηλεκτροδίων κάτω από συνθήκες κανονικής λειτουργίας και υπερφόρτισης της μπαταρίας. Κατά κύριο λόγο, τα διπολικά ηλεκτρόδια κατασκευάζονται με την άσκηση θερμικής πίεσης του στρώματος (τσόχα) του γραφίτη πάνω σε κάθε πλευρά ενός πλαστικού υποστρώματος έτσι ώστε κάθε ένα του στρώματος (τσόχα) να έρθει σε ηλεκτρική επαφή με το αγώγιμο πληρωτικό (conductive filler) μέσα στο πλαστικό υπόστρωμα. Όσο αναφορά τα υλικά των διπολικών ηλεκτροδίων έχει διαπιστωθεί πως συνθετικά υλικά από πολυμερή άνθρακα τροποποιημένα με ενώσεις καοτσούκ (rubber) προσδίδουν εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενώ είναι αδιαπέραστα από τον εξαιρετικά διαβρωτικό ηλεκτρολύτη από βανάδιο. [32]

Νεότεροι σχεδιασμοί εκμεταλλεύονται την πρόοδο στη δημιουργία και την παραγωγή ενισχυμένων ηλεκτροδίων από γραφίτη. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνονται ελαφρύτερες και λιγότερο ογκώδεις μπαταρίες ενώ αυξάνεται και η αντίσταση της κυψέλης. Βέβαια, οι νέοι σχεδιασμοί είναι ακριβότεροι και σχετικά εύθραυστοι με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγάλη προσοχή κατά το χειρισμό τους. Επίσης, εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία σε περίπτωση υπερφόρτωσης ενώ αρχίζουν να αποσυνθέτονται όταν υπάρχει ανάπτυξη οξυγόνου. [32]

Κατασκευή διαχωριστικής μεμβράνης

Η κατασκευή της διαχωριστικής μεμβράνης αποτέλεσε ένα ιδιαίτερα δύσκολο έργο στα πρώτα χρόνια της δημιουργίας και διάθεσης της VRB. Κύριοι παράγοντες αποτέλεσαν το αυξημένο κόστος κατά την κατασκευή καθώς και η ασταθής χημική ισορροπία που παρουσίαζε η μεμβράνη. Γενικά, τα χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει μία μεμβράνη VRB είναι: καλή χημική ισορροπία μέσα στο οξειδωτικό διάλυμα βαναδίου [V(V)], χαμηλή διαπερατότητα από τα ιόντα βαναδίου, υψηλή αγωγιμότητα των πρωτονίων και να μπορεί να ανταπεξέλθει τους ρύπους που δημιουργούνται από ατέλειες διότι λόγω των ατελειών αναπτύσσεται χαμηλής καθαρότητας οξείδιο του βαναδίου το οποίο ρίχνει σημαντικά το κόστος της παρασκευής του ηλεκτρολύτη (το οξείδιο του βαναδίου χρησιμοποιείται για την δημιουργία του ηλεκτρολύτη). [32]

Στα μέσα του 1990 αναπτύχθηκαν οι πρώτες αξιόλογες τεχνολογίες μεμβρανών. Η ανιοντική μεμβράνη New Selemion Type 2, μέσα από μία δοκιμή διάρκειας 6 μηνών, ήταν σε θέση και να διατηρεί την αντίστασή της αλλά και τη διαχυτότητά της ενώ η απώλεια βάρους της ήταν αμελητέα μετά από εμβάπτιση μέσα σε διάλυμα βαναδίου [V(V)] για 2 μήνες. Επίσης, μεμβράνες, για τις G1 VRB, με εξαιρετική απόδοση αναπτύχθηκαν και από τις ιαπωνικές εταιρείες Kashima-Kita Electric Power Corporation και την Sumitomo Electric Industries. Βέβαια, οι μεμβράνες των εταιρειών απαιτούσαν μεγαλύτερο κόστος καθώς υπέφεραν από εκτεταμένη ρύπανση από ακαθαρσίες πυριτίου μέσα στον ηλεκτρολύτη από βανάδιο με αποτέλεσμα την ανάγκη να περιέχεται υψηλής καθαρότητας πεντοξείδιο του βαναδίου στην παρασκευή του ηλεκτρολύτη. [32]

Από το 2005 και έπειτα έχουν διενεργηθεί περαιτέρω έρευνες με σκοπό την δημιουργία καλύτερων μεμβρανών. Χαρακτηριστικά, από το 2005 έως το 2007 η εταιρεία V-fuel σύγκρινε

αρκετές τεχνολογίες μεμβρανών με σκοπό να αξιολογηθεί η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά στη G1 VRB. Οι δοκιμαστικές μεμβράνες τοποθετήθηκαν μέσα σε 2M ηλεκτρολύτη βαναδίου [V(V)] για μία περίοδο 5 ετών, με την κατιοντική μεμβράνη VF11 να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Μετά την ανάδυση της VF11 δεν παρατηρήθηκε καμία αλλοιότητα κατά μήκος της επιφάνειάς της με αποτέλεσμα να θεωρείται ως μία αρκετά σταθερή μεμβράνη. Επιπρόσθετα, η συγκεκριμένη μεμβράνη διαθέτει σχετικά χαμηλό κόστος ενώ πέτυχε και αποδόσεις κοντά στο 80% μετά την εφαρμογή της μέσα σε μία διάταξη των 5 με 10kW όπου έγινε χρήση του G1 ηλεκτρολύτη θειικού βαναδίου. Ακόμη, μη φθοριούχες μεμβράνες έχουν αποτελέσει αξιόλογες επιλογές για τις G1 VRB εξαιτίας του χαμηλού κόστους, της χαμηλής αντίστασης και της υψηλής ιοντικής επιλεκτικότητας (η ιδιότητα να επιτρέπουν συγκεκριμένα ιόντα να διέρχονται από την επιφάνειά τους) που διαθέτουν. [32]

Πέρα από το κόστος, ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας για τις μεμβράνες είναι η συμπεριφορά που παρουσιάζουν ως προς την κινητικότητα του νερού. Η επιλεκτική μεταφορά νερού μέσα από τη μεμβράνη μπορεί να οδηγήσει στην αραίωση του ενός ηλεκτρολύτη στο πρώτο μισό της κυψέλης και στην υπερμεγέθη συγκέντρωση του άλλου ηλεκτρολύτη στο δεύτερο μισό της κυψέλης με αποτέλεσμα όχι μόνο την υπερχειλίση της δεξαμενής όπου περιέχεται το διάλυμα αλλά και την καθίζηση αλάτων βαναδίου στην κυψέλη. Μέσα από εκτενή έρευνα στο πανεπιστήμιο του UNSW διαπιστώθηκε ότι πραγματοποιείται ογκομετρική μεταφορά κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της αποφόρτισης της VRB με την μεταφορά αυτή να εξαρτάται από τον ιοντικό τύπο της μεμβράνης. Για ανιοντικές μεμβράνες, η ογκομετρική μεταφορά κλείνει προς το αρνητικό μισό της κυψέλης ενώ για κατιοντικές μεμβράνες η ογκομετρική μεταφορά κλείνει προς το θετικό μισό. Προκειμένου να αποφευχθεί η ογκομετρική μεταφορά, η προεπεξεργασία (pretreatment) της μεμβράνης αποτελεί μία διαδικασία που μειώνει σε μεγάλο βαθμό τη μεταφορά του νερού ενώ η τοποθέτηση εναλλασσόμενων ανιοντικών-κατιοντικών μεμβρανών περιορίζει το φαινόμενο της μεταφοράς. [32]

Η διαπερατότητα της μεμβράνης (από τα ιόντα βαναδίου) αποτελεί έναν αξιοσημείωτο παράγοντα ο οποίος επηρεάζει την ενεργειακή απόδοση της κυψέλης διότι διαφορετικοί βαθμοί διείσδυσης των ιόντων του αρνητικού και του θετικού μέρους της κυψέλης μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση της συγκέντρωσης των διαθέσιμων ηλεκτροενεργών ιόντων και τελικά στη μείωση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της αποφόρτισης. Η διάχυση των ιόντων βαναδίου από το ένα μέρος της κυψέλης στο άλλο προωθεί την αυτοεκφόρτιση της μπαταρίας με επακόλουθο τη σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας ιδιαίτερα όταν οι αντλίες βρίσκονται εκτός λειτουργίας. Μέσα από την πειραματική εργασία της καθηγήτριας Maria Skyllas-Kazacos και των συνεργατών της διαπιστώθηκε η συσσώρευση ιόντων βαναδίου στο θετικό μισό μέρος της κυψέλης με αντίστοιχη μείωση των ιόντων βαναδίου στο αρνητικό μισό μέρος. Επομένως, ο ορθός σχεδιασμός της κυψέλης καθώς και η ύπαρξη ενός συστήματος ελέγχου των αντλιών αποτελούν τις πιο εύστοχες κινήσεις για την αποφυγή της υπερθέρμανσης της κυψέλης και την αποφυγή θερμικών αναταραχών όπως για παράδειγμα την ροή του κρύου ηλεκτρολύτη στη θερμή κυψέλη που μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία σοβαρής βλάβης της συστοιχίας. [32]

Κατασκευή ηλεκτρολύτη

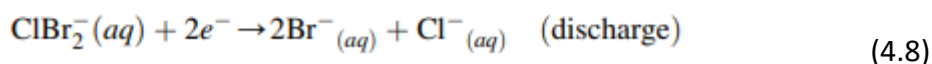
Η έρευνα, η οποία πραγματοποιήθηκε στο πανεπιστήμιο UNSW (University of New South Whales), γύρω από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη εστίασε στη βελτιστοποίηση της συγκέντρωσης του διαλύματος θειικού οξέος με σκοπό τη μεγιστοποίηση της διαλυτότητας των ιόντων βαναδίου [V(II), V(III), V(IV), V(V)] τα οποία παράγονται κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της αποφόρτισης της κυψέλης έτσι ώστε να αποφευχθεί η καθίζηση κατά τη θερμοκρασία λειτουργίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διαλυτότητα των ιόντων V(II), V(III) και V(IV) αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος του θειικού οξέος ενώ για τα ιόντα V(V) παρατηρήθηκαν τα αντίθετα αποτελέσματα. Σε γενικές γραμμές, μία VRB με 2M ηλεκτρολύτη βαναδίου παρουσίασε σταθερή λειτουργία σε 5M διαλύματος θειικού οξέος μεταξύ 10 και 40°C, με το φαινόμενο της καθίζησης να εμφανίζεται στο θετικό και στο αρνητικό μισό της κυψέλης όταν αυτή βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασιακές τιμές για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα δίχως την ύπαρξη φορτίσεων και αποφορτίσεων. [32]

Η καθίζηση των ιόντων βαναδίου είναι αποτέλεσμα του υπερκορεσμού του διαλύματος. Προκειμένου να περιοριστεί το φαινόμενο αυτό είναι απαραίτητο να αυξηθεί η συγκέντρωση των οξειδοαναγωγικών ιόντων του ηλεκτρολύτη είτε μέσω την προσθήκης ενός σταθεροποιητικού παράγοντα είτε ενός αναστολέα καθίζησης στον ηλεκτρολύτη. Το εγχείρημα αυτό πραγματοποιήθηκε και πάλι από την καθηγήτρια Maria Skyllas-Kazacos και τους συνεργάτες της. Χαρακτηριστικά, υπερκορεσμένα διαλύματα θειικού βαναδυλίου των 4M ετοιμάστηκαν μαζί με πρόσθετα όπως εξαμεταφοσφωρικό νάτριο (SHMP), θειικό κάλιο (K_2SO_4), θειικό λίθιο (Li_2SO_4) και ουρία. Από αυτά το SHMP, το K_2SO_4 και η ουρία ήταν σε θέση να μειώσουν το ρυθμό ανάπτυξης της καθίζησης και του ρυθμού παραγωγής κρυστάλλων στο διάλυμα υπερκορεσμένου θειικού βαναδυλίου. Παρόλες τις ενέργειες, η καθίζηση αποτελεί ένα φαινόμενο το οποίο δεν μπορεί να αποφευχθεί για διαλύματα με συγκέντρωση ιόντων βαναδίου μεγαλύτερη των 2M. Επομένως, όλες οι G1 VRB διαθέτουν συγκέντρωση των 2M, με ειδική ενέργεια 15 με 20Wh/kg ενώ η κατάσταση φόρτισης (SoC) βρίσκεται μεταξύ 20 και 80%. [32]

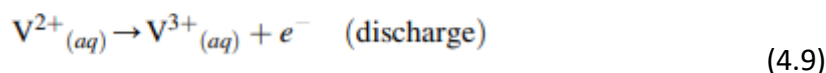
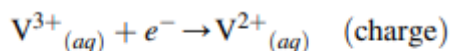
4.1.3.2 Μπαταρίες ροής θαναδίου δεύτερης γενιάς (G2 VRB)

Οι μπαταρίες G1 VRB παρέχουν αξιόλογες τιμές ειδικής ενέργειας και ενεργειακής πυκνότητας σε στατικές εφαρμογές, παρόλο αυτά όμως οι τιμές αυτές δεν ήταν επαρκής για την εφαρμογή τους στον ταχύτατα αναπτυσσόμενο κλάδο των ηλεκτροκίνητων οχημάτων. Ως αποτέλεσμα, η ερευνητική ομάδα του πανεπιστημίου του UNSW προχώρησε στην ανάπτυξη της G2 VRB το 2001 η οποία μπορεί να διαθέσει έως και τη διπλάσια ειδική ενέργεια και ενεργειακή πυκνότητα από ότι η G1 VRB. Η G2 VRB χρησιμοποιεί έναν ηλεκτρολύτη από βρωμιούχο/χλωριούχο βανάδιο και στα δύο μέρη της κυψέλης, με το αρνητικό μισό της κυψέλης να αξιοποιεί το οξειδοαναγωγικό ζεύγος V^{2+}/V^{3+} ενώ το θετικό μισό να αξιοποιεί είτε το ζεύγος $Br^-/ClBr_2$ είτε το ζεύγος $Cl^-/BrCl_2$. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις κατά τη φόρτιση και την αποφόρτιση του κάθε μέρους της κυψέλης της G2 VRB [32]:

Αντίδραση στο θετικό ηλεκτρόδιο:



Αντίδραση στο αρνητικό ηλεκτρόδιο:



Εφόσον η G2 VRB χρησιμοποιεί τον ίδιο ηλεκτρολύτη και στα δύο μέρη της κυψέλης, δεν εμφανίζονται προβλήματα ανάμειξης των ηλεκτρολυτών (όπως στις G1 VRB) με αποτέλεσμα το διάλυμα να έχει πρακτικά άπειρο διάστημα ζωής. Όπως προαναφέρθηκε, η μπαταρία G2 είναι σε θέση να αποκτήσει διπλάσιες τιμές ειδικής ενέργειας και ενεργειακής πυκνότητας από ότι η G1 διότι διαθέτει ηλεκτρολύτη της τάξης των 4M έναντι 2M της G1. Επιπρόσθετα, με την έλλειψη ζευγών V(IV)/V(V) δεν πραγματοποιείται θερμική καθίζηση του V(V) ενώ μαζί με την αυξημένη διαλυτότητα των άλλων ιόντων βαναδίου, η G2 VRB μπορεί να λειτουργήσει σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 0 έως 50°C. Όμως, η μπαταρία μέσα από τη λειτουργία της απελευθερώνει αέρια βρωμίου τα οποία είναι μη επιθυμητά ενώ για την αποφυγή τους απαιτούνται παράγοντες βρωμίου. Οι παράγοντες συνδυάζονται με το βρώμιο και με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται βαρύ λάδι το οποίο πέφτει στον πυθμένα. Το πρόβλημα με την προσθήκη των παραγόντων βρωμίου είναι ότι ανεβάζουν πολύ το κόστος του ηλεκτρολύτη και την καθιστούν μία μη ανταγωνιστική επιλογή, επομένως είναι αναγκαία η ανάπτυξη νέων οικονομικότερων μεθόδων για την αντιμετώπιση της απελευθέρωσης αερίων βρωμίου. [32]

4.1.3.3 Μπαταρίες ροής θαναδίου τρίτης γενιάς (G3 VRB)

Η G3 VRB αποτελεί τη νεότερη τεχνολογία μπαταρίας ροής θαναδίου και αναπτύχθηκε από την Pacific Northwest National Laboratories (PNNL). Η συγκεκριμένη μπαταρία χρησιμοποιεί έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος αποτελείται από την ανάμειξη θειικού και υδροχλωρικού οξέος. Με την εισαγωγή του υδροχλωρικού οξέος, ο νέος ηλεκτρολύτης αυξάνει τη διαλυτότητα των τεσσάρων ιόντων θαναδίου σε ένα μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος (συγκεκριμένα από 0 έως 60°C) από αυτό που παρατηρείται στη G1 και στη G2. Ο ηλεκτρολύτης θειικού-υδροχλωρικού οξέος βρίσκεται και στα δύο μισά μέρη της κυψέλης επομένως δεν εμφανίζονται προβλήματα ανάμειξης δύο διαφορετικών ηλεκτρολυτών με συνέπεια η μπαταρία να μην υφίσταται πτώση της χωρητικότητάς της. Επιπλέον, η G3 διαθέτει συγκέντρωση ιόντων θαναδίου της τάξης των 2.7M η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν της G1. Παρόλο που η ειδική ενέργεια και η ενεργειακή πυκνότητα της G3 είναι σχετικά μικρότερη από αυτή της G2 [ειδική ενέργεια: (G1) 25-40Wh kg⁻¹ έναντι (G2) 25-50Wh kg⁻¹, ενεργειακή πυκνότητα: (G1) 35-55Wh l⁻¹ έναντι (G2) 35-70Wh kg⁻¹], η μπαταρία δεν χρησιμοποιεί βρώμιο με αποτέλεσμα να έχει χαμηλότερο κόστος σε σύγκριση με τη G2 VRB. Ένα ζήτημα που εμφανίζει η G3 VRB έχει να κάνει με την παρουσία των ιόντων χλωρίου στον ηλεκτρολύτη τα οποία μπορεί να οδηγήσουν στην ανάπτυξη χλωρίου στο θετικό ηλεκτρόδιο

κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Βέβαια, μέσα από πειράματα έχει διαπιστωθεί ότι η πιθανότητα ανάπτυξη χλωρίου είναι εξαιρετικά μικρή όταν η μπαταρία βρίσκεται κάτω από κανονικές συνθήκες λειτουργίας. [32]

4.1.4 Απόδοση μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής

Η απόδοση της VRB εκτιμάται, όπως και όλων των μπαταριών ροής γενικότερα, ως προς τη διάρκεια ζωής των κύκλων φόρτισης και αποφόρτισης (cycle life) και το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να αποθηκευτεί στη μπαταρία (round trip energy efficiency) το οποίο με τη σειρά της καθορίζεται από την **coulombic efficiency** και την **voltage efficiency**.

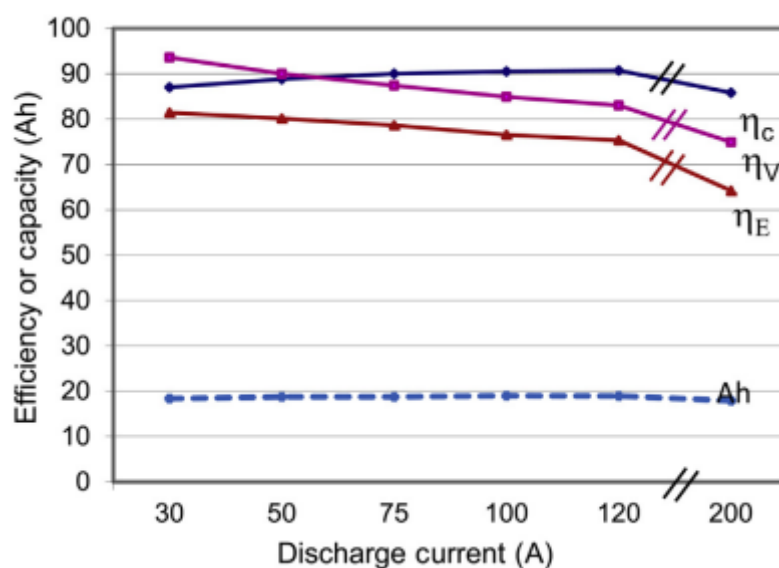
Η διάρκεια ζωής των κύκλων φόρτισης και αποφόρτισης (cycle life) εξαρτάται τόσο από τα υλικά κατασκευής της κυψέλης όσο και από το σύστημα διαχείρισης της μπαταρίας το οποίο είναι υπεύθυνο για τη λειτουργική κατάσταση της μπαταρίας. Χαρακτηριστικά, το σύστημα διαχείρισης πρέπει να αποτρέπει την υπερφόρτωση της μπαταρίας διότι με αυτό τον τρόπο προκαλείται ζημιά στο θετικό ηλεκτρόδιο. Με τη σωστή χρήση του συστήματος διαχείρισης οι κύκλοι φόρτισης και αποφόρτισης μπορεί να ξεπεράσουν τους 200000 σε αριθμό. Γενικότερα, η ζωή της μπαταρίας εξαρτάται από την ικανότητα της μεμβράνης να μην παρουσιάζει αλλαγές στην κατάστασή της μέσα στο εξαιρετικά διαβρωτικό διάλυμα V(V) στο φορτισμένο θετικό μισό μέρος της κυψέλης. Οι σύγχρονες μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν έως και 10 χρόνια προτού απαιτηθεί συντήρηση της τεχνολογίας τους. [32]

Το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να αποθηκευτεί στην μπαταρία (round trip efficiency) εξαρτάται από την γεωμετρία και το σχεδιασμό της κυψέλης καθώς και από τον τύπο υλικού για την κατασκευή της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων.

Η **coulombic efficiency** επηρεάζεται από την ανάπτυξη αερίων κατά τη διάρκεια της φόρτισης και την αυτοεκφόρτιση της μπαταρίας που προκαλείται από τη διάχυση των ιόντων βαναδίου κατά μήκος της μεμβράνης. Η ανάπτυξη αερίων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών κατασκευής των ηλεκτροδίων για την παραγωγή υδρογόνου στο θετικό ηλεκτρόδιο και την παραγωγή οξυγόνου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Η παραγωγή οξυγόνου επηρεάζεται από την ύπαρξη ατελειών, όπως ο χαλκός, στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη ο οποίος τείνει να εναποθέτεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Οι ατέλειες θα πρέπει να ελέγχονται διότι μπορούν να προκαλέσουν την ανάπτυξη αερίων τα οποία όχι μόνο μειώνουν την coulombic efficiency αλλά αποσταθεροποιούν την ισορροπία μεταξύ του θετικού και του αρνητικού μέρους της κυψέλης οδηγώντας σε μείωση της χωρητικότητας της μπαταρίας. Επιπρόσθετα, το δοχείο του αρνητικού ηλεκτρολύτη θα πρέπει να είναι είτε σφραγισμένο είτε να διαθέτει κάποιο αδρανές επικάλυμμα έτσι ώστε ο ηλεκτρολύτης να έρχεται όσο το δυνατόν λιγότερο σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Η επαφή του αέρα με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη προκαλεί την οξείδωση των ιόντων V^{2+} στο αρνητικό μέρος της κυψέλης. Ακόμη, πτώση στην coulombic efficiency προκαλεί η αυτοεκφόρτιση της μπαταρίας εξαιτίας της διάχυσης των ιόντων λιθίου κατά μήκος της μεμβράνης. [32]

Η **voltage efficiency** καθορίζεται από τις ωμικές απώλειες και από τις απώλειες λόγω πόλωσης (polarization losses) στην κυψέλη. Οι ωμικές απώλειες επηρεάζονται από την αντίσταση των μερών της κυψέλης ενώ οι απώλειες λόγω πόλωσης επηρεάζονται από τις καταλυτικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων της μπαταρίας. [32]

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι καμπύλες της **coulombic efficiency**, **voltage efficiency** και **energy efficiency** καθώς και η χωρητικότητα σε συνάρτηση αυξανόμενων τιμών του ρεύματος αποφόρτισης για μια τυπική μπαταρία 5kW G1 VRB όταν αυτή φορτίζεται με 30 A. Από το σχήμα διακρίνουμε ότι η μέγιστη απόδοση επιτυγχάνεται στα 30 A με την χωρητικότητα να παραμένει σχετικά σταθερή από 30 A έως και 120 A ενώ παρατηρείται μικρή πτώση της χωρητικότητας για τιμές κοντά στα 200 A. [32]



Εικόνα 4.2 Coulombic efficiency, Voltage efficiency, Energy efficiency και χωρητικότητα σε συνάρτηση του ρεύματος αποφόρτισης [32].

4.2 Εφαρμογές μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής από τον κόσμο και την Ευρώπη

4.2.1 Subaru Wind Park

Ένα από τα πρώτα και μεγαλύτερα συστήματα G1 VRB αποτέλεσε η εφαρμογή της εταιρείας Sumitomo Electric Industries στο **αιολικό πάρκο Subaru** στην περιοχή του Hokkaido της Ιαπωνίας το 2005 με την μπαταρία να χρησιμοποιείται για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από τις ανεμογεννήτριες. Η μπαταρία διαθέτει ισχύ 4MW και χωρητικότητα 6MW. Μέσα από τη λειτουργία της μπαταρίας για τρία χρόνια, παρατηρήθηκε κυκλική απόδοση της τάξης του 80% ενώ επιτεύχθηκαν περισσότεροι από 270.000 κύκλοι φόρτισης. [32],[34]

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά μπαταρίας VRB αιολικού πάρκου Subaru.

	Ισχύς	Διάρκεια	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
G1 VRB SUBARU	4MW	1.5h(ώρες)	6MWh	30.6MW

4.2.2 GD Power Longyuan Woniushi ES Station

Στην Κίνα και συγκεκριμένα στην επαρχία Liaoning εντοπίζεται το έργο **GD Power Longyuan Woniushi ES Station**. Η μπαταρία διαθέτει ισχύς της τάξης των 5MW και χωρητικότητα 10MWh, κατασκευάστηκε από την εταιρεία Rongke Power και ενσωματώθηκε στο αιολικό πάρκο της περιοχής μεγέθους 49.5MW. Το έργο τέθηκε σε λειτουργία το 2012 και συνεχίζει να βρίσκεται σε λειτουργία ακόμη και σήμερα. [34],[35]

Πίνακας 4.2 Χαρακτηριστικά μπαταρίας VRB GD Power Longyuan Woniushi ES Station.

	Ισχύς	Διάρκεια	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
GD Power Longyuan Woniushi ES Station	5MW	2h(ώρες)	10MWh	49.5MW

4.2.3 Bosch Wind Park

Στην περιοχή του Braderup-Tinningstedt στο Schleswig-Holstein της Γερμανίας υπάρχει ένα από τα μεγαλύτερα ευρωπαϊκά έργα VRB, το **Bosch Wind Park**. Χαρακτηριστικά, το αιολικό πάρκο της περιοχής κατασκευάστηκε το 2013 και αποτελείται, πλέον, από οκτώ ανεμογεννήτριες με συνολική ικανότητα 26.7MW. Το έργο αποτελείται από μία μπαταρία ιόντων λιθίου από την εταιρεία Sony με ισχύ 2MW και χωρητικότητα 2MWh η οποία χρησιμοποιείται για την υποστήριξη του δικτύου για μικρά χρονικά διαστήματα και μία VRB από τις εταιρείες Bosch και Vanadis, με ισχύ 325kW και χωρητικότητα 1MWh. Η VRB χρησιμοποιείται για την μακροχρόνια αποθήκευση της ενέργειας που παράγεται από τις ανεμογεννήτριες. [34],[36]

Πίνακας 4.3 Χαρακτηριστικά μπαταρίας VRB Bosch Wind Park.

	Ισχύς	Διάρκεια	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
Bosch Wind Park VRB	325kW	4h(ώρες)	1MWh	26.7MW

4.2.4 Smart Region Pullworm

Στη Βόρεια Γερμανία και στο νησί Pullworm υπάρχει το έργο **Smart Region Pullworm**. Το νησί απαρτίζεται από περίπου 1200 μόνιμους κατοίκους οι οποίοι προμηθεύονται, κατά κύριο

λόγο, ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές και συγκεκριμένα 300kW από ανεμογεννήτριες και 780kW από φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις. Επειδή πολλές φορές η παραγωγή των ανανεώσιμων συστημάτων ξεπερνούσε την απαιτούμενη ζήτηση, ήταν απαραίτητη η χρήση ενός συστήματος αποθήκευσης ενέργειας. Μία μπαταρία ιόντων λιθίου ισχύος 1MW και χωρητικότητας 560kWh χρησιμοποιείται για σύντομα χρονικά διαστήματα για την εξισορρόπηση του δικτύου ενώ μία μπαταρία VRB ισχύος 200kW και χωρητικότητας 1.6MWh χρησιμοποιείται για την μακροπρόθεσμη (αρκετές ώρες έως μερικές μέρες) αποθήκευση ενέργειας. [34],[37]

Πίνακας 4.4 Χαρακτηριστικά μπαταρίας VRB Smart Region Pullworm.

	Ισχύς	Διάρκεια	Χωρητικότητα	Μέγεθος ΑΠΕ
Smart Region Pullworm VRB	200kW	8h(8ώρες)	1.6MWh	1.08MW(συνολικά)

4.3 Οικονομικά στοιχεία μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου (VRB)

Οι μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου (VRB) αποτελούν μία νεότερη τεχνολογία μπαταρίας οι οποία μπορεί να αποθηκεύσει ενέργεια για μεγάλα χρονικά διαστήματα (από πολλές ώρες έως και μερικές μέρες). Στη συνέχεια παρουσιάζονται οικονομικά στοιχεία γύρω από το κόστος των μπαταριών VRB ενώ παρατίθενται και οι τιμές που προβλέπεται να έχει η συγκεκριμένη τεχνολογία για το έτος 2025 ενώ επεξηγούνται και οι οικονομικοί παράγοντες του πίνακα. [15]

Parameter	Redox Flow Battery	
	2018	2025
Capital Cost – Energy Capacity (\$/kWh)	435-952 555	(326-643) (393)
Power Conversion System (PCS) (\$/kW)	230-470 350	(184-329) (211)
Balance of Plant (BOP) (\$/kW)	80-120 100	(75-115) (95)
Construction and Commissioning (\$/kWh)	173-207 190	(164-197) (180)
Total Project Cost (\$/kW)	2,742-5,226 3,430	(2,219-3,804) (2,598)
Total Project Cost (\$/kWh)	686-1,307 858	(555-951) (650)
O&M Fixed (\$/kW-yr)	10	(8)
O&M Variable (cents/kWh)		0.03
System Round-Trip Efficiency (RTE)	0.675	(0.7)
Annual RTE		0.40%
Degradation Factor		
Response Time (limited by PCS)		1 sec
Cycles at 80% Depth of Discharge		10,000
Life (Years)		15
MRL	8	(9)
TRL	7	(8)

Εικόνα 4.3 (Τα δεδομένα υπολογίζονται για την αποφόρτιση μίας τυπικής μπαταρίας σε 4 ώρες) [15].

Κόστος Κεφαλαίου (Capital cost) : σχετίζεται με την προμήθεια της μονάδας της μπαταρίας που έχει συνεχές ρεύμα (DC). Περιλαμβάνει το κόστος για τα ηλεκτρόδια, τον ηλεκτρολύτη και το διαχωριστή (separator). Υπολογίζεται σε \$/kWh. Αυτή τη στιγμή, οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου έχουν το πιο χαμηλό κόστος σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες μπαταριών με τις τιμές τους να βρίσκεται στα \$132/kWh (η συνολική πτώση είναι της τάξεως του 89% σε σύγκριση με το 2010 όπου η τιμή ήταν \$1200/kWh).

Σύστημα ελέγχου κατάστασης ισχύος (PCS): το συγκεκριμένο σύστημα περιλαμβάνει το δοχείο της συσκευής καθώς και τα χειριστήρια του μετατροπέα (inverter control). Επιπρόσθετα το κόστος των PCS προβλέπεται ότι θα μειωθεί και αυτό οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτον διότι η τάση του συστήματος αυξάνεται συνεχώς και δεύτερον διότι η παραγωγή των συστημάτων PCS διευρύνεται κάθε χρόνο. Το κόστος υπολογίζεται σε \$/kW. Το δυναμικό του συστήματος των μπαταριών ιόντων-λιθίου κυμαίνεται ανοδικά με τιμές όπου εκκινούσαν από 75-1000 V DC σε 1000-1500 V DC.

Ισολογισμός αποθηκευτικής μονάδας (Balance Of Plant): πρόκειται για το σύνολο της καλωδίωσης της μονάδας, τους συνδεδεμένους μετασχηματιστές και τον βοηθητικό εξοπλισμό που απαιτείται για την λειτουργία της. Υπολογίζεται σε \$/kW. Χαρακτηριστικά, ακόμα και για υψηλά δυναμικά κυψελών όπως στις μπαταρίες ιόντων-λιθίου, πολλοί πάροχοι επιλέγουν κυψέλες με χαμηλή Ah χωρητικότητα με σκοπό να αυξήσουν την αξιοπιστία και την ασφάλεια.

Κατασκευή και ανάθεση (Construction and Commissioning): αφορά τα κόστη σχετικά με την κατασκευή των σχεδίων της εγκατάστασης, τη μεταφορά του απαραίτητου εξοπλισμού και τις εργατοώρες που απαιτούνται για να είναι σε θέση να λειτουργήσει η εγκατάσταση. Τα συγκεκριμένα κόστη δεν προβλέπεται να διακυμανθούν ιδιαίτερα στο μέλλον καθώς δεν συνδέονται με τη βελτίωση της τεχνολογίας των μπαταριών. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τον πίνακα 2.7.1, τα κόστη που παρουσιάζονται σχετικά με την **C&C** συγκεντρώθηκαν με βάση τον όγκο και το βάρος της μπαταρίας-BESS(battery energy storage system), παραβλέποντας το 'πληροφοριακό αποτύπωμα' του συστήματος της μπαταρίας (system footprint). Υπολογίζεται σε \$/kWh.

Σταθερή Λειτουργία και Συντήρηση (Fixed Operations and Maintenance): το ονομαζόμενο Fixed O&M περιλαμβάνει τα κόστη που χρειάζονται ώστε να βρίσκεται σε λειτουργία η μπαταρία κατά τη διάρκεια της οφέλιμης διάρκειας ζωής της. Η τιμή που παρουσιάζεται κανονικοποιείται σύμφωνα με την ονομαστική ισχύ της μπαταρίας και είναι σε \$/kW-yr (έτος).

Κυμαινόμενη Λειτουργία και Συντήρηση (Variable Operations and Maintenance): το Variable O&M όπως και το Fixed O&M αφορά το κόστος λειτουργίας της μπαταρίας κατά το ωφέλιμο διάστημα ζωής της όμως κανονικοποιείται σύμφωνα με την ετήσια ενέργεια αποφόρτισης. Γενικά τα κόστη του Variable O&M αφορούν διορθωτικές 'επεμβάσεις' που πραγματοποιούνται στο σύστημα της μπαταρίας κατά τη διάρκεια ζωής του. Υπολογίζεται σε cents-\$/kWh-yr (έτος).

Κυκλική απόδοση (Round-Trip Efficiency): είναι το ποσοστό της ενέργειας που επιστρέφει πάλι στο δίκτυο. Το ποσοστό αυτό προέρχεται από το αρχικό συνολικό ποσό ενέργειας μείον το ποσοστό που χρησιμοποιείται προκειμένου να φορτιστεί η μπαταρία. Οι απώλειες της μπαταρίας κατηγοριοποιούνται παρακάτω:

- Απώλεια χωρητικότητας Ah. Οι απώλειες Ah μπορεί να είναι υψηλές κατά τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας όμως είναι αμελητέες για κάθε κύκλο.
- Απώλειες που σχετίζονται με την εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας μειώνουν την τάση αποφόρτισης ενώ αυξάνουν την τάση φόρτισης.
- Από εφεδρικές πηγές όπως θερμότητα, εξαερισμό, κλιματιζόμενο περιβάλλον (HVAC), από συστήματα διαχείρισης μπαταριών (BMS-battery energy storage system), από συστήματα ελέγχου κατάστασης της ισχύος (PCS controls).

Στον πίνακα εμφανίζονται DC-DC (συνεχές ρεύμα) RTE για τη μπαταρία ιόντων-λιθίου.

Χρόνος Απόκρισης (Response Time): Ο χρόνος απόκρισης (Ramp Rate) είναι ο χρόνος που απαιτείται από το σύστημα (συνήθως από δευτερόλεπτα έως μερικά λεπτά) προκειμένου να μεταβεί από μία κατάσταση ηρεμίας (rest) σε μία κατάσταση όπου διαθέτει ενέργεια (rated power). Προφανώς μικροί χρόνοι απόκρισης είναι επιθυμητή και αυτό επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή αντιστροφέα (inverter) και το αντίστοιχο σχέδιο για το σύστημα της μπαταρίας.

Κύκλος ζωής (Cycle Life) : Ο κύκλος ζωής για μία μπαταρία ιόντων-λιθίου και γενικότερα για τα συστήματα των μπαταριών (εκτός από τις μπαταρίες ροής-flow battery) είναι μία εξίσωση του βάθους αποφόρτισής τους (DoD-Depth of Discharge).

Ημερολογιακή ζωή (Calendar Life) : η τιμή αυτού του παράγοντα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση λειτουργίας. Συγκεκριμένα, η ημερολογιακή ζωή ορίζεται ως η μέγιστη διάρκεια ζωής του συστήματος όταν αυτό δεν βρίσκεται σε λειτουργία. Επιπρόσθετα, η τιμή αυτή μειώνεται με αύξηση του βαθμού στον οποίο λειτουργεί η μπαταρία ή όταν η θερμοκρασία ξεπερνά την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Κατασκευαστικό επίπεδο (Manufacturing Readiness Level): το κατασκευαστικό επίπεδο (MRL) μας δίνει πληροφορίες για το πόσο ώριμη είναι η διαδικασία κατασκευής ενός συγκεκριμένου προϊόντος που σκοπεύουμε να χρησιμοποιήσουμε για την ανάπτυξη μιας ορισμένης τεχνολογίας. Οι τιμές μεταξύ των οποίων διακυμάνεται το MRL είναι από 1 (εντοπισμός βασικών κατασκευαστικών ζητημάτων) έως 10 (μεγάλη παραγωγή με ταυτόχρονη επίδειξη ιδιαίτερα ανταγωνιστικών κατασκευαστικών πρακτικών).

Τεχνολογικό επίπεδο (Technology Readiness Level): μέσω του TRL πραγματοποιείται η αξιολόγηση της φάσης στην οποία βρίσκεται η ανάπτυξη μίας τεχνολογίας. Όπως και στο MRL έτσι και εδώ η τιμή που μπορεί να έχει το TRL κυμαίνεται από 1 (διάκριση βασικών τεχνολογικών αρχών) έως 10 (επιτυχής λειτουργία του συστήματος για το καθορισμένο έργο).

4.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου (VRB)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μπαταριών οξειδοαναγωγικής ροής (VRB) δίνοντας με αυτόν τον τρόπο έμφαση στα χαρακτηριστικά που καθιστούν αυτό το είδος μπαταριών ως μία υποσχόμενη τεχνολογία, ενώ παράλληλα αναφέρονται και διάφορα προβλήματα που αντιμετωπίζει το συγκεκριμένο είδος μπαταρίας. [35]

4.4.1 Πλεονεκτήματα μπαταριών

- Είναι ιδιαίτερα ασφαλής καθώς ο ηλεκτρολύτης, στον οποίο αποθηκεύεται η παραγόμενη ενέργεια, αποτελεί ένα αραιό διάλυμα θειικού οξέος με ιόντα βαναδίου που βρίσκεται σε φυσιολογικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Ακόμα και μετά από εκτεταμένη λειτουργία της μπαταρίας, η απομάκρυνση της παραγόμενης θερμότητας του συστήματος είναι εξαιρετικά απλή με αποτέλεσμα να μην έχουν παρατηρηθεί περιστατικά όπου η μπαταρία να χάνει τη σταθερότητά της και να εκρήγνυται.
- Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής καθώς η ενέργεια αποθηκεύεται στον ηλεκτρολύτη και όχι στην άνοδο ή την κάθοδο με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η διάβρωση τους, παράγοντας ο οποίος μειώνει τη ζωή της μπαταρίας.
- Διαθέτουν δελεαστικό κόστος απόδοσης στη διάρκεια ζωής της μπαταρίας. Χαρακτηριστικά ο ηλεκτρολύτης αντανakλά το 30 με 50% του συνολικού κόστους της

μπαταρίας γεγονός ιδιαίτερα ευνοϊκό διότι μπορεί να ανακυκλωθεί και στη συνέχεια να επαναχρησιμοποιηθεί.

- Μπορούν να παραμείνουν εκτός λειτουργίας (αφόρτιστες) για, πρακτικά, άπειρο καιρό.
- Έχουν πολύ καλή απόδοση φόρτισης και αποφόρτισης με πολύ γρήγορη απόκριση ενώ η ενεργειακή του απόδοση (energy efficiency) φτάνει έως και το 80%.
- Μπορούν να κατασκευαστούν σε πολλά σχέδια εφόσον είναι εφικτή η ξεχωριστή σχεδίαση τόσο της ισχύος όσο και της χωρητικότητας της μπαταρίας οι οποίες εξαρτώνται από τον αριθμό των κελιών της διάταξης και τον ηλεκτρολύτη αντίστοιχα.
- Είναι περιβαλλοντικά φιλικές καθώς ο ηλεκτρολύτης αλλά και τα περισσότερα υλικά από τα οποία αποτελείται η μπαταρία μπορούν να ανακυκλωθούν και να χρησιμοποιηθούν εκ νέου.

4.4.2 Μειονεκτήματα μπαταριών

- Η διαχωριστική μεμβράνη των μπαταριών εμφανίζει δύο σημαντικά ζητήματα. Συγκεκριμένα η κατασκευή της μεμβράνης είναι ακριβή με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά το κόστος κατασκευής της μπαταρίας. Επίσης, πολλές φορές, ιόντα από το θετικό και τον αρνητικό ηλεκτρολύτη διαπερνούν την μεμβράνη με επακόλουθο να αναμειγνύονται τα δύο διαλύματα και τελικά να πέφτει η απόδοση και η διάρκεια ζωής της μπαταρίας.
- Ο ηλεκτρολύτης αντανάκλα το 30 με 50% του κόστους της μπαταρίας VRB, αριθμός ο οποίος είναι αρκετά μεγάλος.
- Η ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών είναι σχετικά χαμηλή κάτι που οφείλεται στην περιορισμένη διαλυτότητα των ιόντων βαναδίου.
- Έχουν μεγάλο μέγεθος και βάρος με αποτέλεσμα η μεταφορά τους να είναι αρκετά δύσκολη ενώ είναι κατάλληλες μόνο για μεγάλου μεγέθους εφαρμογές.
- Οι μπαταρίες έχουν έναν αρκετά περίπλοκο σχεδιασμό καθώς απαιτούνται πολλά βοηθητικά μέρη ενώ παράλληλα αυξάνεται και το κόστος εξαιτίας των πολλών εξαρτημάτων.
- Το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λειτουργεί η VRB είναι αρκετά μικρό με αποτέλεσμα να υποσκάπτεται η απόδοση της μπαταρίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα και Κριτική Ανάλυση

Στο τελευταίο κεφάλαιο πραγματοποιείται μία σύγκριση μεταξύ των κύριων και πιο σημαντικών χαρακτηριστικών των τριών κατηγοριών μπαταριών που προαναφέρθηκαν. Στον πίνακα 5.1 εμφανίζονται τόσο οικονομικά και τεχνικά στοιχεία όσο και περιβαλλοντικά ζητήματα που μπορεί να προκύψουν από τη χρήση των τριών μπαταριών. [38],[39],[40],[41],[42],[15]

Είναι εμφανές ότι η παγκόσμια κοινότητα κινείται προς μία πλήρως πράσινη μετάβαση τα επόμενα χρόνια όπου τα παροδοσιακά καύσιμα αντικαθίστανται με πιο φιλικές προς το περιβάλλον μορφές ενέργειας. Η στροφή αυτή έχει τοποθετήσει τις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας και τα τεχνολογικά μέσα που επιτρέπουν την εκμετάλλευσή τους (ΑΠΕ-ανεμογεννήτριες, φωτοβολταϊκά πάρκα κλπ) στο επίκεντρο αυτής της μετάβασης. Με την αυξανόμενη εγκατάσταση εφαρμογών ΑΠΕ υπάρχει η ανάγκη για τη χρήση συστημάτων αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας. Με αυτόν τον τρόπο φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι οι μπαταρίες, οι οποίες αποτελούν μία βασική κατηγορία των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, πρόκειται να έχουν έναν κομβικό ρόλο στο νέο παγκόσμιο ενεργειακό τοπίο.

Στην εργασία μελετήθηκαν τρία είδη μπαταριών: οι μπαταρίες μολύβδου οξέος, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου και οι μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου.

Οι μπαταρίες μολύβδου οξέος αποτελούν ένα από τα παλαιότερα είδη αποθήκευσης ενέργειας και μία από τις πρώτες κατηγορίες μπαταριών που χρησιμοποιήθηκε για την υποστήριξη συστημάτων ΑΠΕ. Η τεχνογνωσία πίσω από την τεχνολογία τους είναι ευρέως εμπεριστατωμένη και ιδιαίτερα ώριμη. Η μπαταρία παρουσιάζει αξιόλογη τάση, καλή ενεργειακή πυκνότητα και είναι σχετικά οικονομική με αποτέλεσμα να αποτελεί μία δελεαστική επιλογή, ακόμα και σήμερα, για την εφαρμογή της σε συστήματα ΑΠΕ. Την ίδια στιγμή όμως, οι μπαταρίες μολύβδου δεν φαίνεται να επιδέχονται σημαντικές και νέες βελτιώσεις στην τεχνολογία τους με συνέπεια η τιμή τους να μην προβλέπεται να μειωθεί ουσιαστικά στο μέλλον ενώ ταυτόχρονα τα τεχνικά χαρακτηριστικά της, τα οποία υστερούν έναντι των μπαταριών ιόντων λιθίου, παραμένουν στάσιμα.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούν την τεχνολογία μπαταρίας η οποία θα έχει το σημαντικότερο μερίδιο στην αγορά των συστημάτων ΑΠΕ. Η εξαιρετική τάση και ενεργειακή τους πυκνότητα, η πολύ καλή χωρητικότητα τους, η ικαρότητά τους να λειτουργούν σε ένα σχετικά μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και η καλή διάρκεια ζωής τους είναι μερικά από τα πλεονεκτήματα που διαθέτει ο συγκεκριμένος τύπος μπαταρίας και τα οποία την κάνουν να υπερτερεί έναντι των υπόλοιπων τεχνολογιών. Τα κύρια μειονεκτήματα των μπαταριών έχουν να κάνουν με το σχετικά υψηλό αρχικό κόστος και το γεγονός ότι δεν είναι ιδιαίτερα ασφαλείς και περιβαλλοντικά φιλικές καθώς ορισμένες φορές χάνουν την ηλεκτροχημική τους σταθερότητα και με αυτόν τον τρόπο μπορεί να προκληθεί κάποια έκρηξη. Βέβαια, εξαιτίας της σημαντικής έρευνας που πραγματοποιείται γύρω από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, τόσο το κόστος όσο και η τεχνολογία τους αναμένεται να βελτιωθούν σημαντικά μέσα στα επόμενα χρόνια με αποτέλεσμα να περιοριστούν τα παραπάνω προβλήματα.

Πίνακας 5.1 Σύγκριση μεταξύ των τριών τεχνολογιών μπαταριών.

	Μπαταρίες μολύβδου-οξέος	Μπαταρίες ιόντων- λιθίου	Μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου (VRB)
Ισχύς (MW)	kW-20 MW	kW-100MW	kW-100MW
Απόδοση (%)	70-80%	85-90%>	75-85%
Διάρκεια αποφόρτισης (h-ώρες)	0.1-4h	0.1-1h	1-20h
Χρόνος απόκρισης (Response time)	Γρήγορος	Γρήγορος	Υψηλός
Ενεργειακή πυκνότητα Wh/L (Energy density)	30-70	200-400	20-60
Κόστος (\$/kWh)	549	469	858
Διάρκεια ζωής (γ-χρόνια)	5-15	5-20	10-20
Κύκλοι ζωής για αποφόρτισης στο 80%(cycle life for 80% DoD)	200-1500	5000-7000	5000-14000
Θερμοκρασία λειτουργίας °C (operating temperature)	-40 έως 60°C	-20 έως 60°C	10 έως 40°C
Ωριμότητα τεχνολογίας	Πλήρως εφαρμόσιμη	Πλήρως εφαρμόσιμη	Φάση ανάπτυξης- Εφαρμόσιμη
Τάση μπαταρίας (voltage)	2-2.35	3.6-4.5	περίπου 1.5
Περιβαλλοντική ασφάλεια	Χαμηλή	Χαμηλή	Μέτρια προς υψηλή
Ανακυκλωσιμότητα	Υψηλή	Χαμηλή	Υψηλή

Η νεότερη από τις τρεις κατηγορίες στην αποθήκευση ενέργειας είναι η μπαταρία οξειδοαναγωγικής ροής βαναδίου (VRB). Παρόλο που τα τεχνικά χαρακτηριστικά της VRB (τάση, ενεργειακή πυκνότητα) είναι σχετικά παρόμοια με αυτά της μπαταρίας μολύβδου

οξέος και το κόστος της είναι υψηλό με αποτέλεσμα να υστερεί έναντι των μπαταριών ιόντων λιθίου, η VRB διαθέτει ορισμένα πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα όπως η πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής της, η φιλικότητά της προς το περιβάλλον και η ικανότητά της να αποθηκεύει ποσά ενέργειας για μεγάλα χρονικά διαστήματα (πολλές ώρες έως λίγες μέρες), κάτι το οποίο δεν μπορούν να επιτύξουν οι άλλες δύο κατηγορίες μπαταριών. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και στα παραδείγματα γύρω από τις μπαταρίες VRB, σε ορισμένες περιπτώσεις πραγματοποιείται συνδυασμός μπαταριών ιόντων λιθίου και μπαταριών VRB για εφαρμογές από αρκετά kW έως μερικά MW. Χαρακτηριστικά, όταν πρόκειται για το συνδυασμό των δύο τεχνολογιών, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται για την άμεση υποστήριξη του δικτύου σε περιπτώσεις που απαιτείται τάση ενώ η μπαταρία VRB αποθηκεύει την ενέργεια που παράγεται από τις τεχνολογίες ΑΠΕ και την κρατάει διαθέσιμη για αρκετές ώρες έως και λίγες μέρες. Με αυτόν τον τρόπο, το όλο σύστημα εκμεταλλεύεται τόσο τα πλεονεκτήματα των μπαταριών ιόντων λιθίου όσο και αυτά των μπαταριών VRB για την καλύτερη εξυπηρέτηση του δικτύου.

Βιβλιογραφία

[1] TERNA ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ-ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΠΕ-Terna Energy.

- [2] Ιωάννης Γιαννακούρας, Δέσποινα Ζαραβέλα, Αχιλλέας Μανδρίκας, “ ANANEΩΣΙΜΕΣ-ΗΠΙΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ”, Προγράμματα Ανοικτών Περιβαλλοντικών Τάξεων «ΚΑΛΛΙΣΤΩ».
- [3] H.Ibrahim, A.Ilinca, J.Perron (2008), “ Energy storage systems- Characteristics and comparisons”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 12, Issue 5, Pages 1221-1250, doi:10.1016/j.rser.2007.01.023.
- [4] Haisheng Chen, Thang Ngoc Cong, Wei Yang, Chunqing Tan, Yongliang Li, Yulong Ding (2009), “Progress in electrical energy storage systems: a critical review”, Progress in Natural Science, Volume 19, Issue 3, Pages 291-312, doi:10.1016/j.pnsc.2008.07.014 .
- [5] Xing Luo, Jihong Wang, Mark Dooner, Jonathan Clarke (2015), “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation”, Applied Energy, Volume 137, Pages 511-536.
- [6] David Connolly (2007), “An investigation into the energy storage technologies available, for the integration of alternative generation techniques”, Department of Physics, University of Limerick.
- [7] Abdelrahman Azzuni, Christian Breyer (2018), “Energy security and energy storage technologies”, Energy Procedia, Volume 115, Pages 237-258.
- [8] Ioannis Hadjipaschalis, Andreas Poullikas, Venizelos Efthimiou (2009), “Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications”, Volume 13, Issue 6-7, Pages 1513-1522, doi:10.1016/j.rser.2008.09.028 .
- [9] Geoffrey J.May, Alistair Davidson, Boris Monahov (2018), “Lead batteries for utility energy storage: A review”, Journal of Energy Storage, Volume 15, Pages 145-157, doi:10.1016/j.est.2017.11.008 .
- [10] Joey Jung, Lei Zhang, Jiujun Zhang (Published July 7,2015, Copyright Year 2016), “LEAD ACID BATTERY TECHNOLOGIES: Fundamentals, Materials, Applications”.
- [11] David A.J.Rand, Patrick T.Moseley (2015), “Electrochemical Energy Storage in Renewable Sources and Grid Balancing || Chapter 13- Energy Storage with Lead-Acid Batteries”, Pages 201-222, doi:10.1016/B978-0-444-62616-5.00013-9 .
- [12] Plate curing- LEAD ACID BATTERIES DEPARTMENT111, founded by professor DETCHKO PAVLOV, <https://labatscience.com/plate-curing-page29.html> .
- [13] Hiroo Horii, Masahiro Yatsu, Takashi Aihara (2013), “Power System Technologies for Reliable Supply of Electric Power and Wide-area Grids”, Hitachi Review Vol.62 No.1 , https://www.hitachi.com/rev/pdf/2013/r2013_01_108.pdf .
- [14] Belectric’s Energy Buffer Unit at the Alt Daber Solar Project, <https://cleantechnica.com/2015/05/20/belectrics-energy-buffer-unit-alt-daber-solar-project-now-approved-operate-germanys-grid-balancing-frequency-response-market/> .

- [15] K Mongird, V. Viswanathan, P.Balducci, J.Alam, V.Fotedar, V.Koritarov, B.Hadjeriousa (July 2019), "Energy Storage Technology and Cost Characterization Report", HydroWires, U.S DEPARTMENT OF ENERGY, <https://energystorage.pnnl.gov/pdf/PNNL-28866.pdf> .
- [16] Dr-Ing Peter Keil (2017), "Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles", Technische Universität München, <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1355829/document.pdf> .
- [17] Peter Kurzweil (2015), " 'Electrochemical Energy Storage in Renewable Sources and Grid Balancing || Chapter 16-Lithium Battery Energy Storage: State of the Art Including Lithium-Air and Lithium-Sulfur Systems", Pages 269-307, doi:10.1016/b978-0-444-62616-5.00016-4 .
- [18] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, Gleb Yushin (2015), "Li-ion battery materials: present and future", materialstoday, Volume18, Issue 5, Pages 252-264, doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040 .
- [19] Fu-Bao Wu, Bo Yang, Ji-Lei Ye (2019), "Technologies of energy storage systems", "Grid-scale Energy Storage Systems and Applications", Chapter 2, Pages 17-56, doi:10.1016/b978-0-12-815292-8.00002-2 .
- [20] John Warner (2015),"Lithium-Ion and Other Cell Chemistries", The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design, Pages 65-89, doi:10.1016/B978-0-12-801456-1.00007-5.
- [21] "Eight hour lithium-ion project wins in California long-duration energy storage procurement", Energy Storage News, <https://www.energy-storage.news/eight-hour-lithium-ion-project-wins-in-california-long-duration-energy-storage-procurement/> .
- [22] Nimat Shamin, Anitha Sarah Subburaj, Stephen B.Bayne (2019), "Renewable Energy Based Grid Connected Battery, Projects around the World-An Overview", Journal of Energy and Power Engineering 13, Pages 1-23, doi:10.17265/1934-8975/2019.01.001 .
- [23] Victoria Big Battery, <https://victorianbigbattery.com.au/> .
- [24] Hornsdale Power Reserve, https://en.wikipedia.org/wiki/Hornsdale_Power_Reserve .
- [25] "Bosch uses hybrid battery system for energy storage", Energy Storage Report, <https://energystoragereport.info/bosch-energy-storage-vanadium-redox-flow/> .
- [26] "Tullahennel Wind Farm: a hybrid power project", ENDIPREV beyond energy, <https://www.endiprev.com/en/tullahennel-wind-farm-hybrid-power-project/> .
- [27] "Microsoft, GE sign agreement on new wind project in Ireland" , <https://news.microsoft.com/2017/10/09/microsoft-ge-sign-agreement-on-new-wind-project-in-ireland/> .
- [28] "Iberdola commissions the largest green hydrogen plant for industrial use in Europe", <https://www.iberdola.com/about-us/what-we-do/green-hydrogen/puertollano-green-hydrogen-plant> .
- [29] "TILOS Project", Eunice Group, <https://eunice-group.com/projects/tilos-project/> .

- [30] I. Tsiropoulos, D. Tarvydas, N. Lebedeva (2018), "Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications", JRC Publications Repository, <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC113360> .
- [31] "Lithium-Ion Battery Advantages & Disadvantages", electronicsnotes, https://www.electronics-notes.com/articles/electronic_components/battery-technology/li-ion-lithium-ion-advantages-disadvantages.php .
- [32] Gerd Tomazic, Maria Skyllas-Kazacos (2015), "Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing| Chapter 17-Redox Flow Batteries", Pages 309-336, doi:10.1016/B978-0-444-62616-5.00017-6 .
- [33] Toshio Shigematsu (2019), "Recent Development Trends of Redox Flow Batteries", Sumitomo Electric, Number 89, https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/E89-01.pdf .
- [34] Vanitec- Vanadium Redox Flow Batteries, <https://vanitec.org/vanadium/map> .
- [35] Dalian Rong Power Co., Ltd , "Vanadium Flow Battery Technology Introduction", <http://beijingenergyclub.org/tad/static/ueditor/jsp/upload/20160629/49591467130048760.pdf> .
- [36]BRADERUP-TINNINGSTEDT, <https://web.archive.org/web/20210720172510/https://www.bwp-braderup-tinningstedt.de/> .
- [37]ModernPowerSystems, <https://www.modernpowersystems.com/features/featuresmart-region-pellworm-project-completes-phase-one-5694168/> .
- [38] Xiayue Fan, Bin Liu, Jie Liu, Jia Ding, Xiaopeng Han, Yida Deng, Xiaojun Lv, Ying Xie, Bing Chen, Wenbin Hu, Cheng Zhong (2020), "Battery Technologies for Grid-Level Large-Scale Electrical Energy Storage", Transactions of Tianjin University, Pages 92-103, doi:10.1007/s12209-019-00231-w.
- [39] M.Skyllas-Kazacos, M.H Chakrabarti, S.A Hajimolana, F.S Mjalli, M. Saleem (2011), "Progress in Flow Battery Research and Development", Critical Reviews in Electrochemical and Solid-State Science and Technology, Journal of the Electrochemical Society, 158(8), R55-R79, DOI:10.1149/1.3599565 .
- [40] Mitul RanjanChakraborty, Subhojit Dawn, Pradip Kumar Saha, Jayanta Bhusan Basu, Taha Selim Ustun (2022), "A Comparative Review on Energy Storage Systems and Their Application in Deregulated Systems", mdpi journal, Batteries 2022,8,124, doi:10.3390/batteries8090124.
- [41] J. Mitali, S.Dhinakaran, A.A Mohamad (2022), "Energy storage systems: a review", Energy Storage and Saving, Volume 1, Issue 3, Pages 166-216, doi:10.1016/j.enss.2022.01.002 .

- [42] A.R Dehghani-Sanij, E. Tharumalingam, M.B Dusseault, R. Fraser (2019), "Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 104, Pages 192-208, doi:10.1016/j.rser.2019.01.023 .
- [43] F.Shi, L.Li, X.Wang, C.D. Gu, J.Tu, RSC Adv., 2014, "Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors, DOI:10.1039/C4RA06136E .
- [44] O.G.Olabi, Tabbi Wilberforce, Mohamad Ramadan, Mohammad Ali Abdelkareem, Abdul Hai Alami (2021), " Compressed air energy storage systems: Components and operating parameters- A review", Journal of Energy Storage, Volume 34, doi:10.1016/j.est.2020.102000 .
- [45] Sunil K.Pradhan, Basab Chakraborty (2020), " Substrate materials and novel designs for bipolar lead-acid batteries: A review", Journal of Energy Storage, Volume 32, doi:10.1016/j.est.2020.101764 .
- [46] SBS-STORAGE BATTERY SYSTEMS. LLC, WHITE PAPER LEAD-ACID BATTERIES, " Comparison Between Flat and Tubular Positive Plates", https://www.sbsbattery.com/PDFs/SBS_WP_101_BattComp-WithRefs.pdf .