

# Akumulatory nikielowe (zasadowe)

Historycznie najwcześniejsze były akumulatory kwasowo-ołowiowe (Planté 1859). W 2 połowie XIX wieku inne, lepsze akumulatory próbował skonstruować między innymi Edison, który w roku 1901 uzyskał patent na akumulator nikielowo-żelazowy. Niektóre właściwości miał lepsze od kwasowych, na przykład gęstość energii, ale był droższy i miał słabe właściwości w niskich temperaturach. Akumulatory nikielowo-żelazowe, choć mało popularne, były produkowane w niewielkiej liczbie przez ostatnie sto lat. Nieporównanie większą popularność zdobyły akumulatory nikielowo-kadmowe (NiCd) i nikielowo-wodorkowe (NiMH).

Akumulatory nikielowo-kadmowe zaczęły zdobywać popularność od początku lat 40. XX wieku. W wielu zastosowaniach okazały się lepsze od kwasowo-ołowiowych. Nie jest przypadkiem, że nadal są stosowane w tańszych elektronarzędziach, choć generalnie ustąpiły miejsca akumulatorom nikielowo-wodorkowym. Dziś prawie wszystkie akumulatorki o rozmiarach „paluszka” (AA = R6) to akumulatory NiMH. Choć ogólnie biorąc, akumulatory nikielowe są wypierane przez akumulatory litowo-jonowe, niemniej na razie mają mocną pozycję na rynku.

## Rodzaje akumulatorów nikielowych

Historycznie biorąc, najpierw pojawiły się akumulatory nikielowo-żelazowe (NiFe). Były stosowane w niektórych krajach w kolejnictwie i górnictwie. Na początku XX wieku próbowano je wykorzystać do napędu samochodów elektrycznych, które w tamtym czasie były konkurencją dla niedoskonałych

pojazdów spalinowych i parowych. Nie nadawały się natomiast jako akumulatory rozruchowe do samochodów spalinowych.

Podobnie nie odniosły komercyjnego sukcesu akumulatory nikielowo-cynkowe (NiZn), również opatentowane w roku 1901 przez Edisona.

Ogromny sukces odniosły natomiast akumulatory nikielowo-kadmowe, wynalezione w roku 1898 przez mało znanego Szweda Waldemara Jungnera. Najpierw były to klasyczne akumulatory mokre, z ciekłym elektrolitem. Okazały się niezawodne i odporne na ciężkie warunki pracy u wielokrotne całkowite rozładowania, co jest wyjątkiem wśród akumulatorów. **Fotografia 1** pokazuje mokre akumulatory NiCd, do dziś oferowane na rynku. W połowie XX wieku pojawiły się akumulatory NiCd ze spiekanymi elektrodami. Szybko okazało się, że ogromnie przydatne okazały się szczelne akumulatorki NiCd, zastępujące baterie jednorazowe



Fotografia 1. Mokre akumulatory NiCd



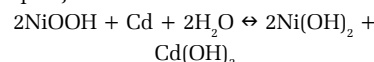
Fotografia 2. Akumulatorki NiCd zastępujące baterie jednorazowe

– **fotografia 2.** Pojemność akumulatorki NiCd o wielkości „normalnego paluszka”, czyli AA wynosiła 50 mAh do 1000 mAh.

Miały wprawdzie pojemność kilka razy niższą od alkalicznych baterii jednorazowych i niższe napięcie (1,2 V zamiast 1,5 V), jednak mogły pracować przy wielokrotnie większych prądach obciążenia.

We wszystkich akumulatorach „nikielowych” katoda jest zbudowana z NiOOH, który to związek nazywany jest *okswodorkiem nikielu III, nadwodorotlenkiem nikielu lub zasadowym tlenkiem nikielu*. W NiCd anoda zbudowana jest z kadmu (gąbczastego, by miał dużą powierzchnię). W akumulatorach NiFe, NiZn, anoda zbudowana jest odpowiednio z żelaza i z cynku. Elektrolitem jest roztwór wodorotlenku potasu (KOH)

W czasie rozładowania ma katodzie NiOOH przekształca się w Ni(OH)<sub>2</sub>, a na anodzie kadm przekształca się w Cd(OH)<sub>2</sub>, co opisuje wzór:



Analogicznie jest w akumulatorach NiFe i NiZn.

Mokre i szczelne akumulatory NiCd znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle i w modelarstwie. Służyły też jako ekonomiczny zamiennik baterii jednorazowych w urządzeniach, pobierających znaczny prąd. Jedną z poważnych wad jest w nich zawartość trującego kadmu.

W latach siedemdziesiątych XX wieku opracowano akumulatory, w których elektrodą dodatnią też był NiOOH, natomiast drugą kluczową substancją był gazowy wodór. Zapis kluczowej reakcji wygląda następująco:



Fotografia 3. Akumulatorki o rozmiarach standardowych baterii

$\text{NiOOH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2$ . Akumulatory niko-wo-wodorowe (NiH) wykorzystywano tylko w misjach kosmicznych. Miały one istotne zalety, w tym gęstość magazynowania energii dużo większą od NiCd, ogromną trwałość oraz brak trujących substancji. Jednak były to kosztowne, wysokociśnieniowe zbiorniki, zawierające wodór pod dużym ciśnieniem. Przez kilkanaście lat bezskutecznie próbowano skomercjalizować akumulatory wodorowe, a główną przeszkodą był problem ciśnienia wodoru i szczelności obudowy. Rozwiązaniem problemu było zastosowanie w roli anody stopu różnych metali, takich jak na przykład wanad, tytan, cyrkon, nikiel, chrom, kobalt, żelazo. Co jednak bardzo ważne, metalowa anoda nie bierze udziału w reakcjach takich, jak w akumulatorach NiCd, NiFe, NiZn. Rolą anody jest tylko wiązanie gazowego wodoru w postaci wodorków różnych metali zawartych w anodzie, co zapisujemy jako MH. I tak dochodzimy do akumulatora NiMH, zwanego wodorkowym lub niklowo-metalowo-wodorkowym. Reakcje zachodzące w katodzie są takie same, jak we wszystkich innych akumulatorach niklowych:  $\text{NiOOH}$  łączy się z dodatnim jonem wodoru (protonem) w  $\text{Ni(OH)}_2$  i na odwrót. Natomiast w anodzie gazowy wodór na przemian jest uwalniany i wiązany w wodorki metali.



Fotografia 4. Pakiety modelarskie NiMH

Akumulatorki wodorkowe pojawiły się na rynku dopiero w roku 1991, czyli prawie sto lat po NiCd. Dziś w przenośnym sprzęcie elektronicznym wykorzystujemy przede wszystkim cylindryczne akumulatorki NiMH o rozmiarach standardowych „paluszków”, przede wszystkim AA (R6) oraz AAA (R03). Przykład na **fotografii 3**. Akumulatorki o wielkości AA mają pojemność do 2500 mAh. Niektórzy producenci podają znacznie większe pojemności, jednak albo jest to tylko chwyt marketingowy, albo pojemność po pierwszych cyklach pracy znacząco się zmniejsza.

Warto pamiętać, że oprócz „paluszków”, istnieją też akumulatory NiMH o innej budowie i innej wielkości. Dawniej akumulatory NiCd i NiMH były podawane w modelarstwie. Dziś zostały wyparte przez akumulatory litowe, niemniej nadal można kupić niedrogo pakiety modelarskie NiMH – przykład na **fotografii 4**. **Fotografia 5** pokazuje wersję przeznaczoną do celów wojskowych. Większe akumulatory NiMH są też wykorzystywane w samochodach elektrycznych i hybrydowych oraz w dużych systemach bezprzewodowego zasilania.

Akumulatory NiMH są lepsze niż NiCd pod względem pojemności oraz braku substancji toksycznych (kadmu). Jednak akumulatory NiCd są trwalsze, do 1000 cykli, odporne na przeładowania i całkowite



Fotografia 5. Akumulator przeznaczony do celów wojskowych

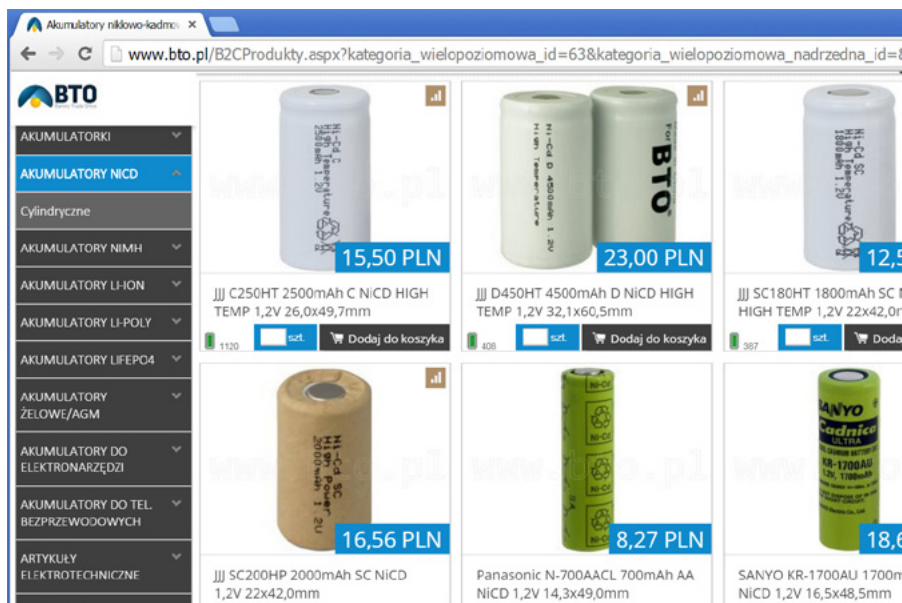
rozładowanie, mogą pracować przy dużych prądach ładowania (1C...4C) i rozładowania (10C). Dobrze radzą sobie w niskich temperaturach. Dawniej uważano, że dużym problemem w akumulatorach NiCd, które nie są do końca rozładowywane, jest tzw. efekt pamięci: bateria niejako zapamiętuje, ile pobiera się z niej energii w jednym cyklu i z czasem wykazuje utratę pojemności. Aby uniknąć tego zjawiska wystarczy co kilka (5...6) cykli niepełnego rozładowania przeprowadzić cykl konserwujący polegający na pełnym naładowaniu i pełnym rozładowaniu kontrolnym, przy czym pełne rozładowanie to nie rozładowanie „do zera” tylko do napięcia około 1 V (nie mniej niż 0,8 V na ogniwo). W praktyce bardzo często występuje tu mylna kwalifikacja – zazwyczaj utrata pojemności jest spowodowana innymi przyczynami, w tym słabą jakością ogniw, a całą winę zrzuca się na efekt pamięciowy, co jest na pewno wygodne dla producentów.

Dyrektywy europejskie mocno ograniczają stosowanie akumulatorów NiCd, niemniej nadal stosowane są one z tańszych elektronarzędziach. Nadal dostępne są na rynku, czego przykładem mogą być sklepy internetowe – przykład na **rysunku 6** ([www.bto.pl](http://www.bto.pl)).

Istotną wadą zarówno akumulatorów NiCd, jak i NiMH jest duże samorozładowanie, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach. Po niewielu miesiącach przechowywania akumulator może się okazać pusty. Wiodący producenci oferują wersje o małym samorozładowaniu i polepszonej stabilności. W roku 2005 Sanyo, firma, która już wcześniej była znana z produkcji akumulatorów wysokiej jakości, wypuściła na rynek ulepszone akumulatorki NiMH, które mają bardzo małe samorozładowanie. Dodatkową zaletą jest podwyższona trwałość, nawet ponad 2000 cykli pracy, płaska krzywa rozładowania oraz potwierdzona przez użytkowników stabilność parametrów, w tym pojemności. Dziś Sanyo jest częścią koncernu Panasonic, a ulepszone akumulatorki są sprzedawane pod marką **eneloop** – **fotografia 7**.

## Ładowanie

Standardowy, bardzo prosty i skuteczny sposób ładowania akumulatorów NiCd i NiMH



Fotografia 6. Przykładowa oferta akumulatorów NiCd

to ładowanie prądem o wartości 1/10 ich pojemności nominalnej (0,1C) przez 14...16 godzin. Ogniwa można przy tym łączyć w szeregu. **Rysunek 8** pokazuje proste układy ładowarek.

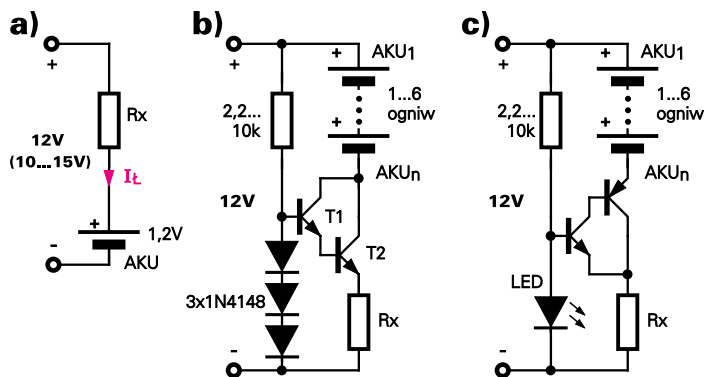
Co bardzo ważne, przy tak niedużym prądzie omyłkowe ładowanie przez dłuższy czas nie grozi ani uszkodzeniem, ani zmniejszeniem pojemności akumulatora NiCd – nadmiar energii zamienia się na ciepło. Przy takim trybie ładowania, ładowarka może być bardzo prosta i nie musi zawierać ani żadnych układów stabilizacyjnych, ani wyłączników czasowych. W skrajnym przypadku ładowarką jest transformator z prostownikiem.

Oznacza to, że mając akumulatorki NiCd o niewiadomym stanie rozładowania można je śmiało naładować według standardowej procedury (0,1C; 14...16h). Jest to cenna właściwość popularnych akumulatorów NiCd. Niektórzy producenci akumulatorów NiMH nie zalecają przekraczania czasu ładowania 16 godzin; podają, że akumulatory NiMH mogą być dowolnie długo ładowane, ale nie prądem 0,1C, tylko prądem trzykrotnie mniejszym – 0,03C. Szczegółów należy szukać w katalogach. Stąd nawet w niektórych prostych ładowarkach z prądem 0,1C, przeznaczonych dla akumulatorów NiMH stosowane były układy czasowe wyłączające lub zmniejszające prąd ładowania po upływie określonego czasu.

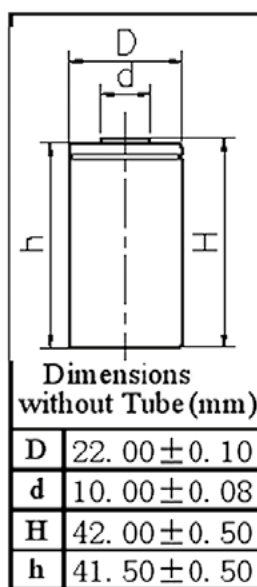
**Praca buforowa.** Z podanych wiadomości wynika ważny wniosek praktyczny: akumulator NiCd lub NiMH może być cały czas podłączony do źródła prądu: 0,05C dla NiCd, 0,03C dla NiMH. Nie ma tu zgodności: jedne źródła podają, że prąd takiego konserwacyjnego ładowania powinien wynosić 0,001...0,002C (1 mA/1 Ah...2 mA/1 Ah), inne że 0,03...0,05C. W razie potrzeby należy szukać informacji u producenta konkretnego

akumulatora. Bezpieczną wartością wydaje się prąd 0,01C. Z zapasem pokryje to straty samowyładowania i zapewni nieustanną gotowość do pracy.

Trzeba jednak pamiętać, że chodzi tu tylko o pokrycie strat samowyładowania. Po wyładowaniu akumulatora w jego układzie



Rysunek 8. Proste ładowarki akumulatorów nikielowych



Ni-Cd J-SC2000P 2000mAh			
Nominal Capacity		2000 mAh	
Nominal Voltage		1.2 V	
Charge current	Standard	200 mA	
	Fast	1000 mA	
Charge time	Standard	14~16 Hrs	
	Fast	2.4 Hrs	
Ambient Temperature	Charge	Standard	0°C~45°C
		Fast	10°C~45°C
	Discharge		-30°C~60°C
Storage		-20°C~40°C	
Internal Impedance(mΩ) (After Charge)		≤ 12	
Weight		48 g	

Rysunek 9. Charakterystyka ładowania akumulatora NiCd



Fotografia 7. Ulepszone akumulatorki eneloop

pracy, ponowne naładowanie go tak małym prądem konserwującym jest możliwe, ale trwałoby bardzo długo (przy zużytych, starych akumulatorach może być niemożliwe). Jeśli przewiduje się możliwość głębokiego rozładowania tak pracującego akumulatora, trzeba przewidzieć możliwość ręcznego lub automatycznego naładowania go większym prądem, np. 0,1C.

**Ładowanie przyspieszone**

Producenci informują o możliwości ładowania większym prądem. Dawniej reklamowano specjalne akumulatorki NiCd, które

**GP Batteries GP220AAH**

Recommended discharge current 220 to 660mA

Nominal Voltage: 1.2V

Capacity: Nominal: 2200mAh

Charging Condition: 220mA for 16 hrs at 20°C

Fast Charge: 1100mA to 2200mA (0.5 to 1C)

charge termination control recommended

control parameters:

- $\Delta V$  : 0 - 5mV $\Delta T/dt$  : 0.8 °C/min (0.5 to 0.9C)

: 0.8 - 1°C/min (1C)

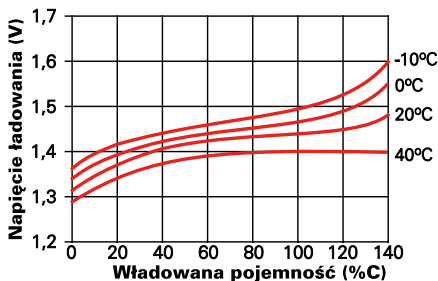
TCO : 45 - 50°C

Timer : 105% nominal input (for ref. only)

Continuous Overcharge: 220mA max. current for 1 year

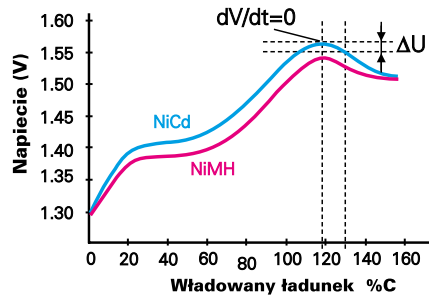
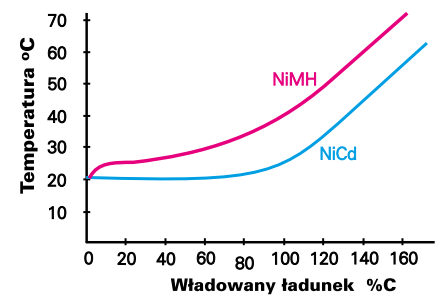
Internal Resistance: Average 22m $\Omega$  upon fully charged(Range 16-28m $\Omega$ ) at 1000Hz

Max. Charging Voltage: 1.5V at 220mA charging

**Rysunek 10. Charakterystyka ładowania akumulatora NiMH****Rysunek 11. Zależność napięcia na akumulatorze od wladowanej energii przy różnych temperaturach**

można było naładować w ciągu 15...30 minut. Oferowane dziś wersje NiCd do elektro narzędzi i NiMH o różnym przeznaczeniu zazwyczaj mogą być ładowane zwiększonym prądem 0,3C, rzadko prądem 1C. **Rysunek 9** pochodzi z karty katalogowej akumulatora NiCd, a **rysunek 10** – z NiMH.

Sposoby przyspieszonego ładowania w czasie 1,2...4 godzin prądem ładowania 1C...0,3C, z wyłącznikiem czasowym (aby wladować około 110...120% pojemności C) wyglądają na bezpieczne. Choć przy uwzględnieniu różnej sprawności energetycznej

**Rysunek 12. Przebieg zmian napięcia i temperatury akumulatorów NiCd i NiMH podczas ekspresowego ładowania dużym prądem**

mogą być stosowane do wszystkich akumulatorów NiCd i NiMH, są wykorzystywane stosunkowo rzadko i, co może zaskoczyć, nie są zalecane przez producentów akumulatorów. Chodzi głównie o to, że ktoś może podać cyklowi ładowania akumulatorki tylko trochę rozładowane, a poza tym akumulatory z czasem mogą stracić pojemność, a wtedy przy większych prądach łatwo o przeładowanie i nadmierny wzrost temperatury. A temperatura jest zabójczo szkodliwa: zalecana górna granica dla ogniów NiCd wynosi tylko +45°C, dla NiMH +60°C. Tylko przy prądzie 0,05...0,1C w akumulatory NiCd i NiMH można bez obawy wladować do 160% ich pojemności nominalnej, niezależnie od stanu naładowania. Przy prądach znacznie większych niż 0,1C nawet jednorazowe przeładowanie, np. omyłkowe ładowanie przez całą noc, znacznie skraca żywotność, a nawet może prowadzić do uszkodzenia ogniów. Skuteczną eliminację ryzyka daje każdorazowe rozładowanie wszystkich ogniów do napięcia 0,8...1 V i dopiero wtedy zaaplikowanie cyklu przyspieszonego ładowania. Ze względu na większy prąd, konieczne jest wtedy zastosowanie tajmera wyłączającego ładowanie po ustalonym czasie. Podczas ładowania prądami większymi niż 0,1C warto

też co jakiś czas kontrolować temperaturę ładowanych ogniów. Szybszy wzrost temperatury jest sygnałem, że ładowanie trzeba zakończyć. Nie można natomiast sprawdzać stanu naładowania przez sprawdzanie wartości napięcia akumulatora – taka kontrola daje dobre efekty tylko w przypadku akumulatorów litowych i kwasowo-olowiowych.

**Szybkie ładowanie**

W przypadku wszelkiego rodzaju akumulatorów NiCd i NiMH problem polega na tym, że w trakcie ładowania wzrost napięcia nie jest miarodajnym wskaźnikiem stopnia naładowania – udowadnia to **rysunek 11** gdzie pokazana jest zależność napięcia na akumulatorze od wladowanej energii przy różnych temperaturach (prąd ładowania=0,1C). Wykresy dotyczą NiCd, ale analogiczne charakterystyki NiMH są podobne. Widać tu silną zależność od temperatury, a przy temperaturze akumulatora +40°C napięcie w końcowej fazie ładowania praktycznie nie zmienia się.

**Rysunek 12** pokazuje przebieg zmian napięcia i temperatury akumulatorów NiCd i NiMH podczas ekspresowego ładowania dużym prądem 1C. Dla obydwóch typów, gdy akumulator jest bliski pełnego naładowania, charakterystyczne są dwa zjawiska:

REKLAMA

**XTREME**

WWW.PROLECH.PL

Prolech R. i S. Leszek Sp. J.  
Stary Puznów 58B  
08-400 Garwolin  
mail: sklep@prolech.com.pl

Akumulatorki  
**XTREME**

Akumulatory  
żelowe **XTREME**

## WYBÓR KONSTRUKTORA

- następuje szybki wzrost temperatury,
- występuje spadek napięcia akumulatora.

Zjawiska te mogą być kryterium wyznaczającym koniec ekspresowego ładowania. Choć **wartość napięcia akumulatora nie jest dobrym wskaźnikiem stanu naładowania**, przy szybkim ładowaniu takim wskaźnikiem mogą być **zmiany napięcia** ( $\Delta V/\Delta t$ ). Ponieważ dziś w ładowarkach stosowane są mikroprocesory (z przetwornikami cyfrowo-analogowymi) lub specjalizowane układy scalone, stosunkowo łatwo można wykryć fakt, że napięcie akumulatora przestaje rosnąć ( $\Delta V/\Delta t=0$ ). Nie powinno to jednak kończyć ładowania, bo akumulator nie jest jeszcze pełny. Po wykryciu tego faktu można jeszcze ładować akumulator przez ustalony, niewielki okres czasu (np. przez 20 minut prądem 0,1C). W praktyce stosuje się też układy, wyłączające prąd po spadku napięcia o 10...20 mV poniżej napięcia szczytowego – taka metoda ładowania bywa oznaczana – delta V.

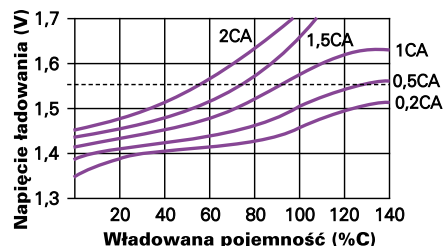
Dla NiMH i NiCd dobrym kryterium końca ładowania jest temperatura. Można wprost mierzyć temperaturę ogniwa i wyłączyć ładowanie **po przekroczeniu dopuszczalnej temperatury** (Tmax). Lepiej byłoby mierzyć zarówno temperaturę otoczenia, jak i akumulatora, a proces ładowania kończyć po osiągnięciu założonej **różnicy temperatur** ( $\Delta T$ ). W praktyce stosuje się pomiar **szybkości wzrostu temperatury** ( $\Delta T/\Delta t$ ) Proces ładowania kończy się, gdy temperatura zaczyna szybko wzrastać (gdy  $\Delta T/\Delta t$  wzrośnie do ustalonej wartości).

We wszystkich omówionych przypadkach próba ładowania naładowanych ogniw nie grozi katastrofą – kryterium

końca ładowania wystąpi po prostu wcześniej i prąd zostanie wyłączony.

Trzeba podkreślić, iż zależność z rysunku 12 jest prawdziwa tylko przy ekspresowym ładowaniu prądem rzędu 1C. Przy małych prądach ładowania zmiany napięcia i temperatury są inne i nie mogą służyć do wyznaczenia końca procesu ładowania. Ilustruje to **rysunek 13**, pokazujący zmiany napięcia przy różnych prądach ładowania. Z uwagi na duży prąd podczas szybkiego ładowania i związane z tym poważne zagrożenia, w takich szybkich ładowarkach powinien być dodatkowy obwód, który zapobiegnie przeładowaniu w przypadku, gdyby z jakichś powodów ładowanie nie zostało zakończone. W ładowarkach NiCd i NiMH takie podwójne zabezpieczenie może zapewniać wyłącznik termiczny działający po przekroczeniu dopuszczalnej temperatury albo układ czasowy.

W literaturze można znaleźć liczne schematy ekspresowych ładowarek NiCd i NiMH. Łatwo dostępne są też karty katalogowe oraz opisane w nich specjalizowane układy scalone. W wielu z nich cykl ładowania jest znacznie bardziej złożony, niż podano w artykule. Praktyczna wartość ekspresowej ładowarki własnej konstrukcji i jej niezawodność zależą w ogromnej mierze od konstrukcji mechanicznej i kontaktu cieplnego między ładowanym akumulatorem, a czujnikiem temperatury. Z tego powodu nie są to projekty odpowiednie dla początkujących, a nawet średniozaawansowanych. Niedopracowana szybka ładowarka-samoróbka może radykalnie zmniejszyć trwałość ogniw, a nawet doprowadzić do ich wybuchu – ze wzrostem temperatury silnie wzrasta bowiem wewnętrzne ciśnienie gazów.



Rysunek 13. Zmiany napięcia przy różnych prądach ładowania

Zawsze bezpieczną, prostą i polecaną pozostaje stara, sprawdzona, standardowa metoda ładowania prądem 0,1C przez 14...16 godzin, przy czym w przypadku akumulatorów NiMH warto dodatkowo zastosować wyłącznik czasowy.

Dziś na rynku dostępne są rozmaite szybkie ładowarki, głównie dla akumulatorów NiMH, ładujące je znacznym prądem przez czas około 1,2...4 godzin. Stosowane są w nich dość skomplikowane systemy i algorytmy kontroli stanu naładowania. Należy mieć na względzie, że prąd szybkiego ładowania powinien być dostosowany do pojemności ładowanych akumulatorów i do zaleceń producenta. Czujnik w każdym przypadku musi mierzyć rzeczywistą temperaturę akumulatora. Przy szybkim ładowaniu kilku ogniw ze względu na nieuniknione rozrzuty parametrów nie powinno się ich łączyć szeregowo, tylko ładować oddzielnie i oddzielnie kontrolować napięcie i temperaturę każdego. Dlatego warto wykorzystywać ładowarki, dedykowane do konkretnego typu akumulatorów NiMH lub NiCd lub stosować rozwiązania, zalecane przez producentów.

Piotr Górecki  
piotr.gorecki@elportal.pl

# Dobry powód, aby kupić iPada?



Możesz czytać  
Elektronika  
z wykorzystaniem  
iPada

www.elektronikaB2B.pl