



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



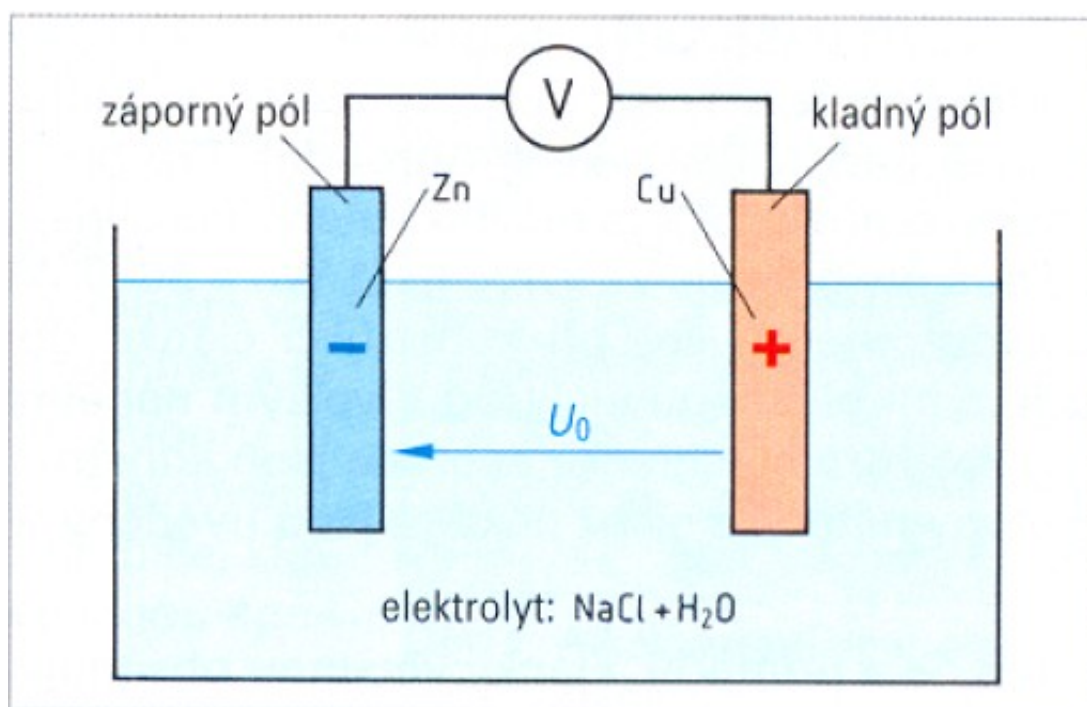
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Projekt: Inovace oboru Mechatronik pro Zlínský kraj Registrační číslo:
CZ.1.07/1.1.08/03.0009

Přeměna chemické energie na elektrickou energii – GALVANICKÝ ČLÁNEK

Pokus: Ponořte dva různé kovy vzdáleně od sebe do roztoku kuchyňské soli ve vodě (obr. 1), např. železný a měděný plech, nebo železo a zinek, nebo měď a zinek. Rozdíl potenciálů na takto vytvořených elektrodách měřte citlivým voltmetrem s nulou uprostřed stupnice.

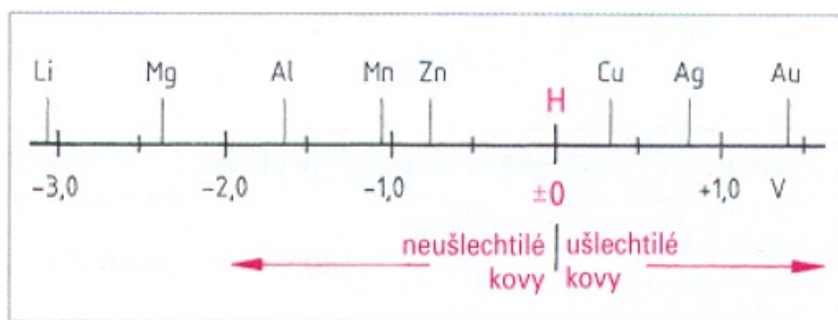


Obr. 1 Galvanický článek (příklad)

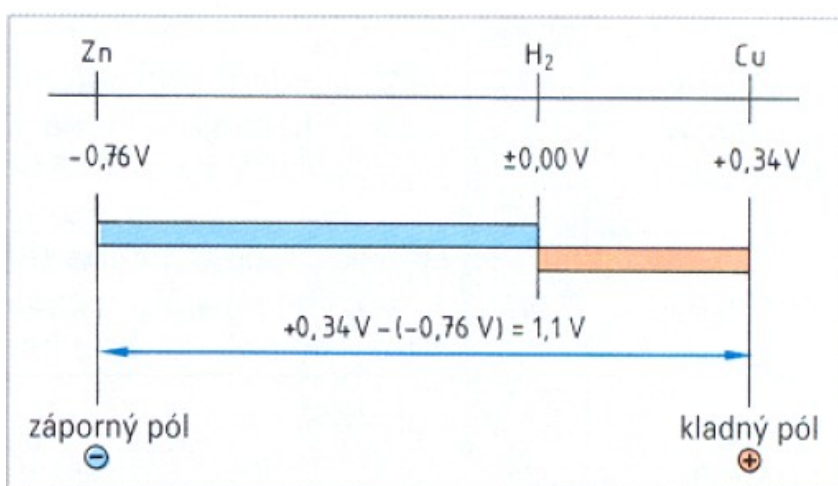
Mezi různými páry kovových elektrod jsou různá napětí různých polarit. **Galvanický článek** získává elektrickou energii přímo z energie chemické. Na rozhraní mezi kovem a elektrolytem vzniká potenciálový skok, jehož neustálé obnovování se děje

na účet práce chemických sil. Z kovu přecházejí do elektrolytu atomy jako kladně nebo záporně nabitě ionty a v oblasti potenciálového skoku vznikne elektrické pole, směřující od kapaliny ke kovu, které zastaví při určitém potenciálu (charakteristickém pro určitý kov) další vstupování iontů do roztoku. Podle druhu kovu a druhu elektrolytu vedou tyto děje k vytvoření kladné nebo záporné elektrody, případně ke kladnému nebo zápornému náboji (potenciálu vzhledem k elektrodě) elektrolytu. Mezi oběma elektrodami tak vznikne **zdrojové napětí** (napětí galvanického článku).

K porovnání a stanovení napětí galvanických článků jsou udávána napětí a polarity jednotlivých kovů vůči referenčnímu elektrolytu, kterým byla zvolena voda (obr. 2). Napětí galvanického článku se pak stanovuje jako rozdíl potenciálů elektrod vůči vodě (obr. 3). Elektrody galvanických článků jsou tvořeny vodiči první třídy (kovy a uhlík) a elektrolyt je tvořen vodičem druhé třídy (roztoky solí, kyselin a zásad).



Obr. 2 Elektrochemické potenciály kovů vůči vodíku (resp. vůči vodě jako elektrolytu)



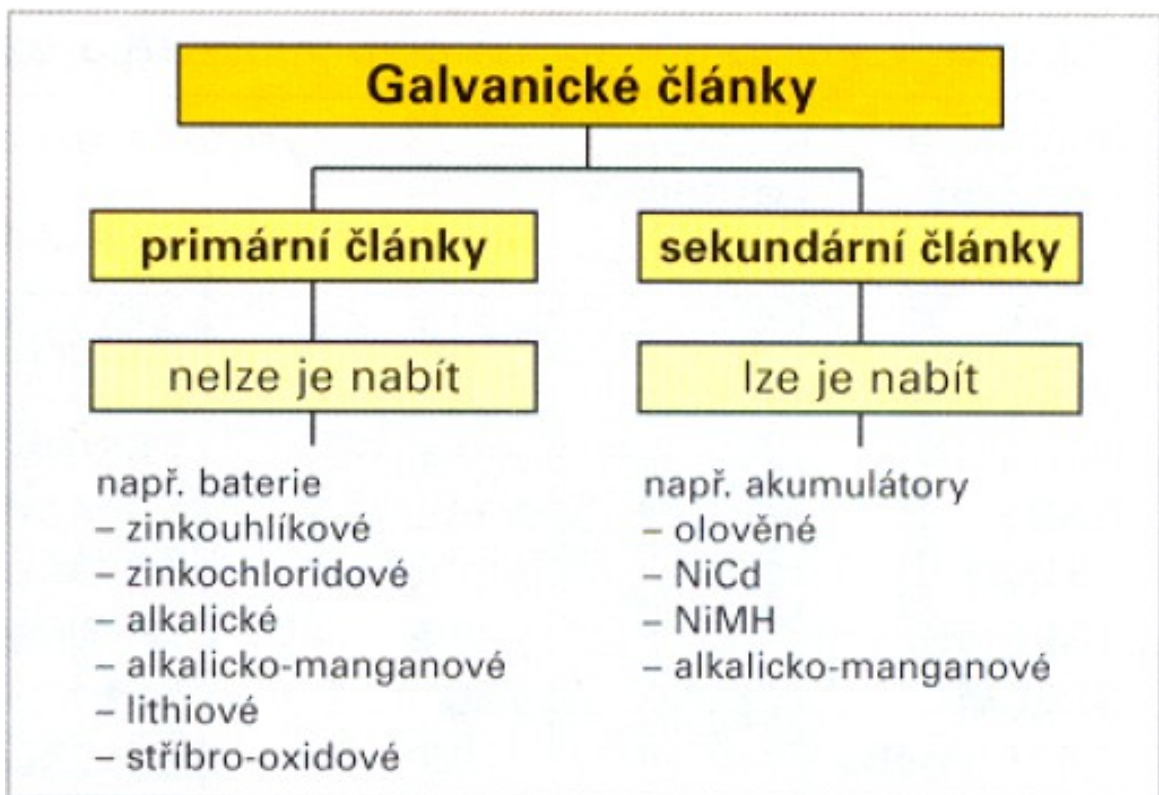
Obr. 3 Stanovení napětí galvanického článku se zinkovou a měděnou elektrodou

Galvanický článek tvořený dvěma různými elektrodami a elektrolytem je

elektrochemickým zdrojem napětí.

Elektrochemické zdroje napětí jsou dvojího typu (obr. 4):

1. Elektrochemický proces přeběhne jednou a jen v jednom směru (je nevratný). Chemická energie může být přeměněna v elektrickou jen jednou; článek nelze znovu nabít. Materiál záporné elektrody se spotřebuje. Tyto články se nazývají **primární články** (baterie).
2. Elektrochemický proces je vratný, může probíhat opačně. Článek je možno nabít elektrickým proudem, tj. dodat mu energii ztracenou vybíjením. Tyto články se nazývají **sekundární články** (akumulátory), protože se z nich galvanické články stanou až sekundárně po nabití, které vytvoří z elektrod se stejným potenciálem {nebo s malým potenciálním rozdílem) elektrody s velkým rozdílem potenciálů (akumulátory akumulují energii dodanou nabíjením).



Obr. 4 Rozdělení galvanických článků

Technické primární články a baterie

Při úvahách o použití baterií nebo článku je nutno brát v úvahu celou řadu kritérií, kterým by měla zvolená baterie nebo článek vyhovovat (tabulka 1).

Baterie se skládá z několika článků, které mohou být řazeny sériově (pro získání vyššího napětí) nebo paralelně (pro získání většího proudu). Pro použití v malých přenosných přístrojích je možno baterie porovnávat podle objemové hustoty energie ve Wh/cm^3 ($1 \text{ Wh} = 3600 \text{ Ws} = 3600 \text{ J}$). Velké hustoty energie lze při konstrukci článků dosáhnout velkými

účinnými plochami elektrod a velkým napětím mezi elektrodami. Pro různé technické aplikace jsou konstruovány vždy vhodné typy baterií, z nichž některé jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3.

Baterie a primární články většinou obsahují látky nebezpečné životnímu prostředí a nesmějí být vyhazovány do běžného domovního odpadu, ale musí být sbírány zvlášť v rámci sběru nebezpečných odpadů.

Tabulka 1: Kritéria volby baterie nebo článku

- jmenovité napětí
- kapacita (náboj v mAh)
- vnitřní odpor
- stabilita napětí při vybití
- přetížitelnost
- spolehlivost
- životnost
- bezpečnost proti vytečení elektrolytu
- skladovatelnost (samovybití)
- nebezpečnost pro životní prostředí
- rozměry a hmotnost
- možnost připojení (kontakty)
- rozsah pracovních teplot
- cena

Tabulka 2: Baterie a články (výběr)

anoda/katoda (označení)	jmen. napětí	vlastnosti, přednost, nedostatky	hustota energie ve Wh/cm^3	příklady použití
Zn/MnO ₂ (Leclanché)	1,5 V	skladovatelné 2 roky při nízké teplotě, nebezpečí vytečení při úplném vybití, levná	0,08 až 0,15	kapesní svítilny, hračky
práškový Zn/MnO ₂ (alkalická)	1,5 V	velký výkon (i při velkém proudu), velká zatížitelnost, malé samovybití ($\approx 3\%$ ročně), bezpečné proti vytečení	0,15 až 0,4	zábleskové přístroje, fotoaparáty, kazetové a CD přehrávače, kamery
Zn/AgO	1,55 V	stabilita napětí, dlouhá životnost samovybití $\approx 5\%$ ročně, skladovatelnost 2 roky při pokojové teplotě, drahé	0,4 až 0,6	hodinky, fotoaparáty, kapesní kalkulátory
Li/CrO Li/MnO ₂	1,5 V až 3,5 V	nepatrné samovybití ($\approx 1\%$ ročně), dlouhá skladovatelnost (do 10 let), citlivá na opačný proud, drahá	0,4 až 1	zálohování paměti, hodinky, fotoaparáty, poplašné systémy

Tabulka 3: Porovnávací tabulka velikostí a označení baterií a akumulátorů								
obchodní označení	USA označení	evropské označení			rozměry v mm			
		zinkouhlíkové	alkalické	lithiové	průměr	délka	šířka	výška
LADY	N	UM-5	AM 5/LR-1	L91	12	26,2	17	30
MICRO	AAA	R03/UM-4	LR03/AM-4		11			45
MIGNON	AA	R6/UM-3	LR6/AM-3		15			51
BABY	C	R14/UM-2	LR14/AM-2		26			60
MONO	D	R20/UM-1	LR20/AM-1		33			62
9-V-Block	-	F22/E	E/AM-6	8,3	62	22	48,5	
SPECIAL	AAAA	E96	LR61				42,5	
4,5 V plochá		1203	LR12/lapos				67	

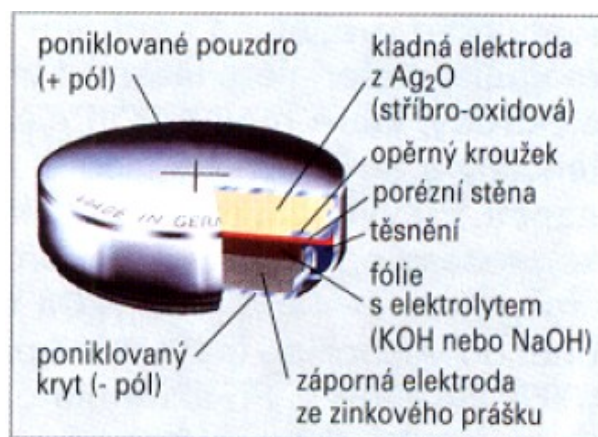
evropské písmenné kódy: R = kulatý (válcový) článek, F – plochá baterie, LR – alkalický článek, L – lithiový článek

Alkalické baterie a články se zásaditým alkalickým elektrolytem, se zinkovou katodou (bez rtuti) a anodou z MnO_2 (oxid mangančitý, burel) nahrazují postupně levnější **zinko-uhlíkové** články, ve kterých uhlíkovou anodu obklopuje práškový burel (depolarizátor, okysličující vodík na vodu). Obal článku je tvořen amalgamovaným zinkovým plechem a elektrolyt agresivním salmiakem (NH_4Cl). Při vybití hrozí proděravění obalu a vytečení elektrolytu. Naproti tomu jsou běžné **alkalické články**, nebo alkalicko-manganové články (*obr. 1*) těsné i po úplném vybití, u nichž vytečení nehrozí. Alkalické články jsou trvanlivé a je možno je skladovat až 3 roky. Při malém vnitřním odporu je možno z alkalických článků odebírat velký proud. Nejnovější baterie alkalicko-manganové řady vyvinuté pro spotřebiče, které potřebují velký proud (kamery, blesky), mají zlepšenou spolehlivost a delší trvanlivost.



Obr. 1 Alkalicko-manganový článek

Stříbro-oxidové baterie a články (obr. 2) mají podobné složení jako alkalicko-manganové články s tím rozdílem, že anodu netvoří burel (MnO_2 ale oxid stříbrný (Ag_2O). U těchto článků je dosahováno velké hustoty energie. Články jsou vyráběny ve tvaru plochých disků (knoflíkové články). Články se používají do hodinek a oproti alkalickým článkům stejné kapacity jsou asi třikrát dražší a trochu menší (plošší).



Obr. 2 Stříbro-oxidový knoflíkový článek

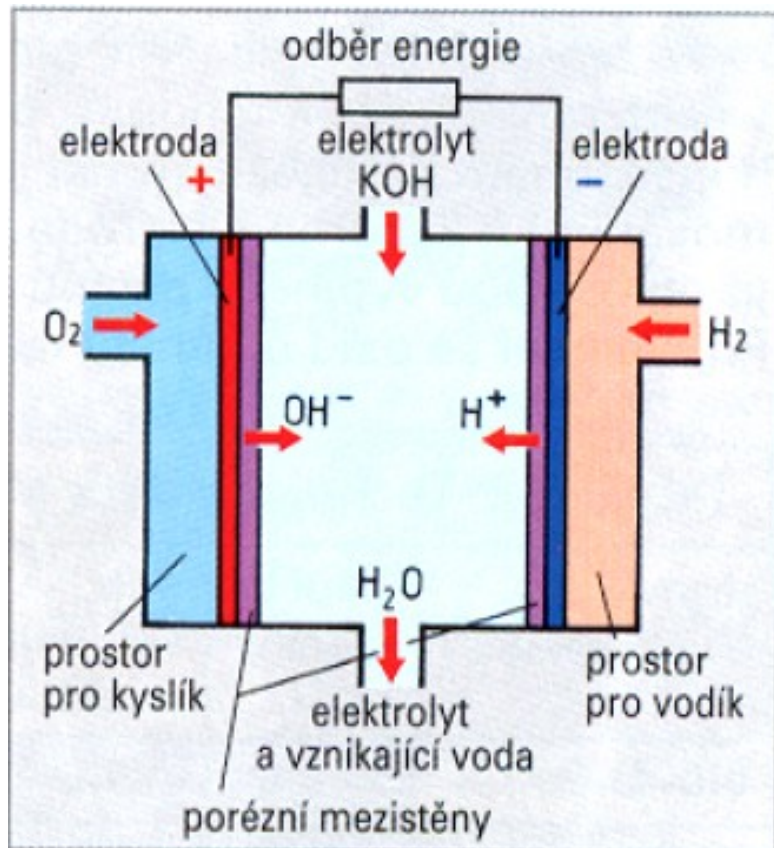
Lithiové baterie a články dosahují největší hustoty energie, protože lithium má největší záporný potenciál vůči vodíku (- 3,05 V). Články se vyrábějí jako válcové i knoflíkové s napětím 3 V. Kladná elektroda je tvořena burelem (MnO_2) nebo oxidem chromnatým (CrO). Knoflíkové články nejsou tak zatížitelné jako kulaté (válcové). Snášejí trvalý odběr 0,5 mA a impulzy 1-5 mA, které stačí např. na přenos signálu. **Kulaté články (obr. 3)** mají díky elektrodám s velkou plochou větší proudovou zatížitelnost.



Obr. 3 Lithiový článek

Dobrá skladovatelnost a spolehlivost i v extrémních klimatických podmínkách a trvanlivost asi 10 let je vyvážena vyšší cenou těchto článků.

Palivové články (obr. 4) jsou primární články, jejichž elektrody se během provozu nemění. Při trvalém přívodu paliva, např. vodíku (H_2) a okysličovadla (kyslíku O_2) je chemická energie přeměňována přímo v elektrickou energii. Při spalování vodíku (za nízké teploty, jako v živých organismech) vzniká elektrická i tepelná energie. Tento proces se nazývá **pozvolné spalování** (bez plamene).



Obr. 4 Princip palivového článku

V palivovém článku dochází k chemické reakci mezi plyny a elektrolytem. Plyny (vodík a kyslík) jsou do elektrolytu přiváděny pod tlakem přes porézní, např. niklové elektrody. Vodík předává při průchodu elektrodou volný elektron a vstupuje do elektrolytu jako anion. Elektrony tečou jako elektrický proud přes spotřebič ke druhé elektrodě, na které se tvoří kationty OH^- , které se pohybují elektrolytem a spojují se s anionty vodíku H^+ na vodu (H_2O). Tato voda musí být průběžně z palivového článku odváděna. Tyto články mohou mít účinnost až 60% elektrické energie a 40% tepla. Děje v palivovém článku probíhají opačně, než při elektrolýze vody (obr. 2).

Typy palivových článků:

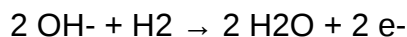
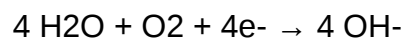
Palivové články lze třídit dle provozní teploty na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Dalším kritériem je použitý elektrolyt.

Palivové články s alkalickým elektrolytem (AFC)

Patří mezi nejstarší palivové články, jako elektrolyt využívají vodný roztok alkalického hydroxidu (NaOH, KOH) zafixovaný do nejčastěji azbestové matrice. Při koncentracích 85 wt. %, kdy se již jedná o taveninu KOH, může provozní teplota dosahovat až 230°C. Při koncentracích 35-45 wt. % se již jedná o vodný roztok, kdy provozní teplota bývá do 92°C. Coby palivo slouží čistý vodík a jako oxidační činidlo čistý kyslík, nebo vzduch zbavený oxidu uhličitého, který by reagoval spolu s elektrolytem podle rovnice:



Uhličitan draselný, který při této reakci vzniká by nám zanesl azbestovou matrici. V takovýchto palivových člancích lze použít veliké množství typů katalyzátorů, nejsme tedy odkázáni pouze na katalyzátory na bázi platiny. Jako katalyzátory se uplatňují Ni a Ag, jejich oxidy a ušlechtilé kovy. Tyto palivové články se uplatňují především ve vesmírných a vojenských aplikacích.



Palivové články s polymerní membránou (PEMFC)

Funkci elektrolytu zde plní polymerní membrána vodivá pro vodíkové ionty (protony), někdy se proto používá termín „proton exchange membráně“, která však musí být zvlhčována. V drtivé většině se jedná o sulfonované fluoropolymery, nejčastěji se jedná o Nafion®. Jako katalyzátor se nejčastěji používá platina, nebo slitiny platinových kovů, které jsou nanosené na povrch GDL (plynově difúzní vrstva) a tak

vytváří GDE (plynově difúzní elektroda), GDL s zafixovaným katalyzátorem. Jako palivo slouží vodík, nebo metanol a jako okysličovadlo kyslík, nebo vzduch. Pracovní teplota je do 90 °C, což umožňuje okamžité flexibilní použití, nevýhodou je vysoká citlivost katalyzátoru na katalytické jedy, především na oxid uhelnatý. Tento palivový článek se hodí pro mobilní zařízení.

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC)

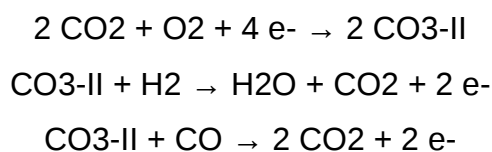
V tomto palivovém článku jako elektrolyt slouží 100% kyselina fosforečná fixovaná v matrici. Jako matrice může být použit PTFE, SiC, nebo azbest, popřípadě PolyBenzimidazol. Bohužel kyselina fosforečná se sorbuje na platinové katalyzátory a také působí korozní potíže. Tyto palivové články pracují při teplotách 150 – 220°C. Výhodou této teploty nad 180°C je posunutí rovnovážné konstanty rovnice 4 ve prospěch oxidu uhličitého. Díky tomuto faktu odpadá problém s otravou oxidem uhelnatým, díky čemuž lze použít přímo plyn z parního reformingu.



Jako katalyzátor je používána platina, kdy v současnosti došlo k významnému poklesu množství použité platiny. Jako palivo slouží vodík připravený parním reformingem fosilních paliv a jako okysličovadlo vzduch. Tyto palivové články skýtají možnost využití v kogeneračních jednotkách.

Palivové články s tavenými uhličitany (MCFC)

V těchto palivových člancích se jako elektrolyt uplatňuje tavenina směsi alkalických (Li, Na, K) uhličitánů fixovaná v matrici tvořené nejčastěji LiAlO₂. Provozní teplota těchto palivových článků mezi 600 - 700°C. Uhličitany tvoří taveninu vysoce vodivých solí, kde vodivost zajišťuje CO₃-II skupina.



V těchto palivových článcích se nemusí používat drahé katalyzátory, v palivovém článku dochází k vnitřnímu reformingu, který zvyšuje účinnost článku, a proto palivo nemusí být příliš čisté. Jako palivo slouží plyn z parního reformingu fosilních paliv a bioplynu a jako oxidační činidlo vzduch. Tyto palivové články skýtají možnost využití v kogeneračních jednotkách a elektrárnách.

Palivové články s tuhými oxidy (SOFC)

Vysoká teplota způsobuje problémy konstrukčními materiály, zvláště pak s těsněním a tepelnou dilatací jednotlivých komponent. Jako pevný elektrolyt slouží keramické membrány na bázi ZrO₂ stabilizované Y₂O₃. Velikou výhodou je, že nemusíme používat drahých katalyzátorů. Vzhledem k faktu, že tyto palivové články pracují při teplotě okolo 800-1000°C, lze použít reakční produkty v expanzní turbíně, což vede k dalšímu zvýšení účinnosti [27]. Vzniklé úsady sazí při těchto teplotách reagují podle rovnic. Jako palivo slouží zemní plyn, bioplyn, plyn z parního reformingu fosilních paliv a bioplynu a jako oxidační činidlo vzduch. Tyto palivové články skýtají možnost využití v kogeneračních jednotkách a elektrárnách.

