

Ogniwa galwaniczne i paliwowe
Wydział Chemiczny, kierunek TCh
I rok II stopnia studiów, semestr II
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Akumulatory niklowo-kadmowe

Zmiana napięcia w zależności od naładowania

Ogniwa (i baterie) posiadają swoje nominalne napięcie. To napięcie to zwykle średnia ważona (wg uzyskiwanego ładunku) wyciągnięta z minimalnego i maksymalnego użytecznego napięcia osiąganego przez ogniwo. Generalnie ogniwa gdy są w pełni naładowane posiadają wyższe (maksymalne) napięcie, a gdy są w pełni rozładowane, mają niższe (minimalne) napięcie. Wynika to z faktu, że różne materiały mają różny potencjał. W dużym uproszczeniu można powiedzieć, że elektrody w miarę „napętniania się” lub „opróżniania się” zmieniają swój skład.

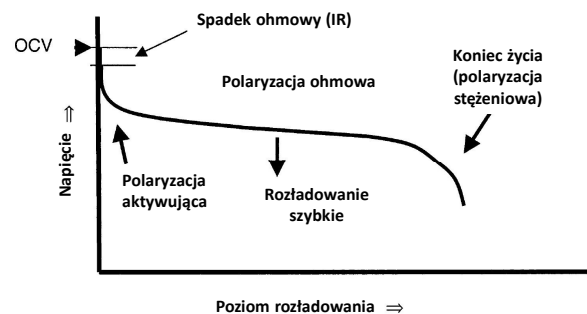
2

Zmiana napięcia w zależności od naładowania

W związku z tym w różny sposób napięcie ogniwa zmienia się wraz z postępem ładowania. Z punktu widzenia pomiaru stopnia naładowania (*ang.* SOC – State of Charge) ogniwa/baterii dobrze by było, gdyby ta zmiana była liniowa, tak jednak nie jest. Dodatkowo wraz ze starzeniem się ogniwa maksymalne i minimalne napięcie zmieniają się. To dlatego w telefonach i laptopach często źle jest oceniany stopień naładowania akumulatora. Ważniejsze jest jednak to, że napięcie ogniwa nie spada liniowo, ale charakterystyczną krzywą ładowania-rozładowania.

3

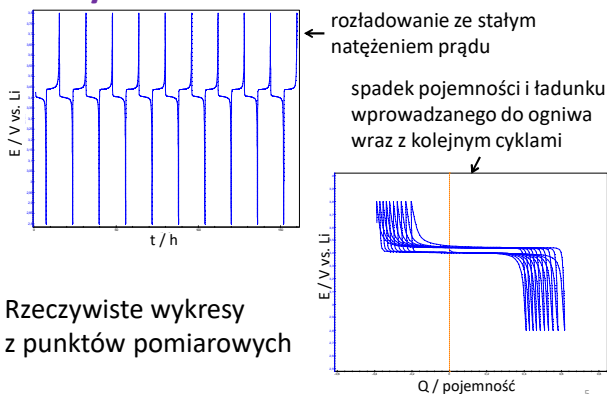
Krzywa ładowania-rozładowania



M. Winter, R.J. Brodd, Chem. Rev. 104 (2004) 4245

4

Krzywa ładowania-rozładowania



5

Efekt pamięci i formatowanie

Jeśli ogniwo zostanie rozładowane tylko do pewnego stopnia (ale daleko od pełnego rozładowania) a następnie naładowane do pełna, to niektóre typy ogniw nie naładują się w pełni i tracą pojemność. Taki efekt nazywamy **efektem pamięci**. W zależności od konkretnego zastosowanego rozwiązania efekt pamięci może być usuwalny (lub też nie) poprzez **formatowanie**. Formatowanie to powolne rozładowywanie do końca i bardzo wolne ładowanie do pełna – C/20 lub mniej (wolniej).

6

Akumulatory niklowo-kadmowe

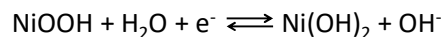
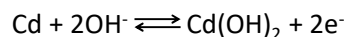
Pierwsze alkaliczne ogniwo ładowalne to właśnie akumulator niklowo-kadmowy. Zostało opracowane przez szwedzkiego wynalazcę Waldemara Jungnera w 1899 roku. Jungner stworzył również akumulatory niklowo-żelazowe i srebrowo-kadmowe. Firma produkująca ogniwa niklowo-kadmowe założona przez Jungnera została wykupiona przez konkurencję dopiero w 1991 roku. Nadal jednak istnieje.

7

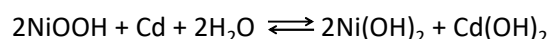
Akumulatory niklowo-kadmowe

$\text{Cd} \mid \text{KOH}_{(\text{aq})} 30\% \mid \text{NiOOH}$

Reakcje na elektrodach (w prawo rozładowanie):



Reakcja sumaryczna:



8

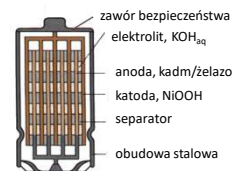
Niklowo-kadmowe: budowa spiralna



9

Niklowo-kadmowe: produkcja

Elektroda dodatnia to tlenowodorotlenek niklu. Natomiast elektroda ujemna to mieszanina kadmu, żelaza (20%) i grafitu (niekiedy stosuje się dodatki niklu). Elektrolitem jest $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}_{\text{aq}}$.



10

Niklowo-kadmowe: produkcja

Większość współczesnych ogniw bazuje na tej technologii, gdyż zapewniona jest mniejsza oporność właściwa ogniwa, co zwiększa możliwą gęstość energii i gęstość prądu. Obie elektrody mogą być oparte na porowatej masie niklowej. Jest ona prasowaną i spiekaną masą karbonyliku niklu ($\text{Ni}(\text{CO})_5$) z ew. dodatkiem węglanu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), które w wysokiej temperaturze rozkładają się do niklu i produktów gazowych tworzących w zamknięciu pory – spiek niklowy. Porowatość takiego spieku dochodzi do 85%. Spiek wypełnia się kadmem lub NiOOH za pomocą rozkładu elektrochemicznego lub termicznego odpowiednich roztworów którymi nasącza się nikiel porowaty.

11

Niklowo-kadmowe: produkcja

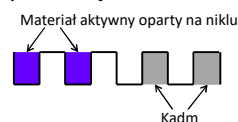
Alternatywą dla produkcji spieku jest wytwarzanie elektrod pastowanych. Piankę niklową stanowiącą podstawę dla mas aktywnych wytwarza się osadzając nikiel na włókninie polimerowej (PE, PP), a następnie pirolitycznie polimer jest usuwany (resztki grafitu po pirolizie stanowią element pianki zwiększający przewodnictwo). Piankę następnie wypełnia się pastą elektrodową z kadmem lub NiOOH .

12

Niklowo-kadmowe: budowa kieszeniowa

Płyty to kieszonki naprzemianległe z perforowanej stali niklowanej, niestety materiał elektrodowy ma wtedy niską porowatość.

Te ogniwa ze względu na liczne wady są rzadko używane. Jedyną większą zaletą jest niski koszt produkcji.



13

Niklowo-kadmowe: wady i zalety

Zalety:

- Bezobsługowe (zaleta w stosunku do Pb-acid);
- Szczelne i lżejsze (w stosunku do Pb-acid);
- Skalowalne – ogniwa do parudziesięciu Ah;
- Możliwość działania impulsowego z wysokim natężeniem prądu, wytrzymałość na wysokie natężenie przy ciągłym ładowaniu i rozładowaniu – do 10C (spadek pojemności w danym cyklu, ale nie ma trwałych uszkodzeń);

14

Niklowo-kadmowe: wady i zalety

Zalety – c.d.:

- Brak istotnych zmian napięcia w czasie rozładowania (choć z punktu widzenia kontroli/zarządzania ogniwami to wada);
- Wytrzymałość na przeładowania;
- Wolne samorozładowanie (w stosunku do NiMH/Pb-acid);
- Dobrze znosi niskie temperatury (do -30°C bez problemów).

15

Niklowo-kadmowe: wady i zalety

Wady:

- Drogi w produkcji (kilkukrotnie droższy od Pb-acid);
- Ciężki (w stosunku do Li-ion);
- Niskie napięcie ogniwa – mniejsza gęstość energii;
- Wolny spadek napięcia w czasie rozładowania (ale to zaleta z punktu widzenia urządzeń zasilanych);
- Zawiera toksyczny kadm (problemy ze zdrowiem pracowników fabryk, obsługi oraz kłopoty z recyklingiem; Obecnie zakazane w wielu krajach do większości wysokotonazowych zastosowań);
- Źle znoszą niepełne rozładowania i ładowania.

16

Niklowo-kadmowe: warunki pracy

- OCV to 1,3 V;
- Wolna zmiana napięcia w zależności od stopnia naładowania, większa zmiana tylko w wąskim zakresie blisko pełnego naładowania. Skutkuje to trudnością w określeniu stopnia naładowania (brak zmian stężenia jak w Pb-acid);
- Lekkie i nie do przewidzenia zmiany potencjału wraz z cyklami (utrudnia określanie stopnia naładowania);
- Wydajność cyklu ładowanie-rozładowanie 50-70% (przy ładowaniu straty na wytwarzanie tlenu, wodoru i Ni^{4+} , redukujący się spontanicznie do Ni^{3+});
- Brak zmian stężenia elektrolitu, ponieważ mimo brania udziału w reakcji KOH odtwarza się (a więc i brak zmian przewodnictwa).

17

Niklowo-kadmowe: warunki pracy

- Efekt pamięci wynika z pojawiania się nierozpuszczalnych związków kadmu na anodzie (np. $CdOOH$ lub $Cd(OH)_2$) lub (rzadziej) związków niklu na katodzie (np. $NiOOH$ w innej, ciężiej rozpuszczalnej formie krystalicznej) które jako nierozpuszczalne zatykają pory elektrody uniemożliwiając dalsze działanie ogniwa w tym miejscu co skutkuje spadkiem pojemności ogniwa;
- Nadmiar gazów powstających w czasie działania ogniwa usuwany jest przez wentyl bezpieczeństwa.

18

Niklowo-kadmowe: warunki pracy

- Ogniwa z wentylem (zwykłe) mają czas życia do 1000 cykli ładowania-rozładowania;
- Ogniwa hermetyczne (bez wentyla) mają czas życia do 3000-5000 cykli;
- Zakres pracy 1,4 V do 0,9 V (między 1,2 a 0,9 V poniżej 10% pojemności).

19

Niklowo-kadmowe: modyfikacje

- Akumulatory Ni-Cd mogą zawierać zapas wody, co wydłuża czas życia;
- Akumulatory szczelne (bez wentyla) mogą mieć większą masę katody, więc na anodzie nie wytwarza się wodór pod koniec ładowania. Tlen na katodzie wciąż powstaje, ale rozpuszczony w wodzie powoduje utlenianie kadmu do wodorotlenku. Wadą jest mniejsza gęstość energii w ogniwie (niewykorzystywany nadmiar jednej z elektrod) i powolne rozładowywanie ogniw przez reakcję kadmu z tlenem;
- Do katod w budowie kieszeniowej dodaje się kilka procent Co(OH)_2 i Ba(OH)_2 w celu zwiększenia pojemności i żywotności.

20

Niklowo-kadmowe: modyfikacje

- Do ogniw działających w średnich temperaturach (od -10°C do 50°C) używa się elektrolitu ok. 6M KOH z 2% dodatkiem LiOH polepszającym stabilność mechaniczną elektrod;
- W ogniwach działających w obniżonej temperaturze (do -30°C) nie dodaje się LiOH ze względu na gorsze parametry przewodnictwa takiego elektrolitu w niskich temperaturach;
- W ogniwach przeznaczonych do zastosowań w wyższych temperaturach stosuje się KOH o wyższym stężeniu lub NaOH. Przy wyższych stężeniach KOH powoduje większe pęcznienie mas elektrodowych niż normalnie.

21

Zagrożenia dla środowiska

Kadm jako zagrożenie:

- Dla organizmów żywych ogólnie – blokuje sygnały nerwowe, zmienia wchłanianie mikroelementów, blokuje niektóre elementy komórki i/lub gospodarkę jonami metali alkalicznych w ramach komórki.
- Dla człowieka – uszkadza nerki, wątrobę i jądra (akumulacja), powoduje osteoporozę, ma działanie teratogenne i kancerogenne. Wysoka toksyczność ($\text{LD50} < 40\text{mg/m}^3/\text{h}$ lub $\sim 500\text{mg}$ w ramach spożycia);

22

Niklowo-kadmowe: zastosowania

Zasilacze awaryjne, przełączniki w sieciach wysokiego napięcia, rozruchowe w lotnictwie/marynarce i w pojazdach z silnikiem diesla produkowanych w małej skali; rozruch turbin gazowych.

W zastosowaniach gdy akumulator musi działać w przechyle i być szczelny.

Ze względu na prawidłowe działanie w niskich temperaturach używany wciąż masowo w lotnictwie, przemyśle kosmicznym i wojskowym.

Poprzednik ogniw litowo-jonowych w urządzeniach przenośnych; tam, gdzie wciąż stosowane, zamieniane na ogniwa niklowo-wodorkowe.

23