

# Le batterie Ni/Cd

Dette "Alcaline"

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

# Ni/Cd

## Chimica

Le reazioni chimiche sono:

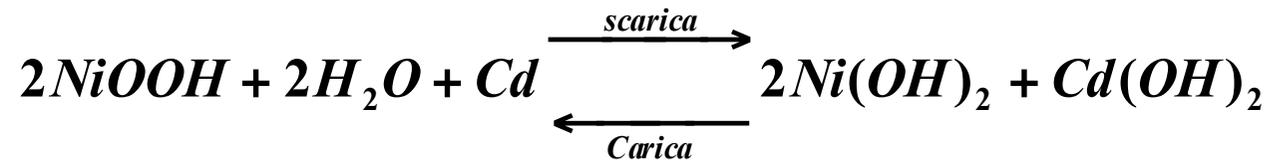
■ **Anodo (ossidazione)**



■ **Catodo (riduzione)**



■ **Reazione globale**



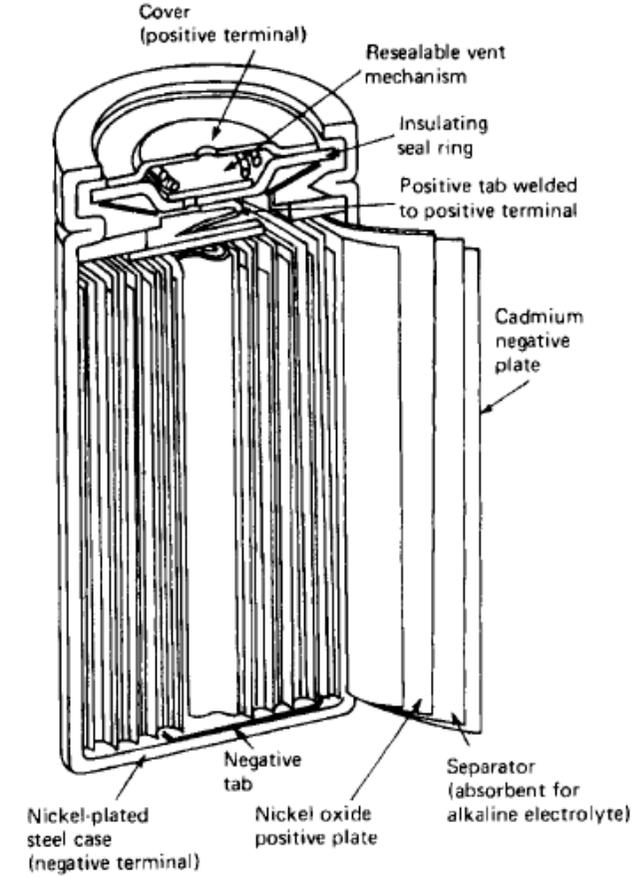
**L'elettrolita è una soluzione acquosa di KOH al 30% in peso ( $\approx 1.2 \text{ g/ml}$ ) e non cambia la sua concentrazione durante il funzionamento**

**Durante la carica** l'ossidazione di  $\text{Ni(OH)}_2$  ad  $\text{NiOOH}$  ha una resa maggiore della riduzione del  $\text{Cd(OH)}_2$  a  $\text{Cd}$ , e questo fa sì che l'elettrodo positivo raggiunge prima lo stato di carica. La sovraccarica su questo elettrodo comporta la formazione di  $\text{O}_2$  che migra verso il polo negativo e reagisce con il  $\text{Cd}$

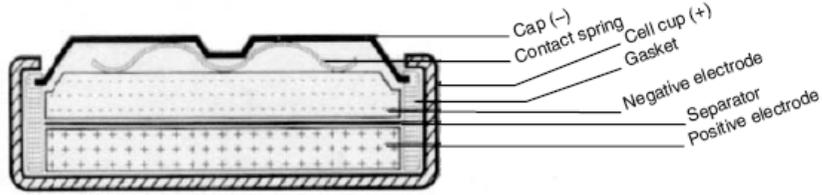


**Per questo motivo, le batterie vengono prodotte con un eccesso di Cd rispetto a NiOOH e le celle vengono sigillate, per evitare la fuoriuscita dell'ossigeno.**

# Tipi di batterie



Construction of sealed nickel-cadmium cylindrical battery.



Nickel-cadmium battery, button configuration.

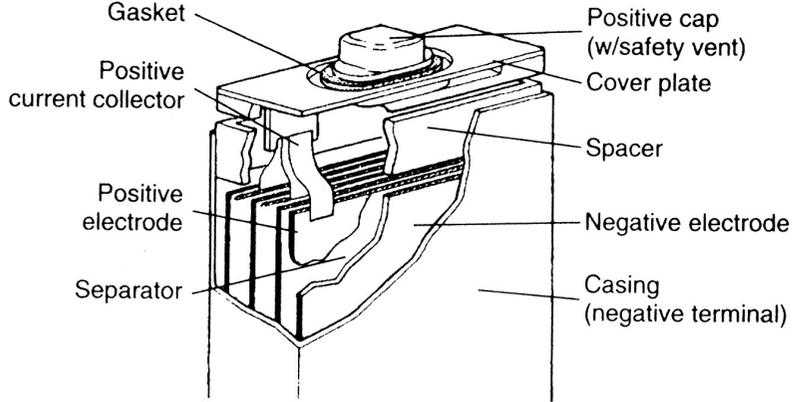


FIGURE 28.4 Construction of sealed slim rectangular cell. (Courtesy of Sanyo Energy Corp.)

# Preparazione degli elettrodi

**Il Catodo** è preparato mescolando  $\text{Ni(OH)}_2$  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 prevengono la formazione di cristalli grossi e agglomerati oltre che per aumentare la conducibilità elettronica.

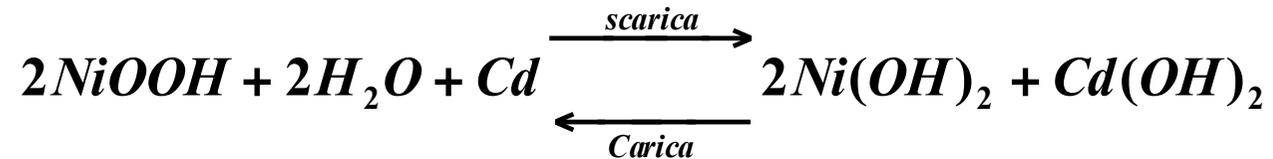
Elettrodo positivo		Elettrodo negativo	
$\text{Ni(OH)}_2$	80 %	$\text{Cd(OH)}_2$	78 %
$\text{Co(OH)}_2$	2 %	Fe	18 %
Grafite	18 %	Ni	1 %
		Grafite	3 %

# Preparazione degli elettrodi

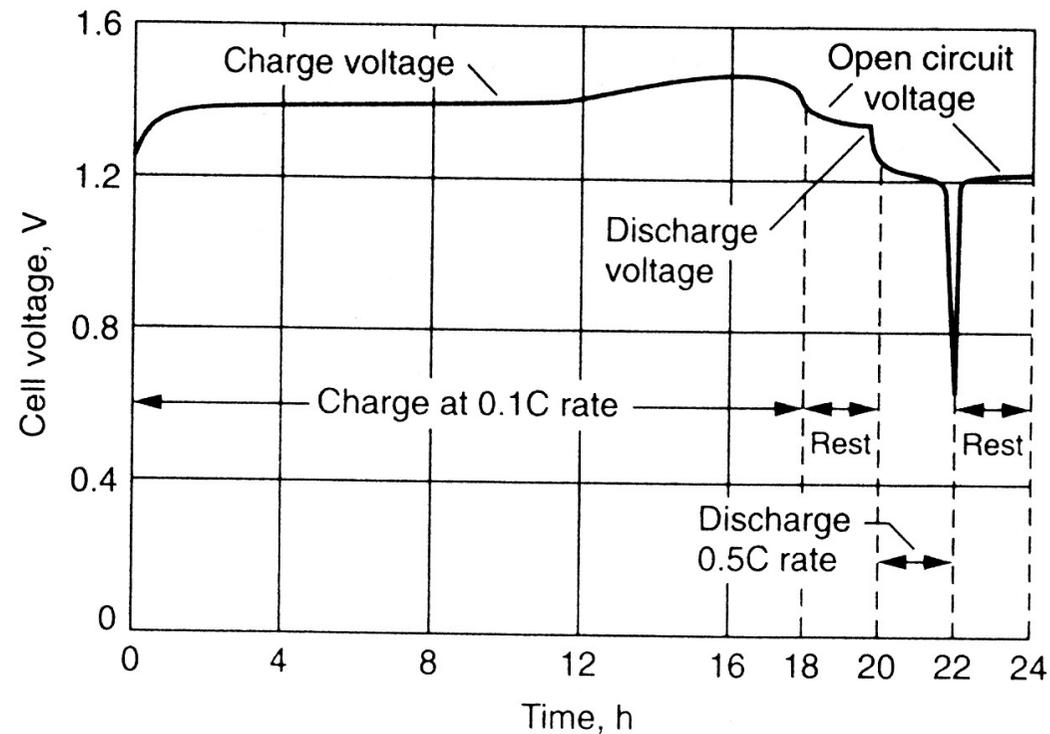
Sia l'elettrodo negativo che quello positivo vengono preparati nello stesso modo; **si supporta il materiale attivo mediante spalmatura e pressatura su un nastro di acciaio inossidabile e nichelato**

Appena assemblata la batteria è scarica

# La formazione della batteria



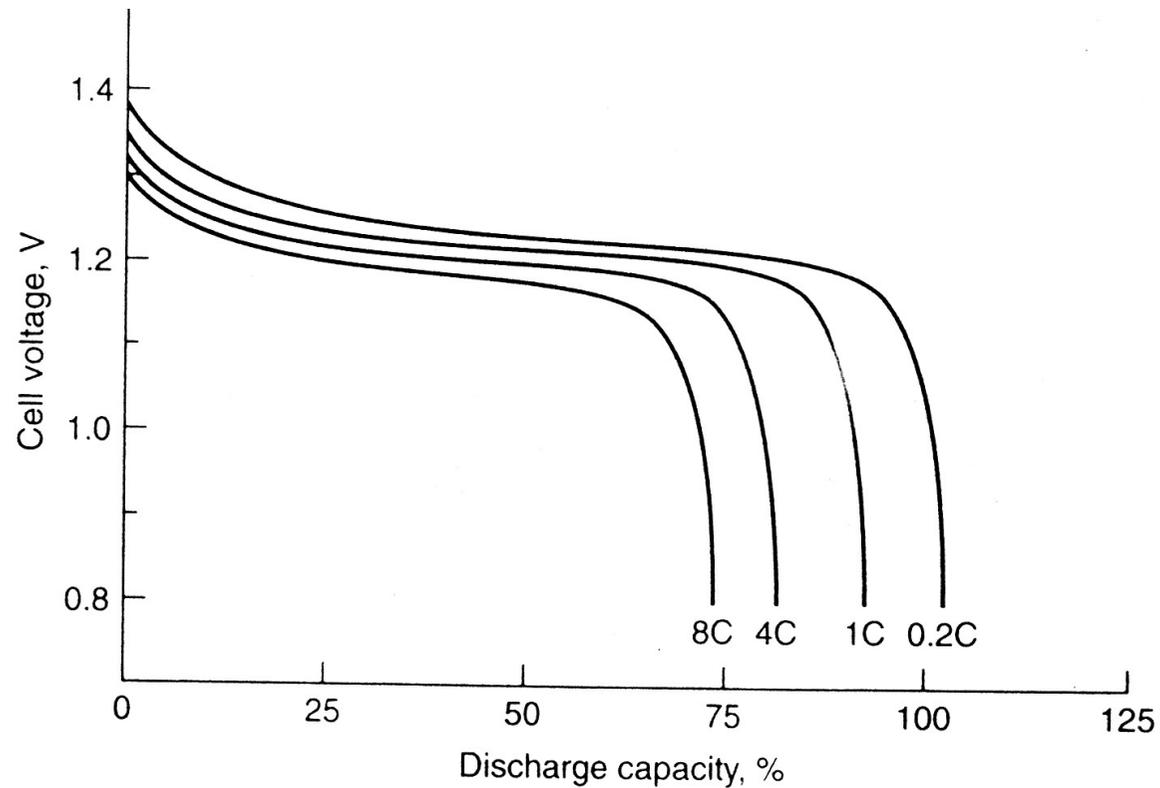
La formazione della batteria avviene con una carica molto lenta, una tipica curva di I° carica e I° scarica, a 20 °C, di una batteria Ni/Cd sigillata di tipo cilindrico è riportata nella Figura



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

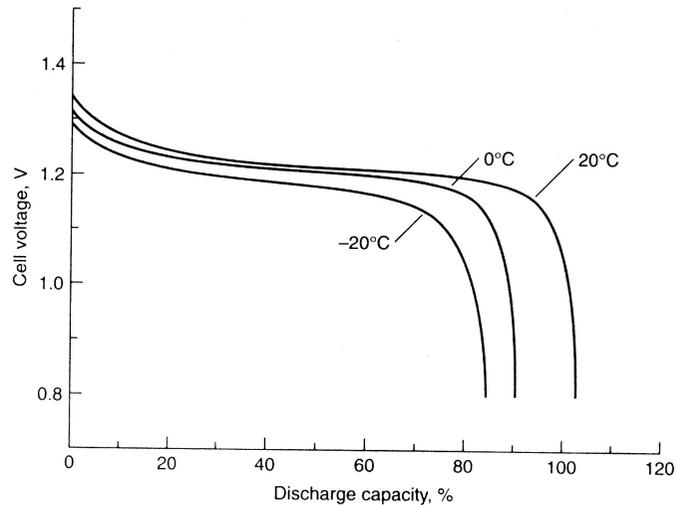
# Tipiche curve di scarica a diverso "rate"

La carica per tutte le curve è stata fatta a 0.1C, 16h.



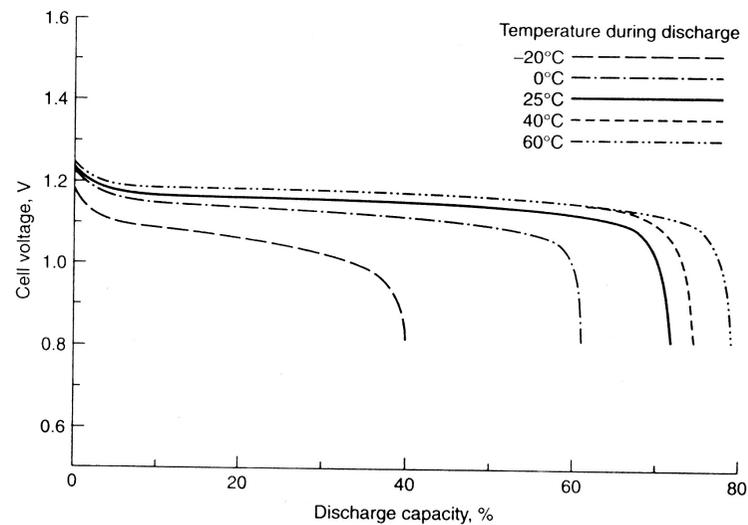
**FIGURE** Constant-current discharge curves for sealed nickel-cadmium cell at 20°C charge 0.1C, 16 h.

# Effetto della temperatura



(a)

**Curve di scarica di una Ni/Cd a varie temperature a 0.2C e 8C**

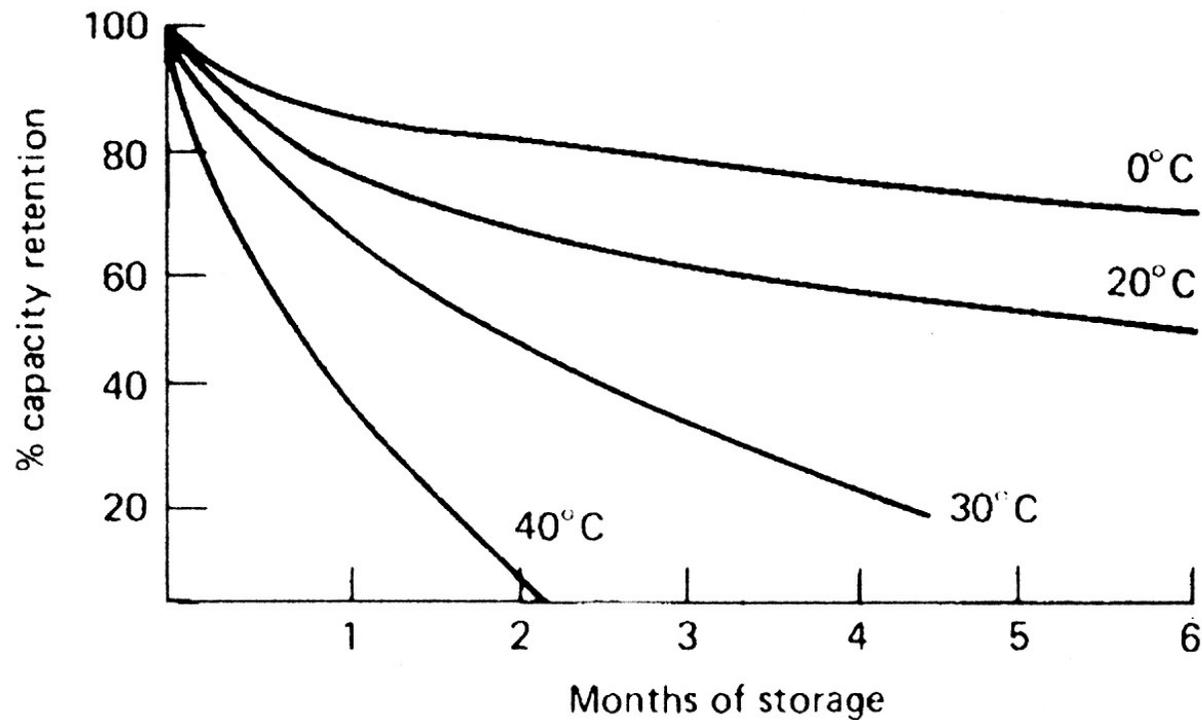


(b)

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

# Lo stoccaggio nelle Batterie Ni/Cd

Il tasso di autoscarica è funzione della temperatura e del disegno di cella

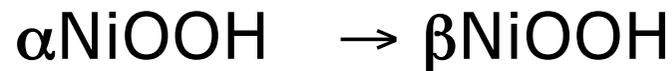


**FIGURE** Capacity retention (shelf life) of sealed nickel-cadmium cells.

# Effetto memoria

E' 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



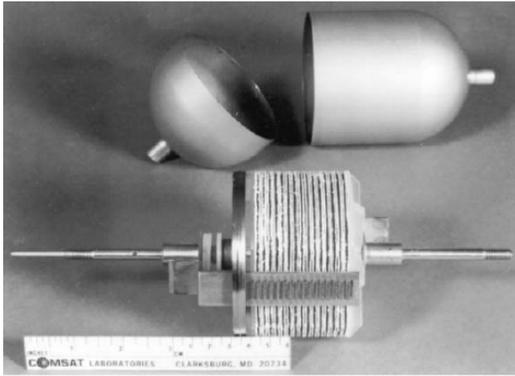


FIGURE COMSAT NTS-2 Ni-H<sub>2</sub> cell components.

# Batterie Ni/Idrogeno

**La batteria secondaria Ni/H<sub>2</sub> è un ibrido tra la tecnologia di una classica batteria e la tecnologia delle Fuel cell.**

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

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

# Ni/H<sub>2</sub>

## La Chimica della Batteria

### Soluzione acquosa di KOH

Le reazioni chimiche sono:

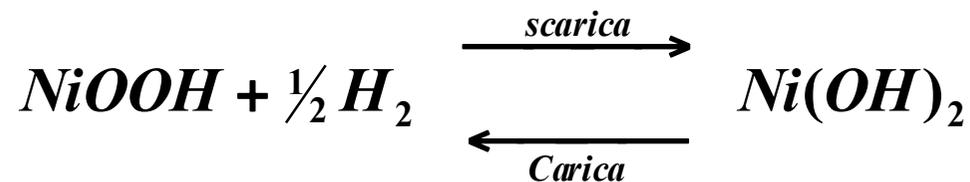
(-) Anodo (elettrodo d'idrogeno)



(+) Catodo (elettrodo di Nichel)



Reazione globale



**Il Voltaggio è di 1.25V**

$$1.1 < V < 1.5$$

*Sovraccarica*

(+) Sull'elettrodo di Nichel



(-) Sull'elettrodo d' idrogeno



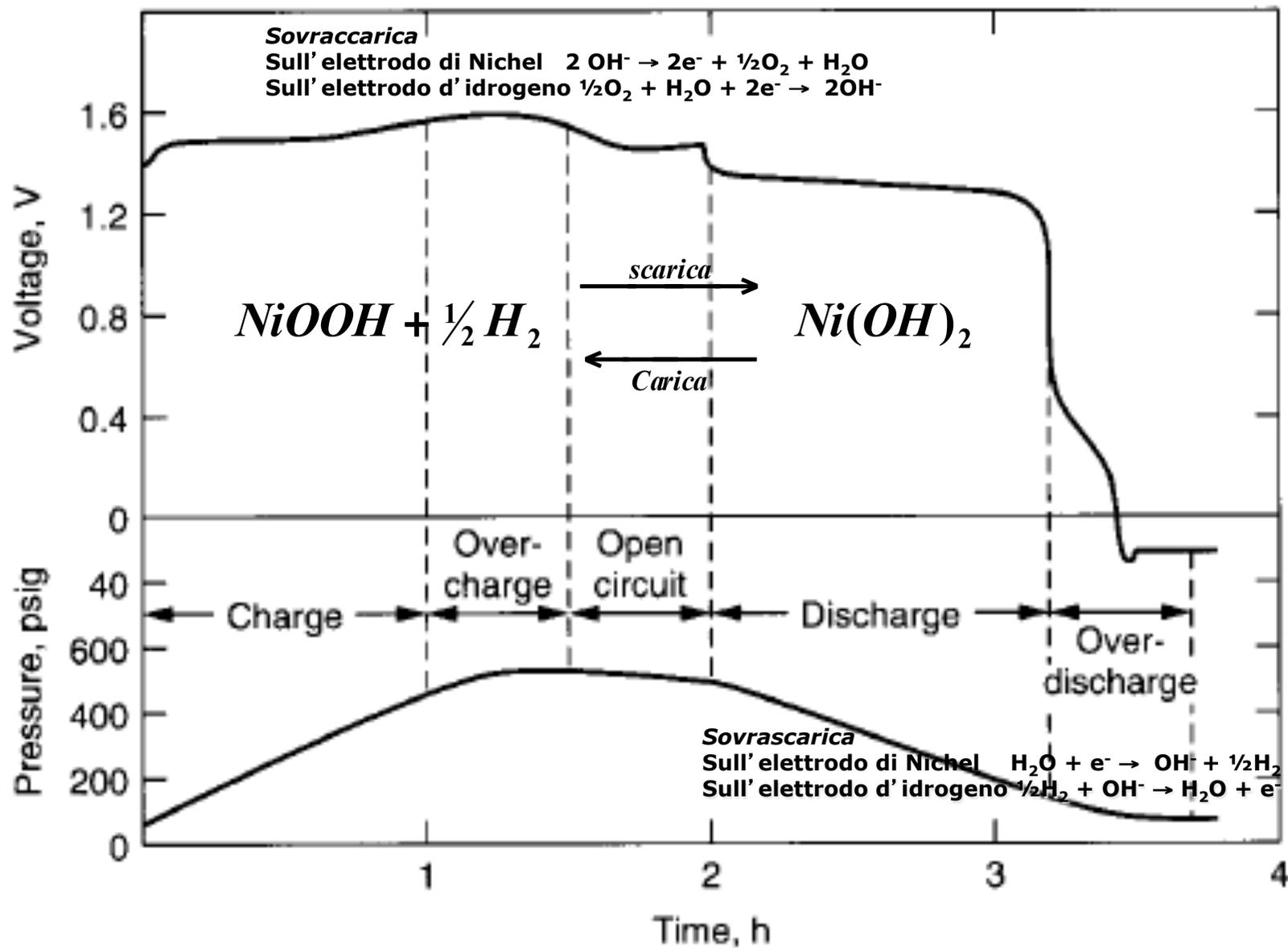
*Sovrascarica*

(+) Sull'elettrodo di Nichel



(-) Sull'elettrodo d' idrogeno





**FIGURE** Pressure and voltage characteristics of NTS-2 Ni-H<sub>2</sub> cell at 23°C.

## La cella è piuttosto complessa

Catodo: elettrodo di NiOOH

Anodo: elettrodo poroso sul quale viene depositato del nero di platino che funge da catalizzatore per l'idrogeno.

Soluzione elettrolitica: NaOH

L' $H_2$  è contenuto in un recipiente sotto pressione (40-100 atm) con sensori di temperatura e pressione.

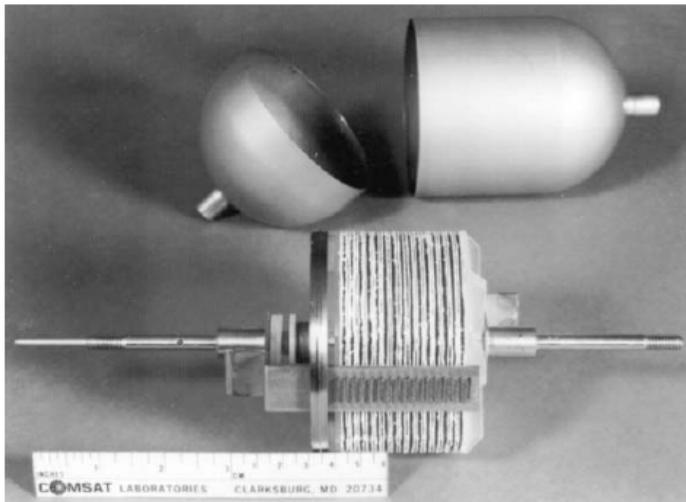


FIGURE COMSAT NTS-2 Ni-H<sub>2</sub> cell components.

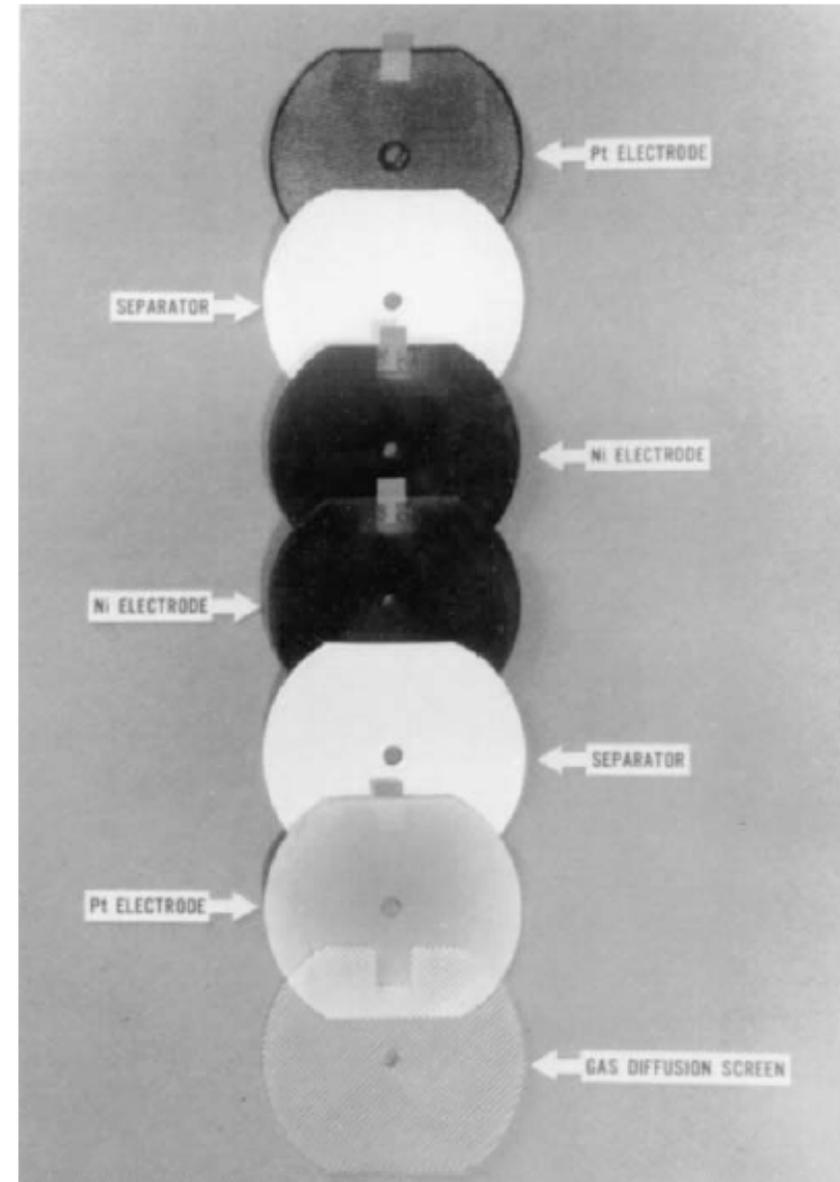


FIGURE COMSAT bus-bar-configuration electrode-stack components.



**FIGURE** EUTELSAT II 58-Ah Ni-H<sub>2</sub> battery.



**FIGURE** International Space Station 81-Ah Ni-H<sub>2</sub> 38-cell assembly.

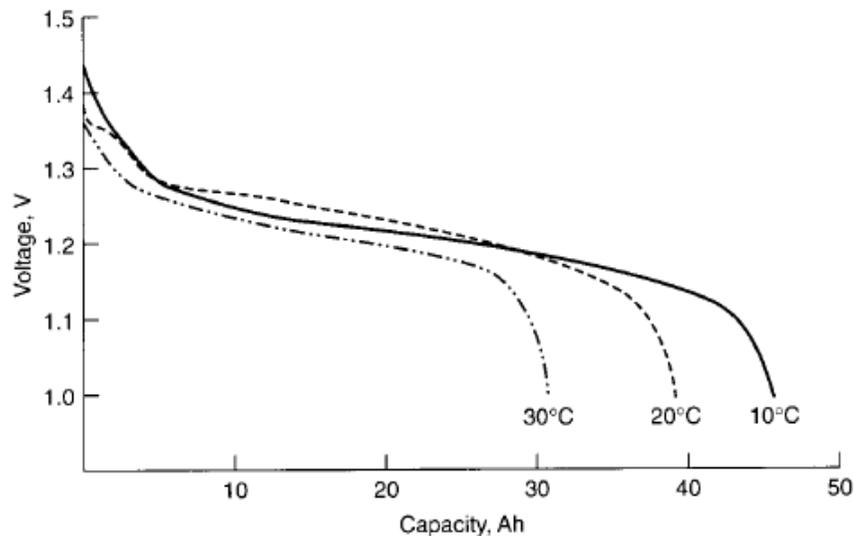


FIGURE Capacity of NTS-2 35-Ah cell at different temperatures. Discharge rate,  $C/1.67$ .

Andamento del potenziale in funzione della capacità erogata a diverse temperature, il regime di scarica è  $C/1.67$

Prove di scarica a diversi “rates” condotte sulle batterie che alimentano il telescopio Hubble

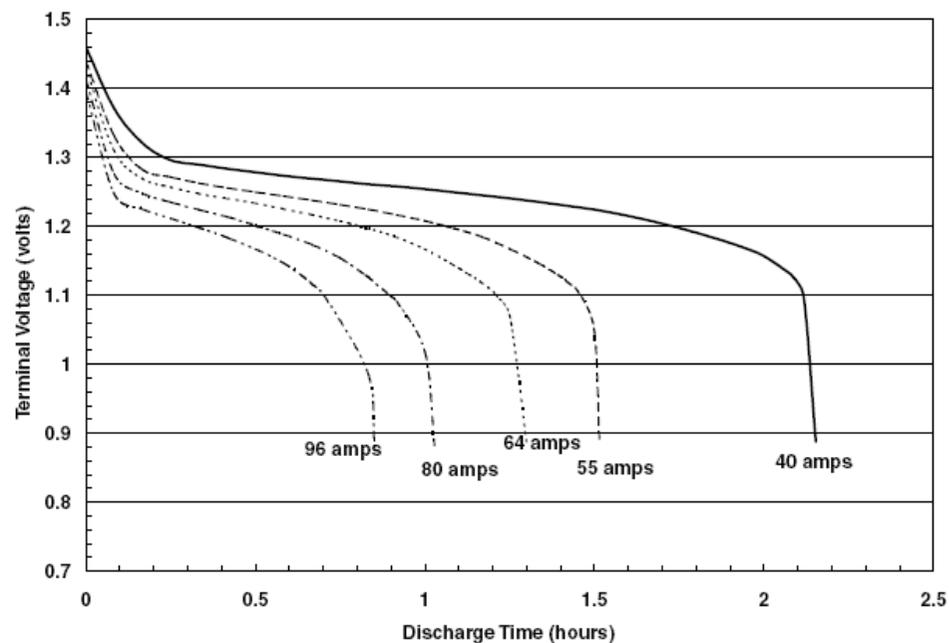
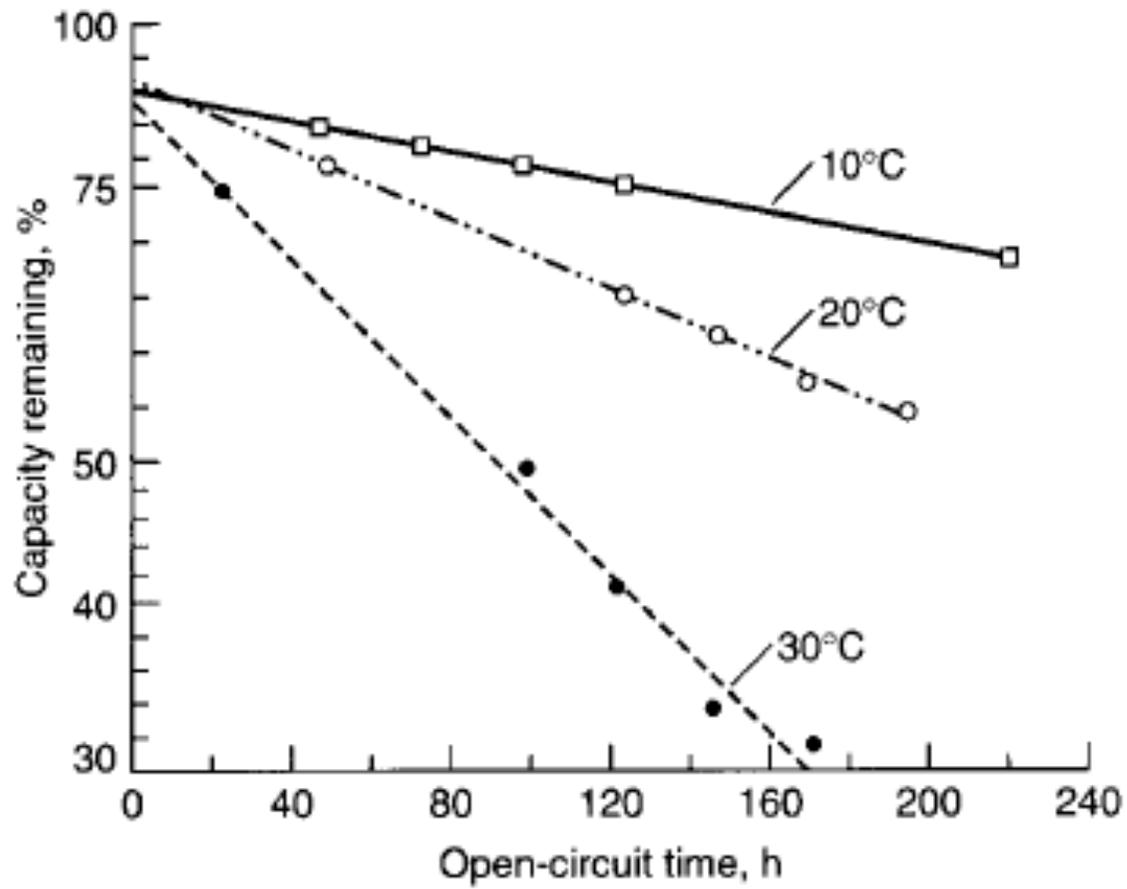


FIGURE Discharge of Hubble Space Telescope cell at different rates.

## Comportamento all' autoscarica



**FIGURE** Self-discharge rates vs. temperature for 50-Ah Ni-H<sub>2</sub> cell.  
(Courtesy of COMSAT Laboratories.)

# Le 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 (come materiale attivo) assorbito nelle leghe metalliche usate come elettrodo negativo a posto del Cd.

## Caratteristiche della batteria

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

# Chimica

Gli **Idruri Metallici** più usati provengono da leghe tipo lantanio-nichel note con la formula  $AB_5$  (**LaNi<sub>5</sub>**) o di tipo titanio-zirconio note con la formula  $AB_2$  (**TiZr<sub>2</sub>**)

Importanti proprietà degli idruri metallici sono:

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

Le leghe tipo **AB<sub>5</sub>** sono stabilizzate con una parziale sostituzione del Ni con il Co; si migliorano le proprietà dell'interfaccia con piccole quantità di Al o Si; si incrementano i cicli sostituendo il Ni con ioni metallici ternari in ordine il  $Mn < Ni < Cu < Cr < Al < Co$

Le prestazioni delle leghe di tipo **AB<sub>2</sub>** sono state migliorate usando leghe a base di **V-Ti Zr-Ni**

**V** Assicura un buon stoccaggio di idrogeno ( $VH_2$ ); Buona porosità superficiale; alto  $\Delta H$ .

**Zr** Assicura un buon stoccaggio di idrogeno ( $ZrH_2$ ); alto  $\Delta H$ ; eccellenti proprietà metallurgiche; ossido passivante ( $ZrO_2$ ).

**Ti**: Assicura un buon stoccaggio di idrogeno ( $TiH_2$ ); alto  $\Delta H$ ; ossido passivante ( $TiO_2$ ).

**Ni** Non assorbe idrogeno; destabilizza ; resistente all'ossidazione; catalizza l'ossidazione dell'idrogeno.

**Cr V** sono inibitori della corrosione.

**TABLE** Comparison of Metal Hydride Alloys—Electrochemical Equivalents

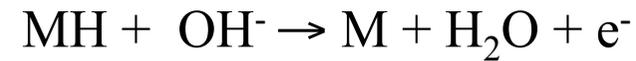
Alloy	Gravimetric Ah/kg	Volumetric Ah/L
AB <sub>5</sub>	270–290	2200–2400
AB <sub>2</sub>	360–400	2500–2800

## Chimica

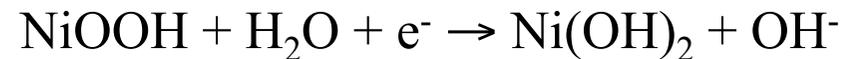
### Soluzione elettrolitica: KOH 32%

Le reazioni chimiche sono:

(-) Anodo (ossidazione)



(+) Catodo (riduzione)

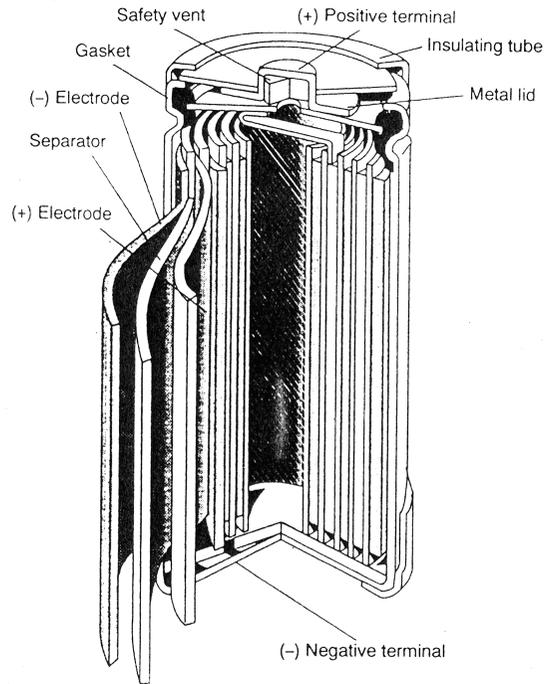


Durante la carica sull' elettrodo positivo si produce ossigeno:

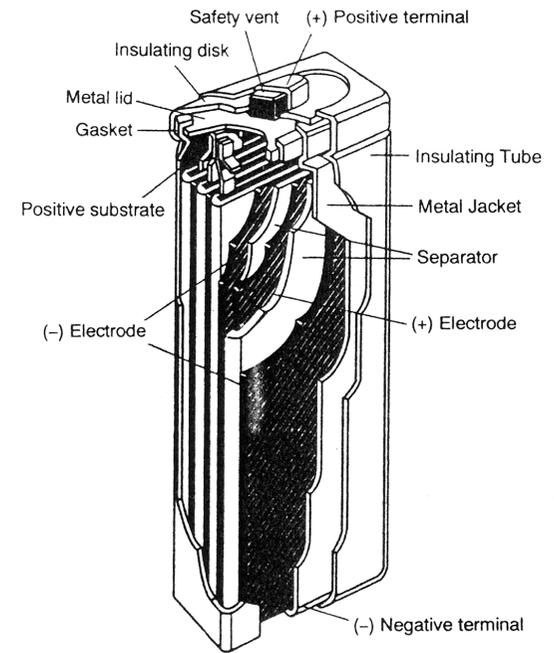


L'ossigeno diffonde attraverso il separatore e va verso l'elettrodo negativo sul quale si ha la seguente reazione:  $4 MH + O_2 \rightarrow 4M + 2H_2O$

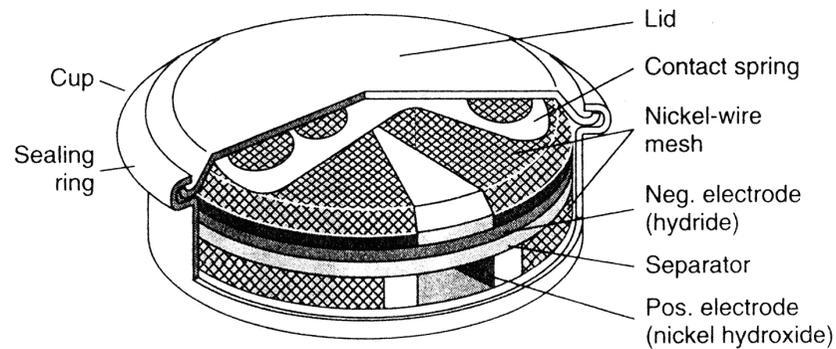
# Tipi di batterie



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



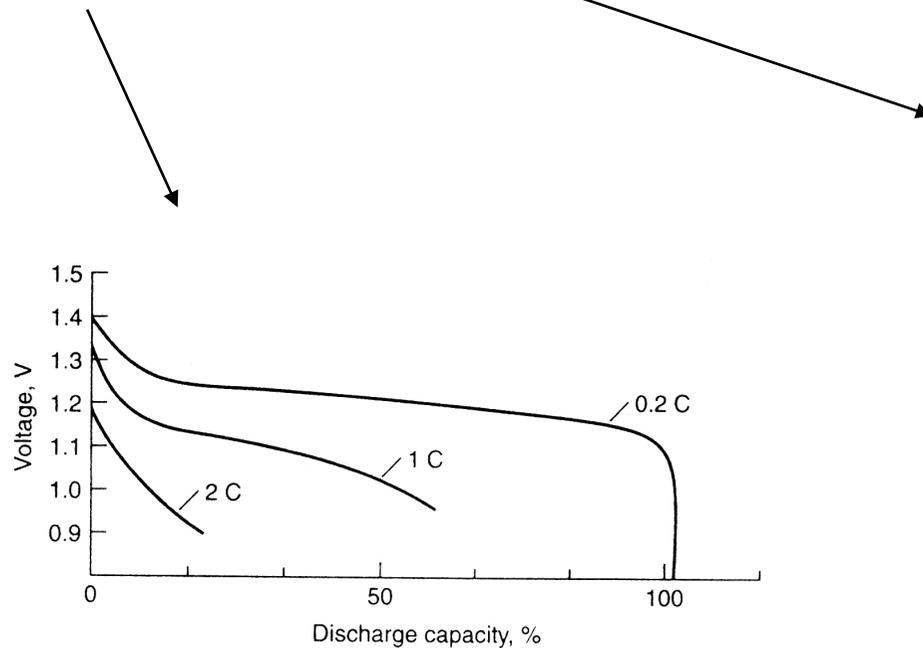
**FIGURE** Construction of a sealed prismatic nickel-metal hydride cell.



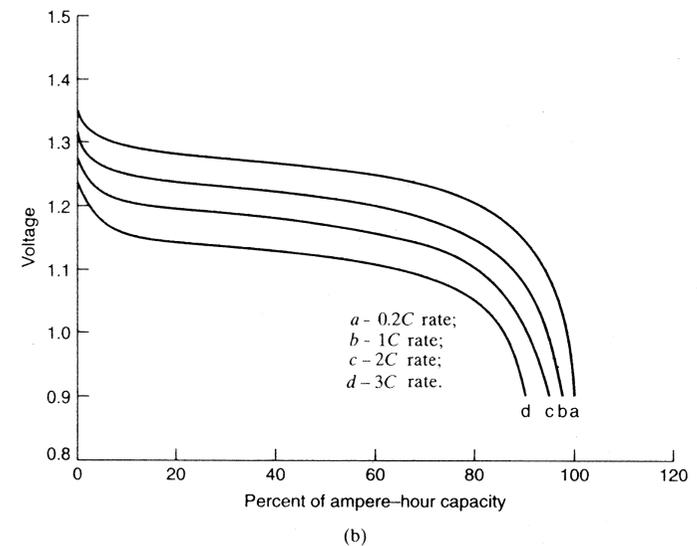
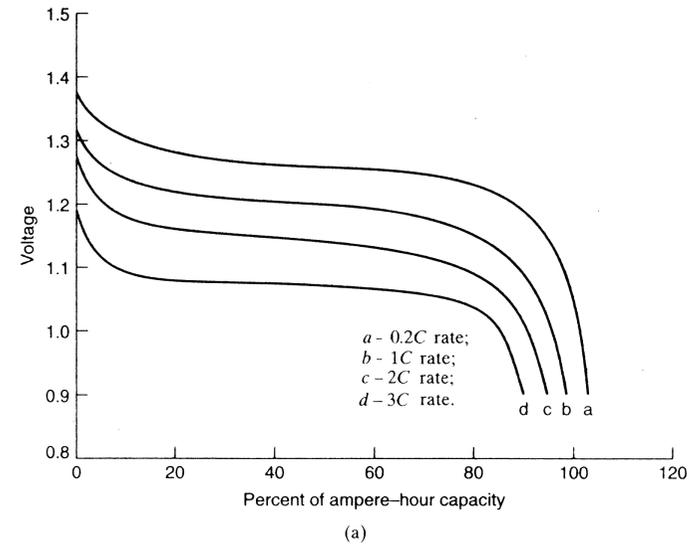
**FIGURE** Construction of a sealed-nickel metal hydride button cell. (Courtesy of Varta Batteries AG.)

# Comportamento elettrochimico

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

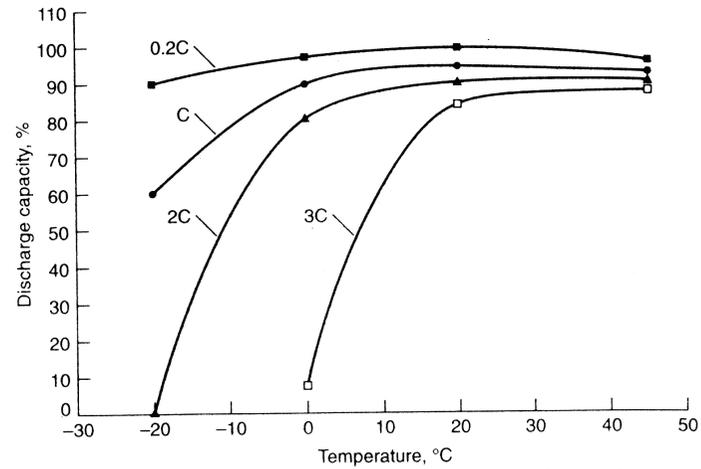


**FIGURE** Discharge characteristics of nickel-metal hydride button cells at 20°C. (Courtesy of Varta Batteries AG.)

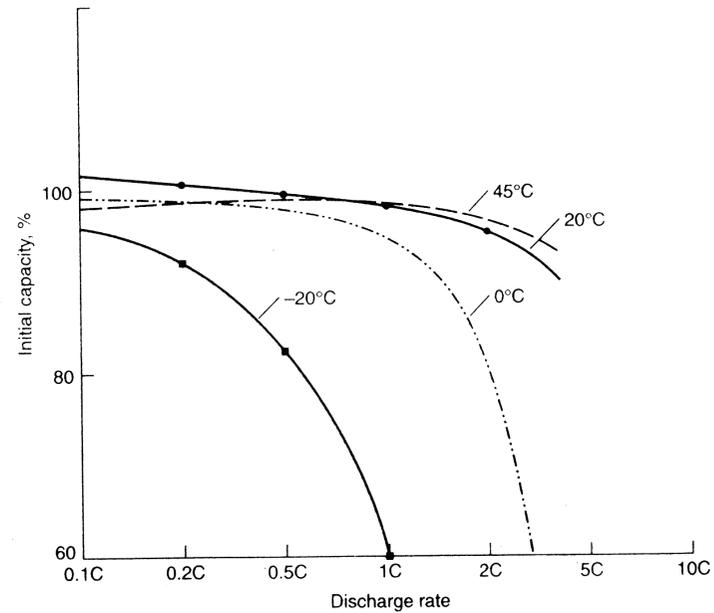


**FIGURE** Discharge performance of sealed cylindrical nickel-metal hydride cells at (a) 20°C; (b) 45°C.

# Effetto della temperatura

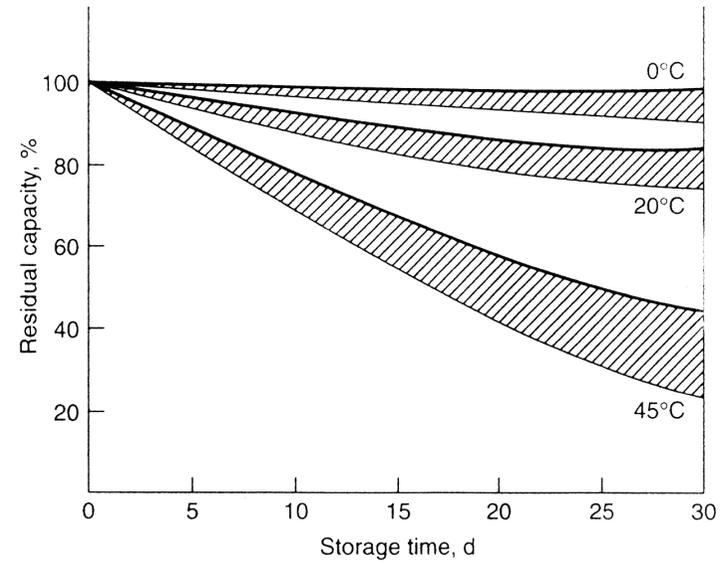


**FIGURE (a)** Discharge capacity vs. ambient temperature for sealed cylindrical nickel-metal hydride cells at various discharge rates; end voltage 1.0 V/cell.

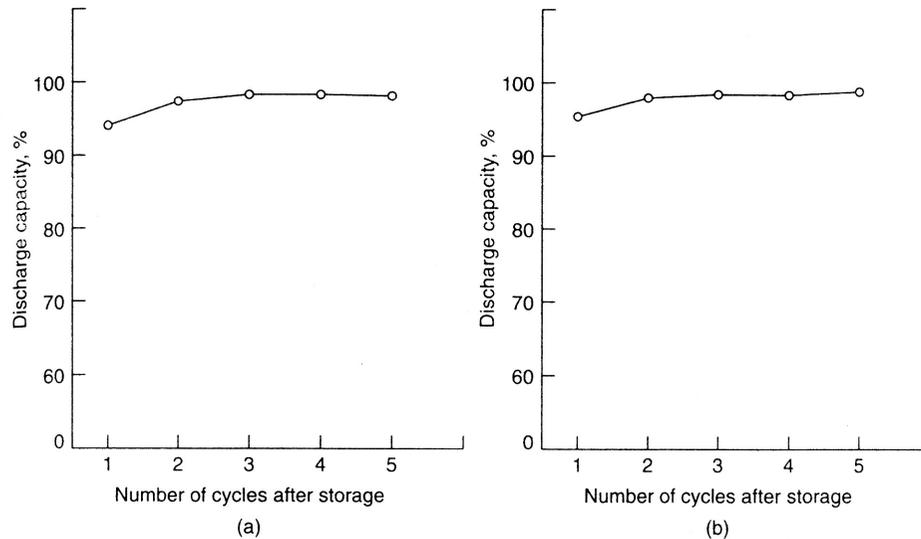


**FIGURE (b)** Discharge capacity (% of 0.2C rate) vs. discharge rate (C-rate) for sealed cylindrical nickel-metal hydride cells at various temperatures; end voltage 1.0 V/cell.

# Autoscarica



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



**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;  $20^\circ\text{C}$ .  $\circ$ —storage at  $20^\circ\text{C}$ . (Courtesy of Sanyo Electric Co., Ltd.)

Comportamento allo “Storage”  
 Sia se si lasciano scariche che cariche non si hanno effetti significativi

# Comportamento alle ciclazioni

La vita (in Cicli) delle batterie Ni/HM come tutte le batterie ricaricabili dipende da molti fattori come:

- ▶ La temperatura di esercizio
- ▶ La profondità di scarica
- ▶ La corrente di scarica e carica
- ▶ Il metodo di controllo della carica
- ▶ Esposizione alla sovraccarica e alla sovrascarica
- ▶ Eventuali condizioni di storage e permanenza in fase di storage

Per una ciclazione di carica e scarica a 20 °C e ad un rate 0.2 C si possono ottenere fino a 500 cicli

