

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

Akumulatory niklowo-wodorkowe

Akumulatory niklowo-wodorkowe

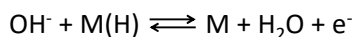
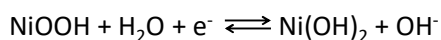
- W 1969 roku odkryto, że stop LaNi_5 odwracalnie może absorbować w formie wodorku wodór powstający w czasie elektrolizy wody (prace w Batelle, Szwajcaria).
- W 1978 roku udało się skonstruować pierwsze ogniwo z LaNi_5 a także ze stopami niklu z innymi lantanowcami (niestety miały krótki czas życia w skali cykli).
- Pod koniec lat 80. stworzono pierwsze ogniwa z bardziej skomplikowanymi składami – pojedyncze metale zastąpiono dopowanymi lub domieszkowanymi stopami. Umożliwiło to konstrukcję o długim czasie życia i tańszą produkcję. Na rynek ogniwa trafiły w 1989 roku.

2

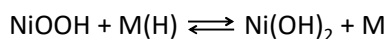
Akumulatory niklowo-wodorkowe



Reakcje na elektrodach (w prawo rozładowanie):

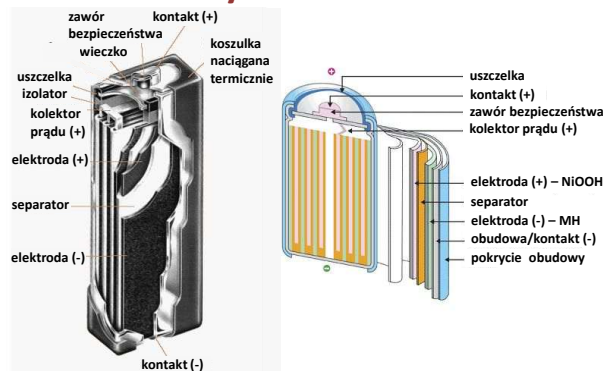


Reakcja sumaryczna:



3

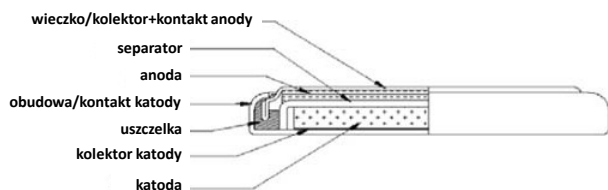
Akumulatory niklowo-wodorkowe



„Energy Storage – Technologies and Applications”, książka pod redakcją A.F. Zobaa, ISBN 978-953-51-0951-8 CC BY-SA 3.0

4

Akumulatory niklowo-wodorkowe



5

Niklowo-wodorkowe: budowa

- Anoda składa się ze stopu najczęściej dwóch (typów) metali o stechiometrii typu A_2B , AB , AB_2 lub AB_5 . Zwykle jeden może pochłaniać wodór egzotermicznie a drugi endotermicznie.
- Metal A jest najczęściej lantanowcem lub innym metalem przejściowym, który jest w stanie stworzyć stabilny wodorek w wyniku reakcji elektrochemicznej z wodorem powstałym z elektrolizy wody. Jednocześnie musi łatwo go uwolnić w reakcji elektrochemicznej tak, aby powstałe jony wodorowe mogły połączyć się z jonami wodorotlenowymi. Jednocześnie metal musi absorbować w dużym stopniu wodór.

6

Niklowo-wodorkowe: budowa

- Metal B to metal (zwykle przejściowy), który jest odporny na korozję (zabezpiecza metal A przed warunkami w ogniwie, zwłaszcza wodorem i silną zasadą) oraz ma właściwości katalityczne (zmniejsza energię aktywacji procesu absorpcji).
- Cały stop musi nie tylko mieć dużą pojemność względem wodoru, ale także chłoniąc wodór przy względnie niskim ciśnieniu, ale także nie zbyt niskim – taki stop tworzy zbyt stabilny wodorek niedający się łatwo rozłożyć. Nie może się także degradować wraz z kolejnymi cyklami absorpcji i desorpcji. Ważne jest też dobre katalizowanie reakcji uwalniania wodoru z wody w środowisku silnej zasady. Jednocześnie niezbędna jest dobra dyfuzja wodoru przez stop.

7

Niklowo-wodorkowe: budowa

- Katoda składa się z tlenowodorotlenku niklu;
- Elektrolit to stężony (ok. 6 mol dm^{-3}) roztwór wodny wodorotlenku potasu (najczęściej) – KOH.
- Separator robiony jest z włókien hydrofilowych, zwykle z poliolefin, takich jak polipropylen, który jest odporny na działanie stężonych zasad.
- Elektrody nasąca się elektrolitem w maksymalnym stopniu, ale separatora nie, aby lepiej umożliwić wymianę gazów i ich dyfuzję.
- Obudowy produkuje się ze stali, które są odporne na działanie zasad.

8

Niklowo-wodorkowe: produkcja

Konstrukcje ogniw wykonuje się podobnie jak w przypadku ogniw niklowo-kadmowych, a więc wszystkie współcześnie wykorzystywane konstrukcje ogniw:

- guzikowa (coin / button);
- pryzmatyczna/prostopadłościenna (prismatic);
- cylindryczna (cylindrical).

9

Niklowo-wodorkowe: wady i zalety

Zalety:

- Ok. 1,5 raza większa gęstość energii od NiCd;
- Duża odporność na przeładowanie i głębokie rozładowanie; praktycznie nieograniczona poza zbyt szybkim (roz)ładowaniem;
- Dobre działanie i pojemność nawet przy szybkim rozładowaniu;
- Możliwość szybszego ciągłego rozładowania niż w NiCd;
- Ilość cykli do 1000;
- Materiały względnie obojętne dla środowiska;
- W stosunku do NiCd niemal brak efektu pamięci;
- Tańsze od ogniw Li-ion.

10

Niklowo-wodorkowe: wady i zalety

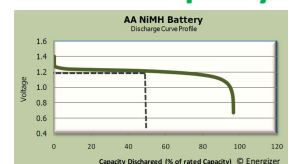
Wady:

- Złe działanie (niska pojemność) w niskich temperaturach; możliwa zawadność $< -20^{\circ}\text{C}$;
- Szybkie samorozładowanie - 3 razy szybsze niż w NiCd;
- Niższa gęstość energii niż Li-ion.
- Droższe niż NiCd.

11

Niklowo-wodorkowe: warunki pracy

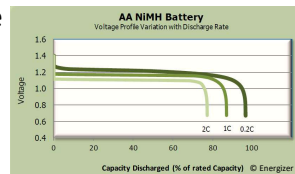
- OCV to ok. 1,2 V;
- Zakres działania to od 1,4 V (naładowany) do 0,9 V (rozładowany);
- Elektrolit nie bierze sumarycznego udziału w pracy ogniwa, a więc nie zmienia składu, utrzymuje wysokie przewodnictwo i nie zmienia warunków pracy; ogniwo dzięki temu nie wymaga uzupełniania/obstugi;



12

Niklowo-wodorkowe: warunki pracy

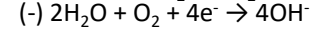
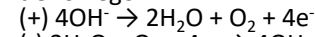
- Tempo ładowania optymalnie pomiędzy C/12 a C/3. Powyżej 1C może zmniejszyć żywotność ogniwa. Formatowanie powinno być ok. C/40.
- Rozładowanie dowolne poniżej 1C. Do 4C możliwe, ale z wyraźnie mniejszą pojemnością. Rozładowanie >4C nie służy żywotności ogniwa.



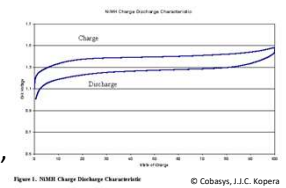
13

Niklowo-wodorkowe: warunki pracy

Przeładowanie powoduje uruchomienie cyklu tlenowego:



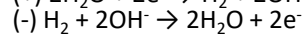
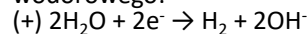
Sumarycznie nic nie powstaje, ale wytwarza się dużo ciepła, co zmniejsza żywotność ogniwa; Pojemność anody jest większa niż katody, więc tlen rekombinuje z jonami H^+ powstającymi w nadmiarze (do wody). Jednak gdy przeładowanie jest zbyt intensywne (duży prąd przekraczający możliwości produkcji tlenu na katodzie), wówczas może dojść rzeczywiście do produkcji wodoru i zwiększenia ciśnienia w ogniwie.



14

Niklowo-wodorkowe: warunki pracy

Głębokie rozładowanie powoduje uruchomienie cyklu wodorowego:



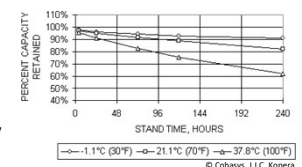
Tak jak przy cyklu tlenowym, zagrożeniem jest głównie produkcja ciepła. Ponownie, zbyt duży prąd może powodować zakłócenie cyklu i produkcję gazu.

Zbytne rozładowanie może doprowadzić do odwrócenia polaryzacji ogniwa w przypadku kilku ogniw pracujących razem (w baterii). Wówczas jedno ogniwo pracuje odwrotnie (jest zbyt mała różnica potencjału i pozostałe ogniwa „przeważają”) rozładowując się nieodwracalnie do zera a bateria przestaje działać prawidłowo.

15

Niklowo-wodorkowe: warunki pracy

- Samorozładowanie: ogniwa NiMH tracą pojemność samoczynnie, głównie w wyniku desorpcji wodoru z anody oraz działania cyklu tlenowego. Im większa temperatura, tym szybsze rozładowanie. Typowe rozładowanie w temperaturze pokojowej to 1-3% dziennie (względem nominalnej pojemności), ale w czasie pierwszego dnia zwykle jest to nawet do 5 razy tyle. Jednocześnie wzrost temperatury o 10°C powoduje przyspieszenie rozładowania o 1,5-2 razy.



16

Niklowo-wodorkowe: warunki pracy

- Niepełne rozładowanie powoduje efekt pamięci, choć dużo mniejszy niż w przypadku ogniw NiCd. Najprawdopodobniej za efekt pamięci odpowiada tworzenie się złej struktury krystalicznej NiOOH (γ zamiast β) na granicy nierozładowanej fazy i świeżo ładowanej. Skutków efektu pamięci można jednak się pozbyć przez formatowanie ogniwa.

17

Niklowo-wodorkowe: warunki przechowywania

Optymalne warunki przechowywania:

- Niskie temperatury (< temp. pokojowej);
- Niezwarte i nie w obwodzie;
- Naładowane;

18

Niklowo-wodorkowe: modyfikacje

Składy stopu na anodę:

- A_2B A: Mg lub Ti; np. Ti_2Ni (dawne prototypy)
 B: Ni;
- AB A: Zr, Ti; np. $ZrNi$ (dawne prototypy)
 B: Ni, Fe, Cr, V;
- AB_2 A: Zr, Ti; np. $ZrNi_2$ (rzadziej używane)
 B: Ni, V; (30% wyższa pojemność niż
 AB_5 , ale mniej stabilne)
- AB_5 A: La, Ce, Ti, Mischmetal; np. $LaNi_5$
 B: Ni, Co, Mn, Al; (najczęściej używane)

19

Niklowo-wodorkowe: modyfikacje

Modyfikacje dotyczą nie tylko doboru metali do stopu, ale także ich domieszkowania. Naturalnie domieszkowanym stopem jest Mischmetal ($Ce_{0.48}La_{0.25}Nd_{0.17}Pr_{0.05}+0.05$ innych lantanowców), czyli pozostałość po przeróbce monazytu, po usunięciu z niego toru, radu (których jest ruda). Do niklu w ramach stopów typu AB_2 dodaje się żelazo, chrom, kobalt i/lub mangan.

Domieszki stosuje się w celu uzyskania lepszych parametrów stopu, zwłaszcza małej zmiany objętości w cyklu ładowanie-rozładowanie, lepszych właściwości katalitycznych i pochłaniania wodoru.

20

Niklowo-wodorkowe: modyfikacje

- Również elektrolit się modyfikuje. Przede wszystkim dodaje się LiOH w celu zwiększenia stabilności mechanicznej elektrod - zwłaszcza katody. Dodaje się także NaOH w celu polepszenia parametrów elektrolitu w wyższych temperaturach, choć użycie go skraca czas życia ogniwa;
- Separatory modyfikuje się w celu zwiększenia ich zwilżalności (hydrofilowości). Uzyskuje się to poprzez sulfonowanie (dodatek grup sulfonowych na włóknach) lub dodatek kwasu akrylowego.
- W ogniwach stosuje się stopy rekombinujące tlen i wodór z cyklu tlenowego i wodorowego.

21

Niklowo-wodorkowe: zastosowania

- Elektronika użytkowa – tak samo jak ogniwa litowo-jonowe (które zastąpiły ogniwa NiMH) – telefony, aparaty fotograficzne, kamery, mp3; Kompatybilne z większością urządzeń ze względu na podobne napięcie ogniwa jak ogniwa alkaliczne i NiCd.
- Samochody hybrydowe, ze szczególnym uwzględnieniem Toyoty Prius, która była pierwszym masowo produkowanym samochodem hybrydowym i wciąż posiada tytuł największej ilości wyprodukowanych egzemplarzy w historii (>3,5 miliona).

22