

NiZn akumulátory

J. Tichý¹, P. Dvořák¹

¹ Ústav elektrotechnologie, VUT v Brně,
Technická 3058/10, Královo Pole, 61600, Brno

E-mail : tichy@phd.feec.vutbr.cz , dvorakp@feec.vutbr.cz

Anotace:

Příspěvek je zaměřen na shrnutí dosavadních poznatků o Ni-Zn akumulátorech, možnostech jejich použití, jejich základních výhodách a nevýhodách. Dále se věnuje některým možným cílům budoucího výzkumu zaměřeného na tento typ akumulátorů a problémům které je potřeba vyřešit. V neposlední řadě také navazuje na problematiku prezentovanou na konferenci NZEE 2012.

The topics of this article are NiZn accumulators, their usage, advantages and disadvantages. It also discusses the goals of further research focused on this type of accumulators and some problems which have to be solved.

ÚVOD

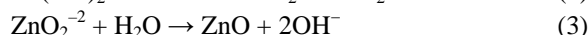
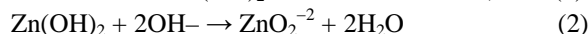
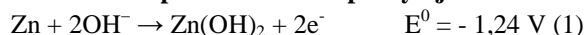
Přestože patenty popisující základní princip Ni-Zn akumulátoru pochází už z přelomu 19. a 20. století, Ni-Zn akumulátory nejsou příliš používaným typem akumulátorů. Teoreticky přináší výhodu vyššího jmenovitého napětí než rozšířené Ni-Cd a Ni-MH akumulátory, nižší cenu a hmotnost, díky čemuž by se mohly stát nejrozšířenějším typem alkalického akumulátoru, nicméně jejich použití brání problémy značně zkracující jejich životnost.

Ni-Zn akumulátory jsou alkalickými akumulátory s vodným elektrolytem, stejně jako Ni-Cd, nebo Ni-MH akumulátory. Hustota energie Ni-Zn akumulátorů se pohybuje mezi 70 až 110 Wh/kg a jejich teoretické napětí naprázdno je 1,73V. Tyto akumulátory jsou na rozdíl od Lithiových akumulátorů relativně tolerantní k přebíjení i hlubokému vybíjení a není u nich tak vysoké riziko požáru.

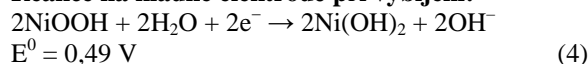
PRINCIP NI-ZN AKUMULÁTORU

Zjednodušené základní chemické reakce jsou velice podobné reakcím v Ni-Cd akumulátoru, pouze kadmium je nahrazeno zinkem. Elektrolytem je vodný roztok hydroxidu draselného (KOH).

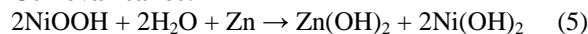
Reakce na záporné elektrodě při vybíjení:



Reakce na kladné elektrodě při vybíjení:



Celková reakce:



PROBLÉMY SE ZINKOVOU ELEKTRODOU

Výhodou zinku je jeho nízká cena, nízká toxicita a nízký redoxní potenciál.

Naopak nevýhodou je, že produkty a meziproducty vzniklé při vybíjení (hlavně hydroxid a oxid zinečnatý) jsou rozpustné v elektrolytu (KOH), z čehož plynou následující problémy:

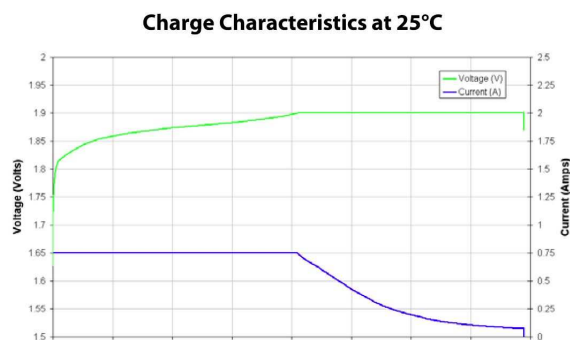
1. Tvorba zinkových dendritů – při nabíjení se částice zinku usazují na nerovnostech povrchu, neprobíhá jejich rovnoměrné ukládání na povrchu elektrody. Dendrity mohou prorůst skrz separátor a způsobit zkrat mezi elektrodami.
2. Změna tvaru zinkové elektrody – při nabíjení se částice neusazují na jejich původní pozici, vzniká většinou „hruškovitý“ tvar.
3. Shlukování zinku – hmota elektrody nanesená tak, aby měla co největší povrch se při nabíjení shlukuje do méně výhodných uskupení.
4. Koroze zinku – nastává zejména za přítomnosti železa nebo kobaltu. [1, 3]

Tyto problémy způsobují krátkou životnost Ni-Zn akumulátorů - maximálně do 200 cyklů do poklesu kapacity na 80% jmenovité hodnoty.

V některých zdrojích je uváděna životnost vyšší, nicméně většinou je to pro vyšší pokles kapacity (například na 60% jmenovité kapacity).

Problémem pro spotřebitele je také odlišný způsob nabíjení – používá se metoda CCCV, namísto DeltaPeak-u obvyklého u Ni-Cd / Ni-MH akumulátorů. Při stejných rozměrech a zaměnitelnosti

těchto článků je třeba uživatele na tuto skutečnost důrazně upozornit.



Obrázek 2: průběh nabíjení Ni-Zn akumulátoru PowerGenix [2]

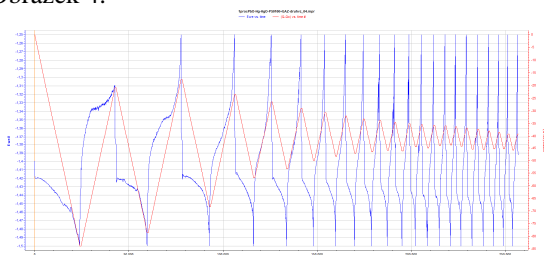
MĚŘENÍ ZN ELEKTRODY

V současné době probíhá na Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně výzkum zaměřený na zlepšení vlastností a zejména prodloužení životnosti Ni-Zn akumulátorů. V rámci tohoto výzkumu jsou měřeny vlastnosti různých směsí materiálů uvažovaných pro zápornou elektrodu Ni-Zn akumulátorů. Pro tato měření je použita celá viz Obrázek 3. Referentní elektrodou je Hg-HgO, protielektrodou Ni plech.



Obrázek 3: celá pro měření vlastností Zn elektrod, z levého dolního rohu doprava: měřená elektroda, separátor 1, separátor 2, protielektroda

Prvotní měření ukazují na oprávněné obavy z velmi nízké životnosti Zn elektrody, při prvních cyklech se daří dosahovat téměř teoretické kapacity hmoty, tato nicméně téměř okamžitě rapidně klesá. Viz Obrázek 4.



Obrázek 4: příklad měření Zn elektrody, červeně dodaná/odebraná kapacita, modře napětí, nabíjeno/vybíjeno konstantním proudem.

MOŽNÁ ŘEŠENÍ PROBLÉMU

- Modifikace hmoty záporné elektrody – sloučeniny zinku a vápníku nebo zinku a barya, přidavek hydroxidu vápenatého, olova (dobré výsledky, ale nevhodné pro svou toxicitu), cínu, kobaltu a dalších příměsí zabraňujících rozpouštění hmoty Zn elektrody v elektrolytu [3].
- Modifikace elektrolytu – přidavek hydroxidu lithného, saturace oxidem zinečnatým, případně přidavky organických kyselin a sloučenin.
- Použití vhodných separátorů – většinou se používají alespoň dvě vrstvy separátoru – silnější materiál s velkou nasákavostí a dobrou propustností pro zadržení elektrolytu a další vrstva, která je tenká, ale zabraňuje průniku částic a prorůstání dendritů. Na separátor jsou kladeny protichůdné požadavky – na jednu stranu musí umožňovat dobrou vodivost = nízký vnitřní odpor akumulátoru, na druhou stranu nesmí dovést průchod částic a prorůstání dendritů. [1]
- Režimy nabíjení – možné řešení problémů s nárůstem dendritů by mohly představovat nabíjecí režimy s přerušovaným nabíjecím proudem, případně s krátkými vybíjecími pulzy.

ZÁVĚR

Ni-Zn akumulátory by se mohly stát levným a přitom výkonným a k životnímu prostředí šetrným elektrochemickým zdrojem energie. Jejich většímu rozšíření nicméně brání jejich nízká životnost ve smyslu nízkého počtu cyklů, způsobená negativními vlastnostmi záporné elektrody.

V rámci výzkumu NiZn akumulátorů na Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně je snaha nalézt optimální způsob jak tento hlavní problém omezit na minimální možnou míru a navýšit tak počet cyklů NiZn akumulátoru. Řešení zřejmě bude ležet v kombinaci několika zmíněných způsobů.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla v rámci řešení operačního programu EU CVVOZE (CZ.1.05/2.1.00/01.0014) a specifického vysokoškolského výzkumu na VUT v Brně č. FEKT-S-11-7

LITERATURA

- [1] J. PHILLIPS, S. MOHANTA,: Nickel-zinc batteries, LINDEN'S HANDBOOK OF BATTERIES (2011)

- [2] PowerGenix NiZn AA Data Sheet [on-line], [cit. 3.4.2012] dostupné z www: http://www.powergenix.com/files/powergenix/docs/pgx_nizn_aa_datasheet.pdf

- [3] JINDRA, Jiří. Sealed Ni-Zn cells, 1996-1998. Journal of power sources. 2000, č 88, s. 202-205