

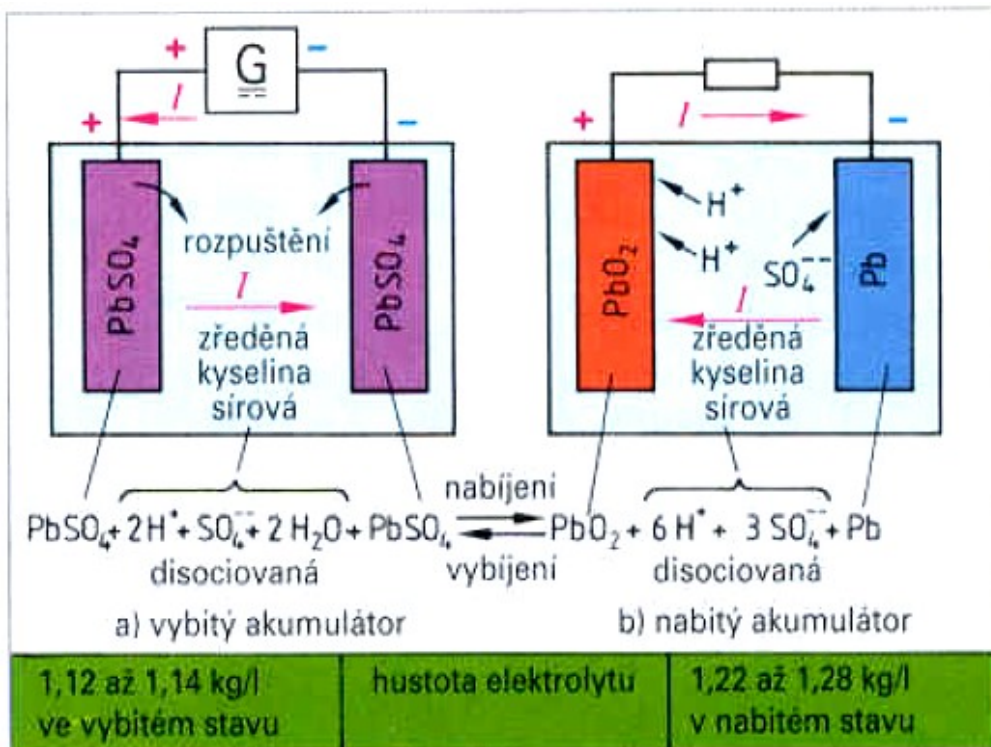
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

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

Technické sekundární články - AKUMULÁTOR

Galvanické články, které je možno opakovaně nabíjet a vybíjet se nazývají **sekundární články nebo akumulátory**. Akumulátory je nutno nejprve nabít elektrickou energií, která se při nabíjení přemění na energii chemickou. Po nabití může být z akumulátoru odebírána elektrická energie, akumulátor může být vybíjen.

Nejčastěji jsou používány akumulátory *olověné*, nebo *nikl-kadmiové* (Ni-Cd).



Obr. 1 Nabíjení a vybíjení olověného akumulátoru (původní typ)

Při nabíjení jsou elektrody akumulátoru připojeny na zdroj stejnosměrného napětí (viz např. *obr. 1a*). Nabíjecí proud přitom protéká elektrolytem (elektrolýza). Kladné ionty se pohybují k minus pólu a záporné ionty k plus pólu. Na elektrodách se ionty opět vybíjejí na neutrální atomy a chemicky reagují s materiálem elektrod tak, že vznikají nové elektrody, které mají oproti elektrolytu různé potenciály a nově vzniklý článek má tedy elektrické napětí.

Při vybíjení (*obr. 1b*) pak probíhají chemické procesy opačně. Vybíjecí proud teče opačným směrem než proud nabíjecí a elektrody se mění opět do výchozího stavu před nabíjením. Koncentrace kyseliny v Pb-akumulátoru klesá a přitom klesá napětí. Akumulátory se smějí vybit jen na tzv. dolní vybíjecí napětí (*tabulka 1 a 2*). Při vybití pod tuto úroveň nastávají na elektrodách nevratné změny. Při vybití olověného akumulátoru pod 1,83V na článek se tvoří síran olovnatý (PbSO_2), čímž se akumulátor ničí.

Tabulka: Důležité elektrické veličiny akumulátorů	
jmenovité napětí U_N	hodnota provozního napětí článku nebo celé baterie
jmenovitá kapacita (náboj) $K_N = I_N \cdot t_N$ $[KN] = A \cdot h$	náboj, na který lze akumulátor nabít proudem I_N za čas t_N při udané teplotě a hustotě elektrolytu. Např. $K_{20} = 44 \text{ Ah}$ znamená, že z nabitého akumulátoru lze po dobu 20 h odebírat proud 2,2 A
dolní vybíjecí napětí U_S	napětí, pod které nesmí při vybíjení klesnout napětí akumulátoru
horní nabíjecí napětí U_G	napětí, při kterém již začíná akumulátor vřít

Napětí olověného akumulátoru (jednoho článku) je v širokém rozpětí nabití stabilní a je rovno 2,1 V. Ke konci nabíjení rychle vzrůstá na 2,7 V. Potom chemické reakce ustanou a začne se elektrolyzou rozkládat voda v elektrolytu a bublinky plynu unikají ven, akumulátor vře. Unikající kyslík (na anodě) a vodík (na katodě) tvoří výbušnou směs, proto musí být akumulátorovny větrané. Některé akumulátory jsou již bezúdržbové, vodík s kyslíkem se slučují zpět na vodu a do akumulátoru se nemusí dolévat voda. Zpětné slučování (rekombinace) probíhá v tzv. rekombinátoru (obr. 2). Moderní olověné akumulátory mají kladné elektrody tvořené žebrovanými olověnými deskami, jejichž povrch se mnohonásobně zvětšuje mnohonásobným předběžným nabitím a vybitím (formováním) a záporná elektroda má tvar mřížky, jejíž otvory jsou vyplněny pastou oxidu olovnatého.

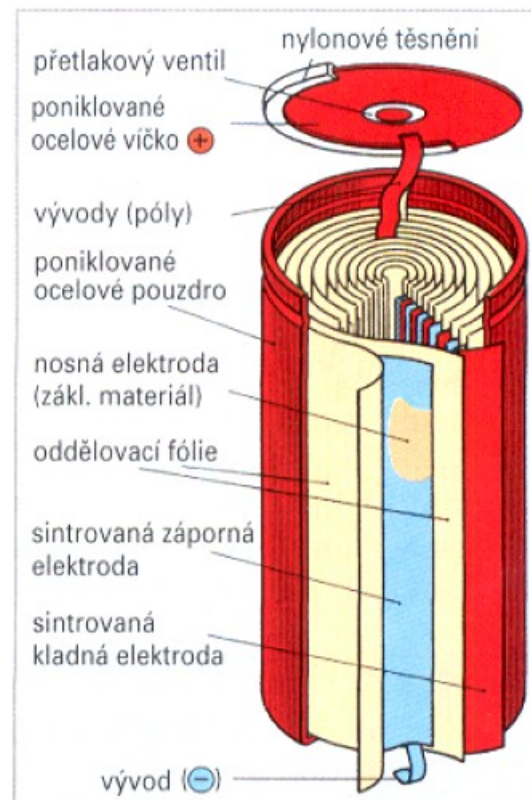
Při nabíjení se síran olovnatý redukuje na oxid olovnatý a olovo.



Tabulka 2: Technická data akumulátorů			
druh akumulátoru	napětí článku ve V	dolní vybíjecí napětí ve V	horní nabíjecí napětí ve V
olověný	2	1,6–1,9	2,4–2,45
Ni-Cd	1,2	0,85–1,4	1,55–1,60

Nikl-kadmiové akumulátory mají alkalický elektrolyt tvořený vodním roztokem hydroxidu draselného ($\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$). V nabitém stavu je kladná elektroda tvořená oxidhydroxidem niklu (NiOOH) a záporná elektroda kadmíem (Cd). Při vybití se kladná elektroda přemění na hydroxid nikelnatý (Ni(OH)_2) a záporná elektroda se přemění na hydroxid kademnatý (Cd(OH)_2). Elektrolyt se na reakcích nepodílí a jeho hustota je trvale 1,19 kg/l. Při přebíjení se vyvíjí na anodě kyslík, který je přijímán pak na katodě. Vytvoří se tak uzavřený vnitřní kyslíkový oběh, který umožňuje bezpečnou plynotěsnou konstrukci článku. Aby nedošlo k prasknutí článku při nesprávném zapojení, je článek opatřen bezpečnostním ventilem.

Nikl-kadmiový článek zabírá v důsledku menšího napětí (1,2 V) při stejné kapacitě větší prostor, než olověný akumulátor. Na rozdíl od kyseliny sírové neleptá louh sodný většinu kovů. Pouzdro článku tedy může být vyrobeno z ocelového plechu nebo plastu. Plynotěsné články (obr. 1) mají navíc stejné rozměry jako primární články a mohou je nahrazovat. Ni-Cd akumulátory se vyrábějí i jako knoflíkové. Sintrované elektrody mají velký povrch a umožňují odběr velkého proudu.



Obr. 1 Plynotěsný Ni-Cd akumulátor

Nikl-metal hydridové akumulátory, zkráceně NiMH, je druh galvanického článku. V současnosti – první dekáda 21. století – jeden z nejčastěji používaných druhů akumulátorů. Ve srovnání s jemu podobným nikl-kadmiovým akumulátorem má přibližně dvojnásobnou kapacitu. Hlavními důvody jeho velkého rozšíření je jeho značně velká kapacita a schopnost dodávat poměrně velký proud spolu s přijatelnou cenou. Určité omezení představuje jeho napětí 1,2 V, které je nižší než napětí běžných baterií na jedno použití s 1,5 V, které může v řadě případů nahradit, ale ne vždy. Nemá paměťový efekt, v mrazu má malou kapacitu.

Elektrochemická reakce

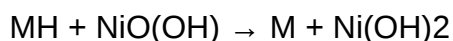
Záporná elektroda je tvořena speciální kovovou slitinou, která s vodíkem vytváří směs hydridů neurčitého složení. Tato slitina je většinou složena z niklu, kobaltu, manganu, případně hliníku a některých vzácných kovů – lanthanu, ceru, neodymu, praseodymu.



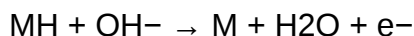
Obr. 1 Komerční NiMH akumulátory velikosti AA.

Kladná elektroda je z oxid-hydroxidu nikelnatý – NiO(OH) a elektrolytem je vodný roztok hydroxidu draselného.

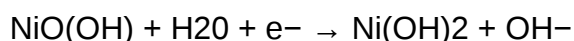
Celková reakce vybíjení:



Na záporné elektrodě



Na kladné elektrodě



Kde M a MH je výše zmíněná slitina s případně navázaným vodíkem. Při nabíjení probíhají uvedené reakce opačným směrem.

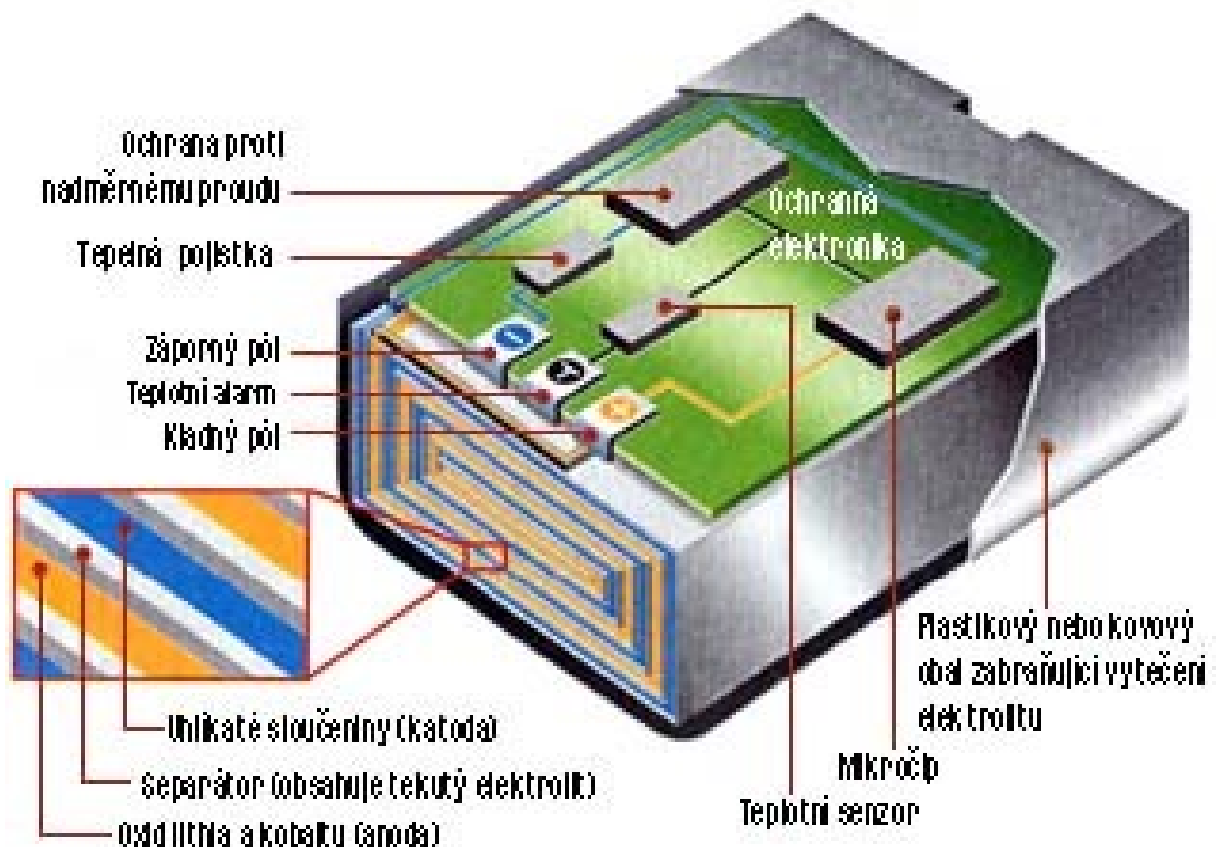
Vlastnosti

Jmenovité napětí je 1,2 V. Napětí (naprázdno) plně nabitého článku je 1,4 V; napětí vybitého článku je 1,0 V. Nevýhodou tohoto akumulátoru je dosti velká úroveň samovybíjení – asi 15-30% za měsíc při pokojové teplotě. Při nižších teplotách se samovybíjení podstatně sníží. Uvedená úroveň samovybíjení se týká klasických NiMH akumulátorů; kromě nich existují NiMH akumulátory s nízkou úrovní samovybíjení. Tento typ NiMH zachová okolo 90% energie po půl roce, 85% po roce a 70% po dvou letech při teplotě okolo 20 °C. Toho využívají výrobci a dodávají tyto akumulátory již nabitě a pak je nazývají "ready to use" – připraveny k použití.

Lithiové akumulátory

Lithiové články se těší výborné pověsti při stejné kapacitě mají jen poloviční hmotnost niklových typů a nejsou tak náročné na údržbu, neboť neznají paměťový efekt. Snesou však bohužel jen asi 300 až 500 nabíjecích cyklů, a navíc jsou až pětikrát dražší než jejich niklové protějšky. Nicméně pro mobilní zařízení, jako jsou notebooky či mobily, není už z praktických důvodů jiné volby.

Vnitřní odpor článků na bázi lithia leží mezi 150 a 200 mW, takže tyto články se příliš nehodí pro velké "žrouty" energie. Počet nabíjecích cyklů u nich nemá takřka žádný nepříznivý vliv na vnitřní odpor, lithiový akumulátor se však asi po dvou letech znehodnotí sám od sebe. Pak se jeho vnitřní odpor zdvojnásobí, ať byl denně používán a dobíjen, nebo jen ležel ve skříni.



Li-Ion - Technologie

Anoda je vyrobena z uhlíku, katoda je oxid kovu a elektrolyt je lithiová sůl v organickém rozpouštědle.

Základní zjednodušená chemická reakce:



Uvnitř každé běžně prodávané baterie (battery packu) je čip, který hlídá stav a kontroluje průběh nabíjení.

Díky své vysoké energetické hustotě vytlačuje tento typ současné NiCd a NiMH články z mobilních přístrojů. Namísto niklu používá chemicky vysoce reaktivní a snadno vznětlivé lithium (viz obrázek). Kladná elektroda sestává většinou z lithiokobaltového oxidu, do jehož krystalové mřížky byly vpraveny ionty lithia. Sloučeniny uhlíku a grafitu, rovněž obsahující lithiové ionty, tvoří zápornou elektrodu - tato kombinace dává jmenovité napětí 3,6 V. Elektrolytem jsou agresivní organická rozpouštědla (propylen- nebo ethylenkarbonát) - pokud vyteče, hrozí poleptání pokožky či koroze uvnitř přístroje. Tomuto nebezpečí čelí většina výrobků uzavřením do stabilního kovového pláště. V obalu akumulátoru bývá zalit mikročip s potřebnými senzory, který zabraňuje přehřátí a roztržení v případě přebíjení článku.

Lithioiontové akumulátory pojmu při stejné velikosti asi třikrát více energie než klasické niklkadmiové a neznají ani paměťový efekt, ani "lenost". Tím je dána jejich velká přednost. Před nabíjením je není nutno úplně vybit. Za 24 hodin je u nich samovybití zanedbatelně malé, teprve po měsíci postrádají necelých 10 % energie. V laboratoři jsme měřili jejich vnitřní odpor: hodnota 200 až 250mW je poměrně vysoká, což znamená, že ani typ Li-Ion není vhodný pro spotřebiče s odběrem proudu o velké intenzitě. Jinak se článek silně zahřívá a napětí klesá. Také vysoká hustota energie není zadarmo - výrobní náklady jsou ve srovnání s typy NiCd a NiMH o 30 až 50 % vyšší.

Výhody Li-Ion

- Může být vyrobena v různých tvarech.
- Velmi vysoká hustota energie – 200 Wh/kg, 530 Wh/l – třikrát vyšší hodnota než starší typy jako Ni-MH.
- Tím pádem můžeme mít baterii s relativně vysokou kapacitou a malým objemem a hmotností.
- Téměř žádné samovybíjení (do 5 %).
- Nemá paměťový efekt.
- Není ji třeba formovat (nezaměňovat za NESPRÁVNÝ výraz FORMÁTOVAT, který označuje zcela jiný děj na zcela jiném zařízení) – několikrát nabíjet a vybíjet před prvním použitím.
- Vysoké nominální napětí: 3,7 V
- Životnost 500–2000 nabíjecích cyklů.

Nevýhody Li-Ion

- Baterie stárne, tedy ztrácí maximální kapacitu neohledně na to, jestli je nebo není používána (již od výroby). Rychlost tohoto stárnutí se zvyšuje s vyšší teplotou, vyšším stavem nabití, a vyšším vybíjecím proudem/zatížením.
- Nebezpečí výbuchu nebo vznícení.
- Nelze snadno koupit pouze články bez čipu, tím pádem jsou dražší.
- Vadí jí úplné vybití. Když se dostane pod napětí 2,8 V, je velmi těžké ji znovu „obživit“.
- Proto baterie, která je dlouhou dobu ponechána vybitá, může „umřít“ (samovybít se pod přípustnou hodnotu).