

Le batterie Ni/Cd

M. Pasquali

Le più vecchie batterie portatili che hanno una tecnologia matura e consolidata sono le batterie, così dette alcaline (in contrapposizione alle Pb/acido), Ni/Cd.

Questo tipo di batterie sono facilmente realizzabili, robuste, sopportano un elevato numero di cicli e possono operare ad elevati regimi di carica e scarica e in un ampio intervallo di temperatura.

Queste batterie non hanno buona capacità di ritenzione di energia, anche se possono essere immagazzinate per lunghi periodi in qualsiasi condizione senza deterioramento.

Le batterie portatili tascabili debbono sopportare sia stress meccanici (urti scossoni ecc..) sia stress elettrici come sovraccariche, cortocircuiti e soprattutto non devono aver bisogno di manutenzione.

Caratteristiche della batteria

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none">- Profilo di scarica molto piatto OCV=1.29Volt V ≈ 1.25 Volt- Rendimento 55-60%- Energia specifica ≈32 Wh/kg- Elevato numero di cicli (1500-1700)- Ampio range di temperatura (da -40 a 50 °C)- lunghi tempi di immagazzinamento- rapida capacità di ricarica	<ul style="list-style-type: none">- Non sopporta elevate correnti- più alti costi rispetto alle batterie Pb/acido- effetto memoria- bassa capacità di ritenzione dell'energia- elevato impatto ambientale

Questo tipo di batterie sono prodotte con un ampio range di capacità, da 5 a 1200 Ah e sono usate in un grande numero di applicazioni.

La maggior parte di queste applicazioni sono connesse al cosiddetto consumer (dispositivi elettronici portatili) oltre che al settore industriale (gruppi di continuità, luci di emergenza, utensileria elettrica portatile), delle comunicazioni (di servizio nei pannelli stradali e ferroviari) e delle telecomunicazioni (di servizio nei ripetitori e centrali radar).

Molto importanti sono anche le applicazioni militari e spaziali.

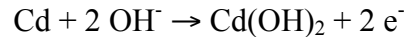
La produzione annuale di queste batteria sta però diminuendo per i problemi di carattere ambientale legati all'utilizzo del cadmio.

Con le stesse caratteristiche sono state prodotte batterie Ni/Fe ma sono state presto abbandonate per l'elevata e insopportabile autoscarica, la perdita di capacità, che per le batterie Ni/Cd è di circa il 25% l'anno per le Ni/Fe si verifica in alcune settimane.

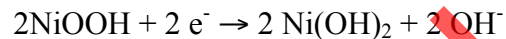
Chimica

Le reazioni chimiche sono:

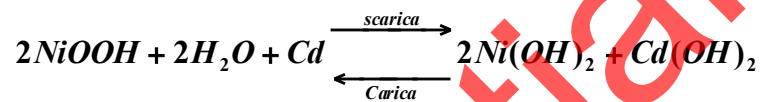
Anodo (ossidazione)



Catodo (riduzione)



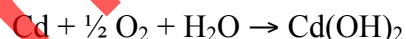
Reazione globale



L'elettrolita è una soluzione di KOH 30% non cambia la sua concentrazione durante il funzionamento (al contrario delle batteria Pb/acido). La densità dell'elettrolita è di ≈ 1.2 g/ml, in alcuni casi viene aggiunto dell'LiOH per aumentare il numero di cicli ad alta temperatura.

La presenza di Ni nel polo positivo (il Ni è un ottimo catalizzatore per moltissime reazioni chimiche) produce, durante la carica, la formazione di O_2 .

L'ossigeno migra verso il polo negativo e reagisce con il Cd secondo la seguente reazione:



Per questo motivo queste batterie vengono prodotte ben sigillate e con separatori che consentono il passaggio dell'ossigeno verso il polo negativo.

Tipi di batterie

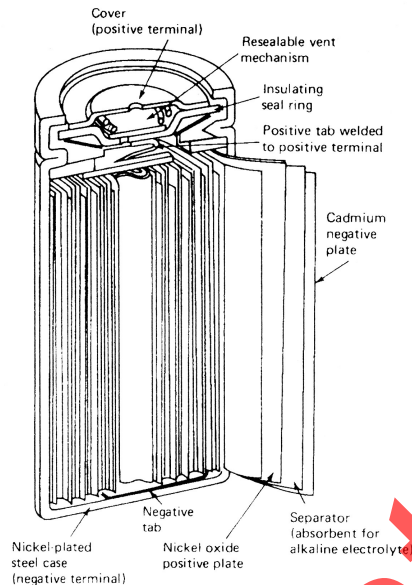


FIGURE 28.2 Construction of sealed cylindrical cell.

Cella cilindrica

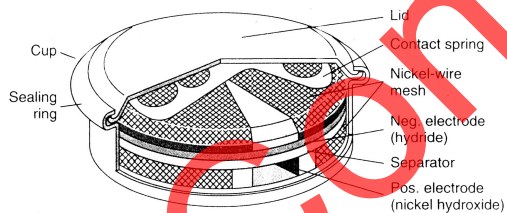


FIGURE 28.3 Nickel-cadmium button cell.

Cella a bottone

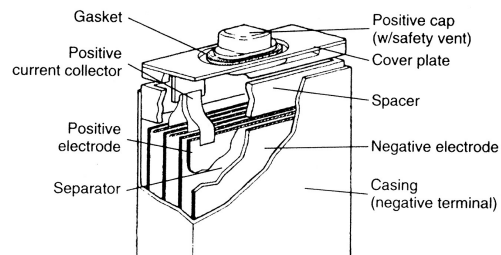


FIGURE 28.4 Construction of sealed slim rectangular cell. (Courtesy of Sanyo Energy Corp.)

Cella prismatica

Le batterie Ni/Cd vengono assemblate scariche.

Il Catodo è preparato mescolando $\text{Ni}(\text{OH})_2$ con una piccola quantità di grafite per aumentare la sua conducibilità elettronica, vengono aggiunte piccole quantità di composti del Co e del Ba per aumentare la vita della batteria e la sua capacità

Anodo. Il materiale attivo per l'elettrodo negativo è preparato con idrossido di Cd (o ossido di Cd) miscelato con ferro e nichel. Questi ultimi metalli vengono aggiunti per stabilizzare il Cd, cioè

prevedono la formazione di cristalli grossi e agglomerati oltre che per aumentare la conducibilità elettronica. Una tipica composizione è mostrata nella seguente tabella.

Elettrodo positivo		Elettrodo negativo	
Ni(OH) ₂	80 %	Cd(OH) ₂	78 %
Co(OH) ₂	2 %	Fe	18 %
Grafite	18 %	Ni	1 %
		Grafite	3 %

Sia l'elettrodo negativo che quello positivo vengono preparati nello stesso modo; si supporta il materiale attivo mediante spalmatura e pressatura su un nastro di acciaio inossidabile e nichelato perforato con perforatura del 15-30% o rete di acciaio nichelato. Lo spessore degli elettrodi va da 1.5 a 5 mm. A secondo del tipo di cella, gli elettrodi vengono poi assemblati. Per le batterie prismatiche, gli elettrodi sono imbustati in separatori di polipropilene micro-poroso e serrati a gruppi di 5 o 10 con delle pinze distanziatrici di spessore al massimo di 1mm per ridurre la conducibilità elettrica. Per le batterie cilindriche gli elettrodi separati dal separatore di polipropilene microporoso vengono arrotolati come si vede dallo spaccato della figura sopra riportata. I pacchetti elettronici o la bobina vengono poi alloggiati nel contenitore e solo dopo vengono irrorati con la soluzione elettrolitica (KOH al 30% in peso).

La formazione della batteria avviene con una carica molto lenta, una tipica curva di I° carica e I° scarica, a 20 °C, di una batteria Ni/Cd sigillata di tipo cilindrico è riportata nella successiva curva:

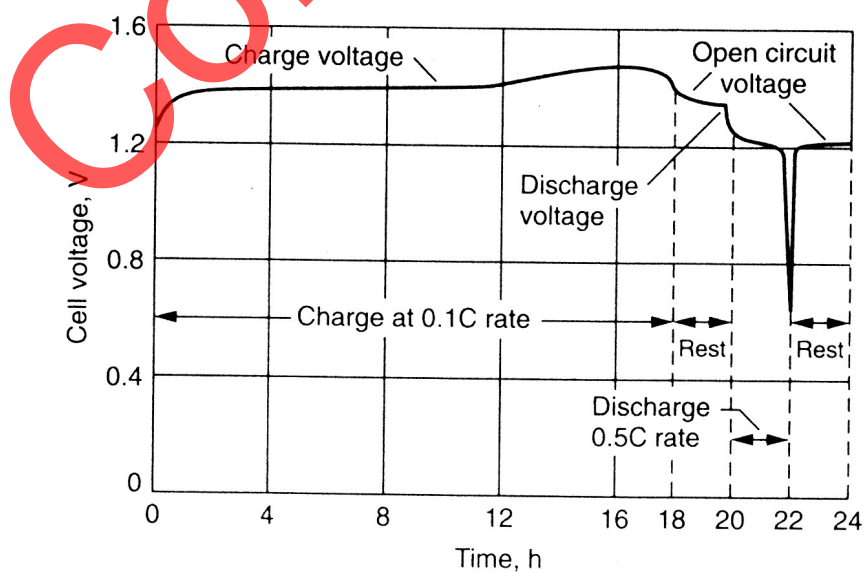


FIGURE 28.6 Voltage profile of nickel-cadmium cell in typical duty cycle.

Il potenziale aumenta, durante la carica, lentamente ma costantemente a $C/10$.

Nella seguente figura sono riportate le curve di scarica a diversi "rate" mentre la carica per tutte le curve è stata fatta a $0.1C$, 16h.

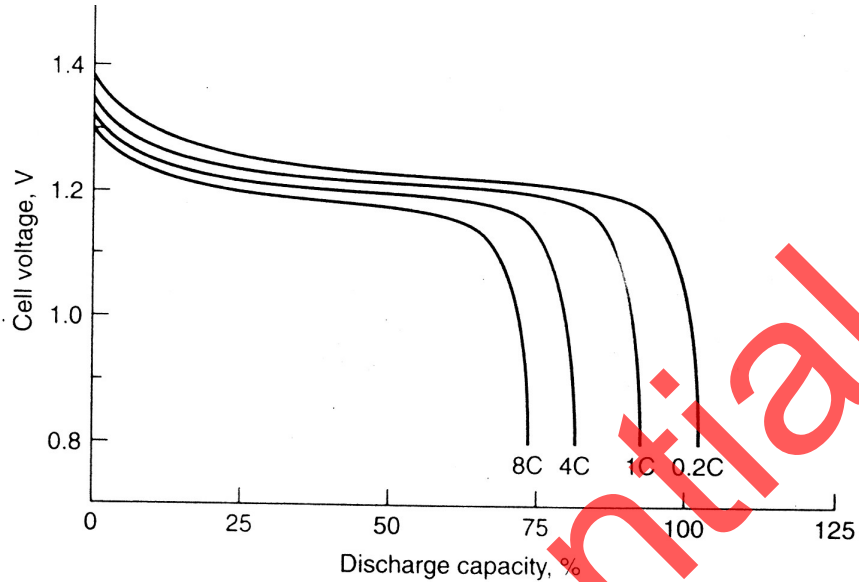


FIGURE 28.7 Constant-current discharge curves for sealed nickel-cadmium cell at 20°C , charge $0.1C$, 16 h. (Courtesy of Sanyo Energy Corp.)

Come si può vedere dopo un primo tratto in cui il potenziale decresce rapidamente segue un tratto molto piatto, tipico per queste batterie. La capacità della cella è ovviamente funzione del tasso di scarica (intensità di corrente erogata), della storia pregressa della cella e del potenziale di fine carica (potenziale cutoff). Il potenziale medio di queste scariche si abbassa, e ciò è dovuto all'aumento della caduta ohmica dovuta all'incremento della corrente passando da $0.2C$ ad $8C$ [termine IR dell'equazione: $V = E - (IR + \eta)$]

Nella successiva figura si mostra, in termini percentuali, la variazione della capacità rispetto a quella ottenuta a C/5 (0.2C) aumentando il tasso di scarica e per diverse temperature (1.0V cutoff).

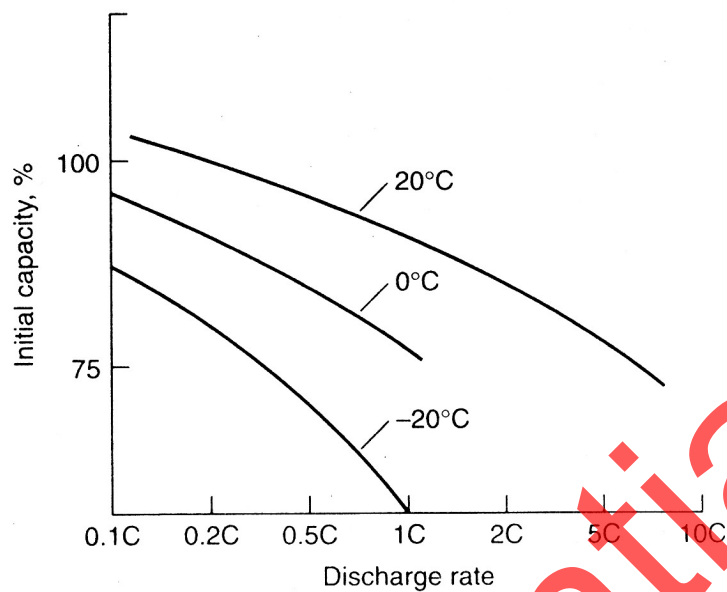


FIGURE 28.8 Percent of C/5-rate capacity vs. discharge rate to 1.0-V cutoff for typical sealed nickel-cadmium cell.

Effetto della temperatura

Le batterie Ni/Cd sigillate pur lavorando in un più ampio intervallo di temperatura forniscono ottime prestazioni nell'intervallo che va da -20 a +30 °C. Le prestazioni ad alti regimi di scarica e a bassa temperatura sono di gran lunga migliori di quelle delle Pb/acido.

Nella seguente figura sono riportate le curve di scarica di una Ni/Cd a varie temperature a 0.2C e 8C.

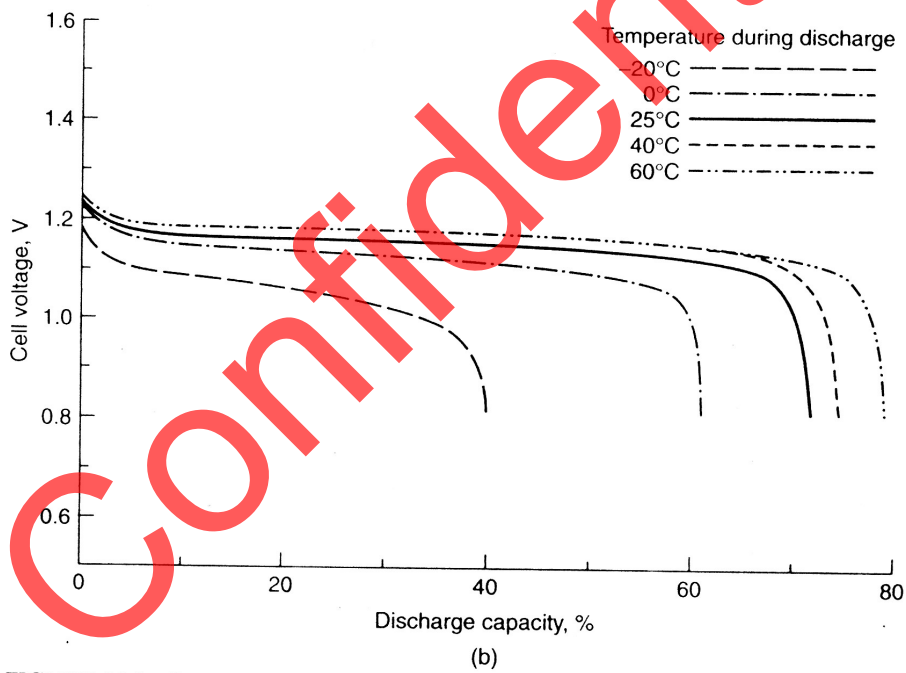
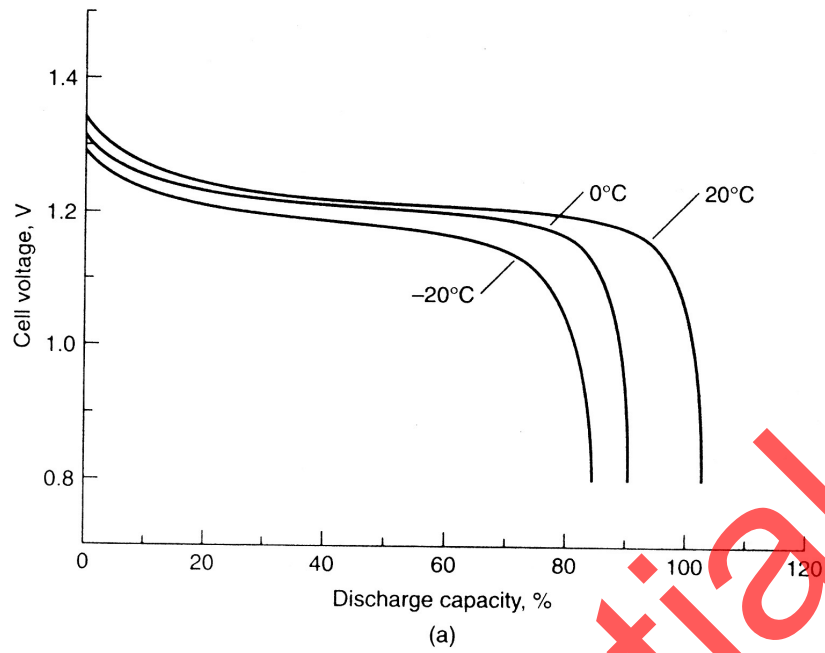


FIGURE 28.9 Constant-current discharge curves of sealed nickel-cadmium cell at various temperatures. (a) 0.2C discharge rate. (b) 8C discharge rate.

Le batterie Ni/Cd hanno una ritenzione della capacità durante lo stoccaggio che è funzione della temperatura d'immagazzinamento. Nel seguente grafico è stata riportata la ritenzione di capacità nel tempo a varie temperature

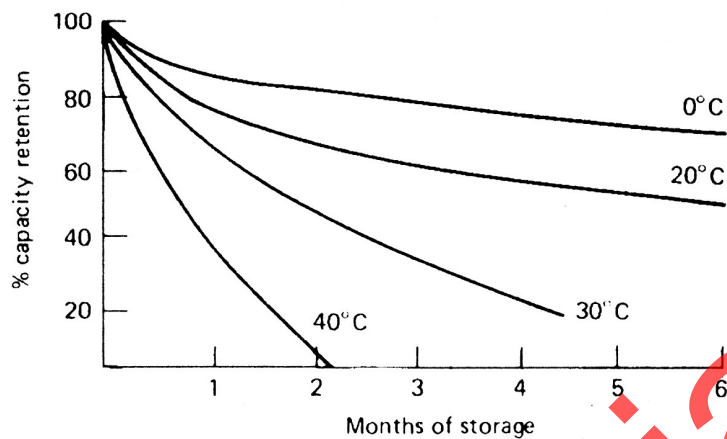


FIGURE 28.19 Capacity retention (shelf life) of sealed nickel-cadmium cells.

Anche se si lasciano per lungo tempo in "storage" le batterie Ni/Cd sono comunque efficienti quando si intende utilizzarle.

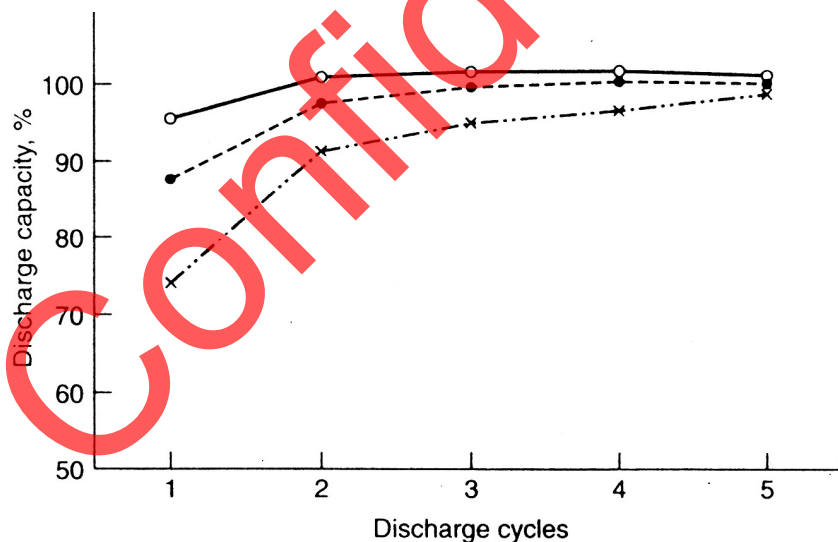


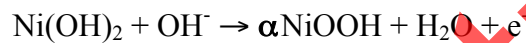
FIGURE 28.20 Capacity recovery after 2-year storage with discharge at 0.2C rate. Storage temperatures: at 20°C (○); 35°C (●); and 45°C (×).

Effetto memoria

Il problema più grande per queste batterie è il così detto effetto memoria. Con questo termine si intende la perdita della capacità, con i cicli, dovuta ad una non corretta gestione della batteria in scarica. Molte teorie sono state sviluppate per spiegare questo fenomeno, la più accreditata attribuisce l'effetto memoria ad una transizione di fase che subisce l'ossido idrossido di nichel.

In realtà NiOOH può avere due forme cristalline diverse una che indicheremo con α e l'altra con β . NiOOH con struttura cristallina α è elettrochimicamente attivo mentre la forma β no. La forma α del NiOOH si trasforma a temperatura ambiente non proprio lentamente in fase β .

Durante la formazione della batterie (I° carica) l'idrossido di Ni si ossida dando l'ossido idrossido di nichel Ossido superiore del nichel) con fase α secondo la reazione:



Nella scarica successiva αNiOOH si riduce di nuovo in Ni(OH)_2 ; se la scarica non è completa parte dell' αNiOOH rimane come tale. Ripetendo più e più volte l'operazione di ricarica della batteria senza mai far scaricare completamente il materiale catodico si ha la conversione dell' αNiOOH in fase β che non essendo elettrochimicamente attivo viene a sottrarsi come materiale catodico diminuendo la sua capacità.

Si raccomanda, nell'utilizzare queste batterie, di scaricarle completamente in modo da evitare la formazione della fase β .

Batterie Ni/Idrogeno

La batteria secondaria Ni/H₂ è un ibrido tra la tecnologia di una classica batteria e la tecnologia delle Fuel cell.

L'ossido idrossido di nichel come elettrodo positivo subisce la medesima reazione che abbiamo visto per le Ni/Cd; l'idrogeno all'elettrodo negativo reagisce come in una fuel-cell.

Queste batterie grazie alla loro elevata densità di energia sono state le prime ad essere utilizzate per scopi aerospaziali.

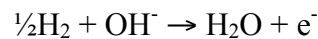
Caratteristiche della batteria

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> - Elevata energia specifica (60Wh/kg) - Elevati numeri di cicli 40000 - La batteria tollera perfettamente tanto la sovraccarica quanto la sovrascarica - La pressione dell'idrogeno dà l'indicazione dello stato di carica. 	<ul style="list-style-type: none"> - Costi iniziali molto alti - L'autoscarica è proporzionale alla pressione dell'idrogeno - Bassa densità di energia volumetrica 20-40 Wh/l

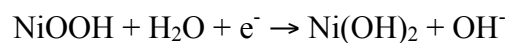
Chimica

Le reazioni chimiche sono:

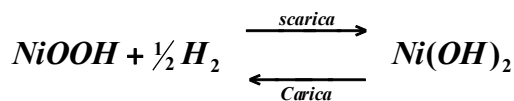
Anodo (elettrodo d'idrogeno)



Catodo (elettrodo di Nichel)

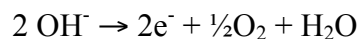


Reazione globale

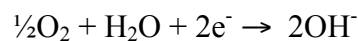


Sovraccarica

Sull'elettrodo di Nichel

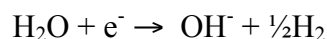


Sull'elettrodo d'idrogeno



Sovrascarica

Sull'elettrodo di Nichel



Sull'elettrodo d'idrogeno

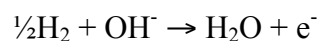




FIGURE 32.6 INTELSAT V 30-Ah Ni-H₂ battery.

La cella di per se è piuttosto complessa perché deve prevedere oltre all'elettrodo di NiOOH anche un elettrodo poroso sul quale viene depositato del platino nero (per questo motivo le celle sono molto costose) che funge da catalizzatore per l'idrogeno. L'H₂ è contenuto in un recipiente sotto pressione (40-100 atm) con sensori di temperatura e pressione. L'assemblaggio della batteria presenta ulteriori complessità.

Batterie Ni/Idruri Metallici (Ni/MH)

Le batterie ricaricabili Ni/MH si basano su una tecnologia relativamente nuova con caratteristiche simili a quelle Ni/Cd. La principale differenza è che le Ni/MH usano l'idrogeno (materiale attivo) assorbito nelle leghe metalliche usate come elettrodo negativo a posto del Cd.

L'elettrodo ad idruri metallici ha una più alta densità di energia rispetto all'elettrodo di Cd, inoltre la quantità di elettrodo negativo usato in questo tipo di batterie è minore di quello usato nelle celle Ni/Cd e questo permette un maggior volume per l'elettrodo positivo, per cui risulta una maggiore capacità e una più lunga vita della batteria.

Un altro aspetto importante a favore delle batterie Ni/MH è che non c'è Cd e quindi a basso impatto ambientale.

Molte delle caratteristiche operative delle batterie Ni/MH, soprattutto quelle che riguardano il catodo sono identiche alle Ni/Cd. Comunque le Ni/MH non hanno un grande tasso di capacità rispetto alle Ni/Cd e tollera molto meno la sovraccarica, tanto da richiedere un controllo del "cutoff", il quale può non essere presente nelle Ni/Cd. Il controllo della carica viene fatto con un opportuno caricabatteria che effettuaprima una carica a corrente costante fino a quando il potenziale non raggiunge il valore di soglia e poi finisce la carica a potenziale controllato.

I campi di applicazione delle batterie Ni/MH sono molteplici e vanno dall'uso in computers e cellulari e praticamente tutti i dispositivi portatili nonché tutti i dispositivi elettronici che richiedono alta energia specifica. Le batterie Ni/MH di grosse dimensioni possono essere usate nei veicoli elettrici.

Caratteristiche della batteria

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none">- Profilo di scarica molto piatto OCV=1.35Volt V ≈ 1.3 Volt- Rendimento 70%- Energia specifica maggiore delle Ni/Cd- Elevato numero di cicli (2000)- Ampio range di temperatura (da -40 a 50 °C)- lunghi tempi di immagazzinamento- rapida capacità di ricarica- non contengono cadmio	<ul style="list-style-type: none">- prestazioni ad alti regimi non come le Ni/Cd- effetto memoria- bassa capacità di ritenzione dell'energia

Chimica

Gli **Idruri Metallici** più usati provengono da leghe tipo lantanio-nichel note con la formula AB_5 ($LaNi_5$) o de tipo titanio-zirconio note con la formula AB_2 ($TiZr_2$)

Importanti proprietà degli idruri metallici sono:

- 1- elevata capacità di assorbire idrogeno che comporta alta densità di energia e capacità specifica.
- 2- Adeguate proprietà termodinamiche per un reversibile assorbimento e desorbimento.
- 3- Bassa pressione di equilibrio dell'idrogeno.
- 4- Favorevoli proprietà cinetiche per aumentare le prestazioni ad alto tasso di scarica.
- 5- Elevata resistenza all'ossidazione.
- 6- Stabilità in soluzione alcalina.

Per quanto riguarda le leghe tipo AB_5 sono state usate leghe sostituite per stabilizzare la lega nelle ciclazioni, per esempio una parziale sostituzione del Ni con il Co; si possono migliorare le proprietà dell'interfaccia aggiungendo piccole quantità di Al o Si. Si possono incrementare il numero dei cicli sostituendo il Ni con ioni metallici ternari in ordine il $Mn < Ni < Cu < Cr < Al < Co$

Le prestazioni delle leghe di tipo AB_2 sono state migliorate usando leghe a base d Vanadio-Titanio-Zirconio-Nichel.

Vanadio: Assicura un buon stoccaggio di idrogeno (VH_2); Buona porosità superficiale; alto ΔH .

Zirconio: Assicura un buon stoccaggio di idrogeno (ZrH_2); alto ΔH ; eccellenti proprietà metallurgiche; ossido passivante (ZrO_2).

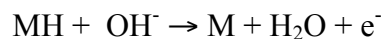
Titanio: Assicura un buon stoccaggio di idrogeno (TiH_2); alto ΔH ; ossido passivante (TiO_2).

Nichel: Non assorbe idrogeno; destabilizza ; resistente all'ossidazione; catalizza l'ossidazione dell'idrogeno.

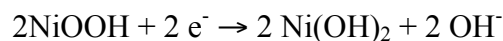
Cromo e Vanadio: sono inibitori della corrosione.

Le reazioni chimiche sono:

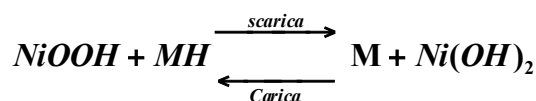
Anodo (ossidazione)



Catodo (riduzione)

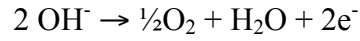


Reazione globale

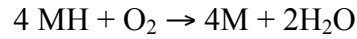


Durante la carica sull'elettrodo positivo si produce ossigeno secondo la reazione:

Sull'elettrodo di Nichel



L'ossigeno diffonde attraverso il separatore e va verso l'elettrodo negativo sul quale si ha la seguente reazione:



Tipi di batterie

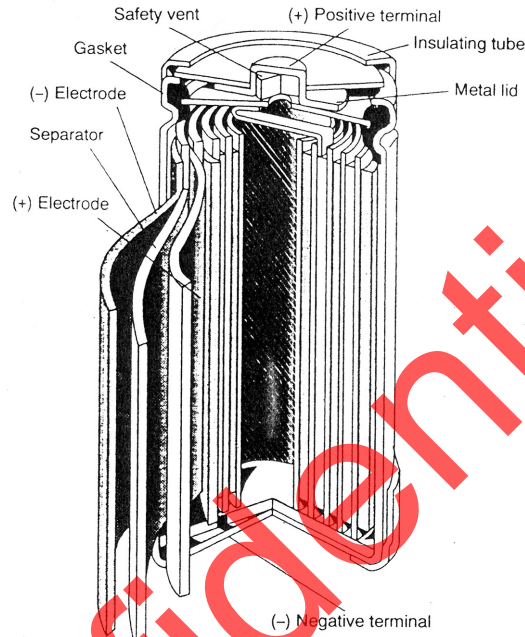


FIGURE 33.2a Construction of a sealed cylindrical nickel-metal hydride cells. (Courtesy of Duracell, Inc.)

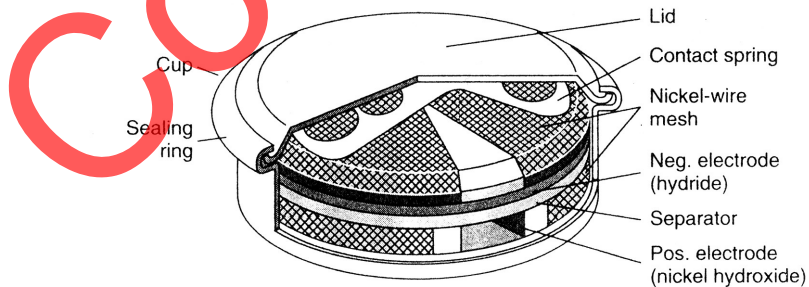


FIGURE 33.2b Construction of a sealed-nickel metal hydride button cell. (Courtesy of Varta Batteries AG.)

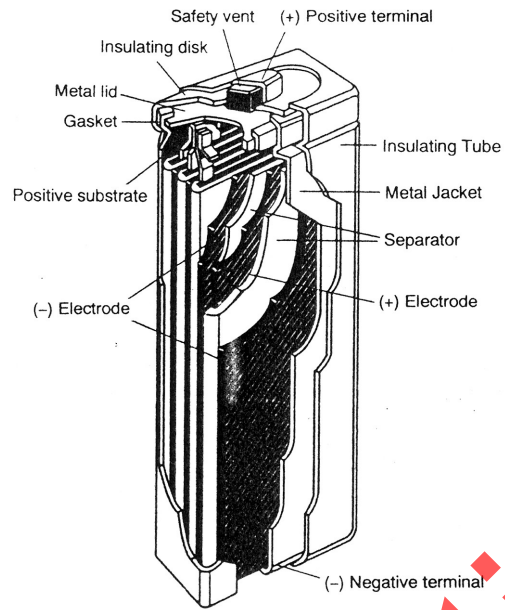


FIGURE 33.2c Construction of a sealed prismatic nickel-metal hydride cell.

Confidential

Comportamento elettrochimico

Curve di scarica a diversi "Rates" e diverse temperature per le celle cilindriche

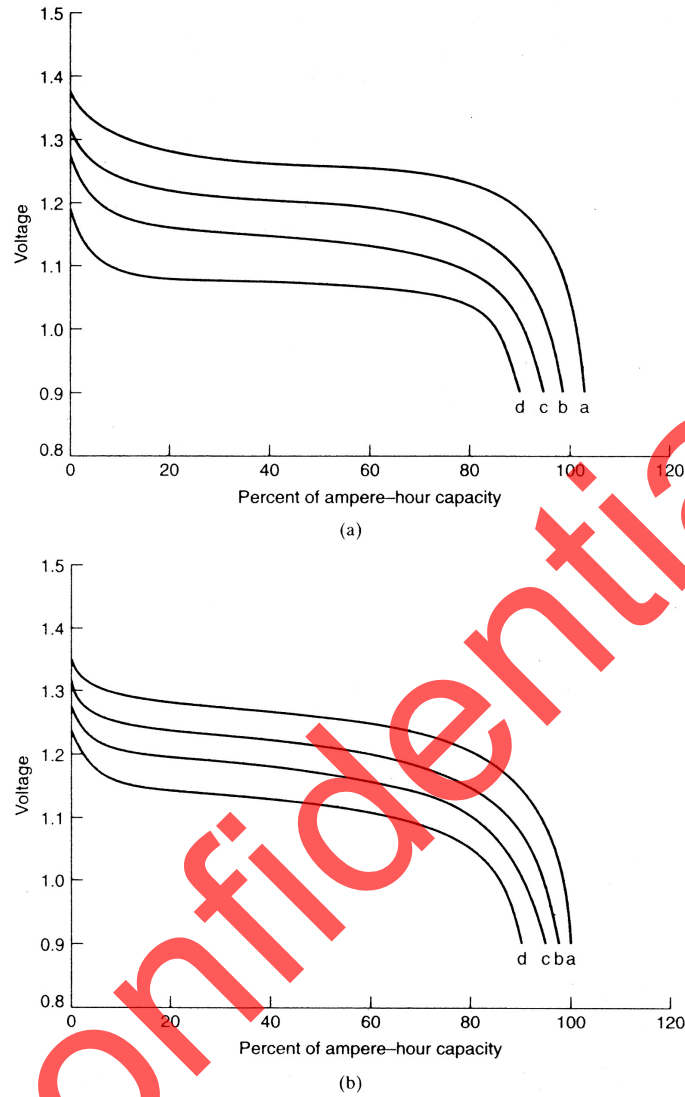
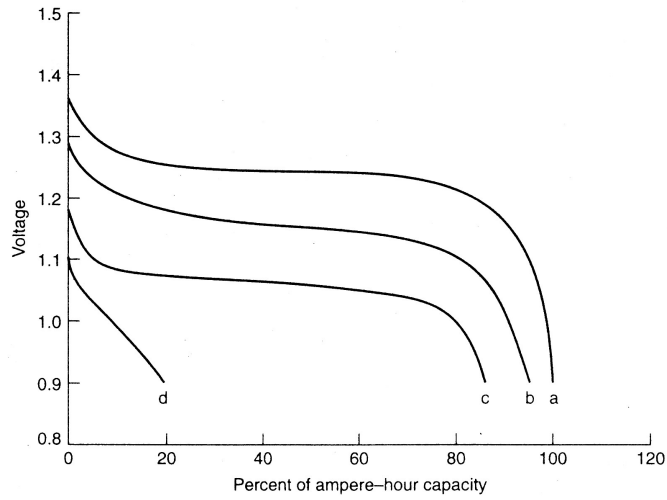
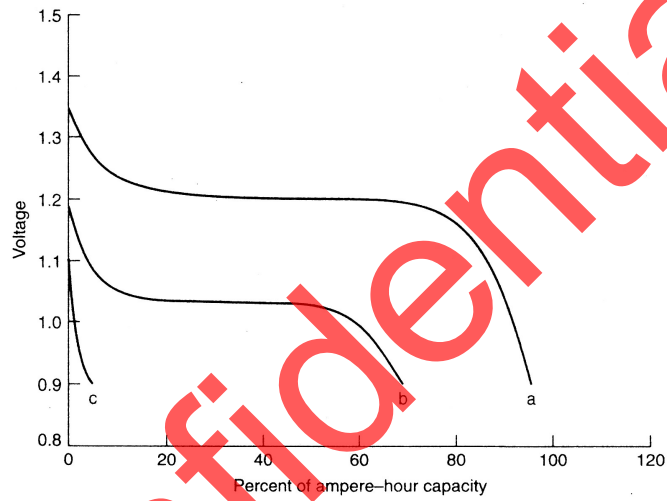


FIGURE 33.3 Discharge performance of sealed cylindrical nickel-metal hydride cells at (a) 20°C; (b) 45°C. Curves *a*—0.2C rate; curves *b*—1C rate; curves *c*—2C rate; curves *d*—3C rate.



(c)



(d)

FIGURE 33.3 Discharge performance of sealed cylindrical nickel-metal hydride cells at (c) 0°C; (d) -20°C. Curves a—0.2C rate; curves b—1C rate; curves c—2C rate; curves d—3C rate.

Curve di scarica a di versi "rates" per le celle a bottone

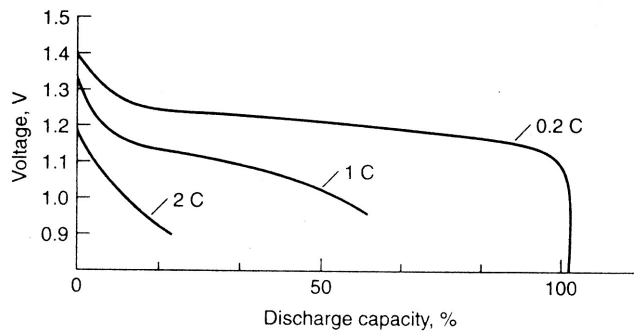


FIGURE 33.4 Discharge characteristics of nickel-metal hydride button cells at 20°C. (Courtesy of Varta Batteries AG.)

Effetto della temperatura

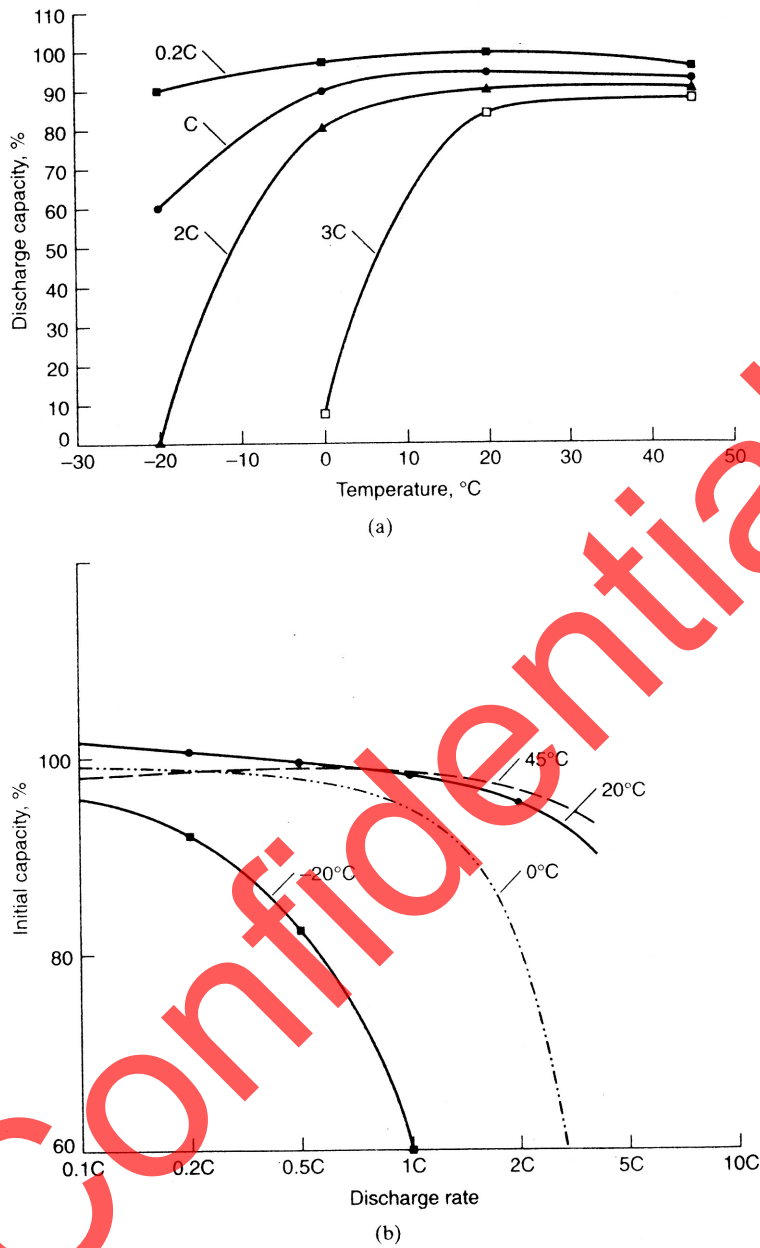


FIGURE 33.5 (a) Discharge capacity vs. ambient temperature for sealed cylindrical nickel-metal hydride cells at various discharge rates; end voltage 1.0 V/cell. (b) Discharge capacity (% of 0.2C rate) vs. discharge rate (C-rate) for sealed cylindrical nickel-metal hydride cells at various temperatures; end voltage 1.0 V/cell.

Autoscarica

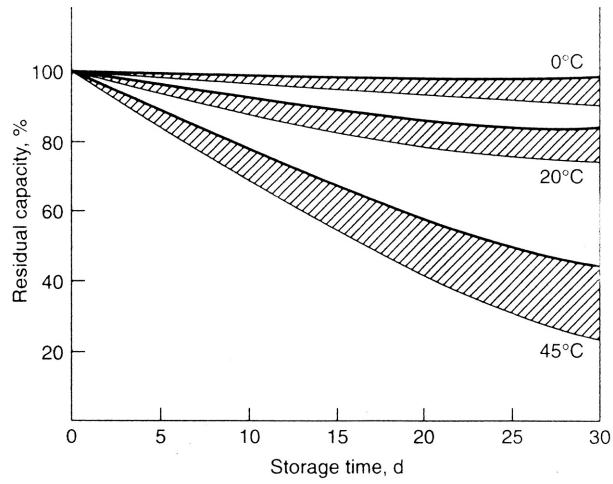


FIGURE 33.12 Charge retention characteristics of sealed cylindrical nickel-metal hydride cells at various temperatures.

Comportamento allo "Storage"

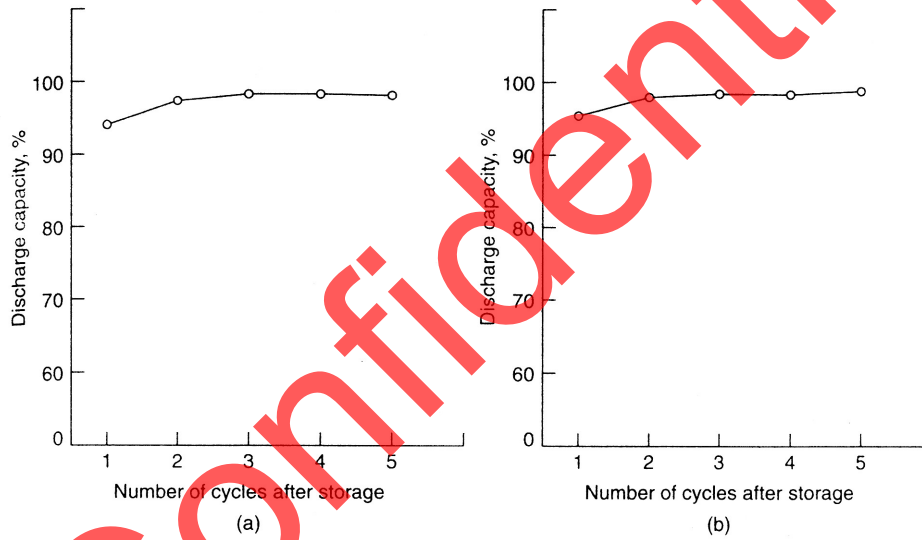


FIGURE 33.13 Capacity recovery after storage. (a) Storage in charged state. (b) Storage in discharged state. Charge $0.1C \times 16$ h; discharge $1C$; end voltage 1.0 V; 20°C . \circ —storage at 20°C . (Courtesy of Sanyo Electric Co, Ltd.)