

Elektroda tím získá kladný náboj a v elektrolytu zbývají záporné ionty SO_4^{2-} , které elektrodu obklopují (obr. R4-3b). Rovnovážnému stavu odpovídá kladný elektrodový potenciál $+0,34 \text{ V}$ (obr. R4-3b). V elektrochemickém článku určuje rozdíl potenciálů obou elektrod elektromotorické napětí zdroje.

Poznámka: Přímé měření elektrodových potenciálů není možné. Proto se zjišťuje jen relativní hodnota potenciálu elektrody z určitého kovu vzhledem k vhodně zvolené elektrodě, jejíž potenciál je považován za nulový. Používá se tzv. *standardní vodíková elektroda*, což je platinová elektroda pokrytá bublinkami vodíku.

R4.3 Elektrochemické články

Elektrochemické články se dělí do dvou skupin – primární články a sekundární články.

Primární elektrochemické články tvoří elektrody v prostředí vhodného elektrolytu a jejich napětí je určeno elektrochemickými potenciály materiálu elektrod v daném prostředí. Děje probíhající na elektrodách jsou nevratné, tzn. že články tohoto typu jsou určeny pro jednorázové použití a jejich napětí není možné po vybití obnovit.

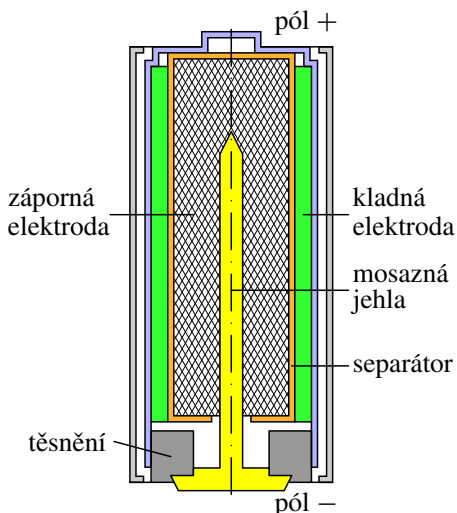
Sekundární elektrochemické články neboli **akumulátory** mají podstatně větší praktický význam. Po jejich vybití je možné při nabíjení vyvolat takové elektrochemické děje na elektrodách, při kterých se napětí článku obnoví, a ten se opakovaně stává zdrojem elektrické energie.

Primární elektrochemické články

Jako příklad primárního článku jsme v čl. 4.3 uvedli **zinko-chloridový článek**, který patří k nejstarším elektrochemickým zdrojům napětí. Jeho praktický význam je však v současnosti již poměrně malý.

Nejvíce je využíván **alkalický článek**. Jeho konstrukce je patrná z obr. R4-4. Vnější obalem článku je ocelový váleček vyplněný několika vrstvami složek článku. Vnější vrstvu tvoří kladná elektroda, kterou je směs burelu (MnO_2) a uhlíku (sazí). Vnitřní plocha kladné elektrody je pokryta separátorem, což je papír nasycený elektrolytem – hydroxidem draselným (KOH). Vnitřní prostor článku je vyplněn gelem s rozptýleným práškovým zinkem, který tvoří zápornou elektrodu. Do válečku anody je zasunuta mosazná jehla spojená s vodivým dnem článku, které je záporným pólem článku. Použití zinkového prášku značně zvětšuje povrch, na němž probíhají elektrochemické reakce. Proto mají

alkalické články větší *kapacitu*, čili celkový náboj, který lze při vybíjení odebrat. Článek je také možné zatěžovat větším proudem než klasický zinko-chloridový článek a jeho životnost je 5–6krát větší. Napětí článku je 1,5 V.



R4-4 Alkalický článek

K nejmodernějším primárním článkům patří **lithiový článek**, který se vyrábí v různém provedení. Kladná elektroda článku je ze speciálního grafitu s oxidem manganitým MnO_2 a s příměsí fluoru. Zápornou elektrodu tvoří lithium, což je alkalický kov, který s vodou bouřlivě reaguje. Proto se jako elektrolyt používají organická rozpouštědla obsahující lithiové soli. Elektrody jsou navzájem odděleny separátorem a článek jako celek je hermeticky uzavřen. Jmenovité napětí lithiového článku je poměrně velké, 3,5 V.

Sekundární elektrochemické články

Příkladem klasického sekundárního článku je tzv. **olověný akumulátor**, jehož význam je i v současné době dán zejména použitím v automobilech. Elektrody článků akumulátoru jsou zhotoveny z olova a elektrolytem je roztok kyseliny sírové. Akumulátor se stává zdrojem napětí teprve po nabití, kdy jím po určitou dobu procházel elektrický proud. Při nabíjení probíhají na elektrodách chemické reakce a povrch kladné elektrody se pokrývá vrstvou oxidu olovičitého (PbO_2), kdežto záporná elektroda zůstává olověná. Vzniklý článek má po nabití napětí asi 2,1 V.

Při provozu probíhá v akumulátoru opačný děj, jehož výsledkem je vznik síranu olovnatého (PbSO_4) na obou elektrodách. To má za následek postupné snižování napětí akumulátoru a je třeba ho znovu nabít. Poněvadž kyselina sírová při vybíjení akumulátoru reaguje s elektrodami, snižuje se současně hustota elektrolytu. Měřením hustoty elektrolytu lze tedy orientačně zjistit, do jaké míry je akumulátor vybit.

Nikl-kadmiový akumulátor (Ni-Cd) představuje první typ sekundárního článku, který se začal vyrábět ve válcové podobě známé pod názvem *tužkové baterie*. Kladná elektroda obsahuje sloučeninu niklu a záporná elektroda je z kadmia. Elektrody odděluje separátor ze syntetických vláken nasycený alkalickým elektrolytem (KOH). Nabíjením se mění kvalita elektrod a tomu odpovídá elektromotorické napětí 1,31 V, které se při vybíjení ustálí na jmenovité hodnotě 1,25 V.

Akumulátor Ni-Cd obsahuje škodlivé kadmium, které zamožuje životní prostředí. Proto byla vyvinuta jeho náhrada v podobě slitiny řady kovů a byl vytvořen **nikl-metalhydridový akumulátor** (Ni-MH). Jeho název je odvozen od toho, že při nabíjení kov záporné elektrody absorbuje vodík a mění se na hydrid kovu (*metalhydrid* MH). Akumulátor má obdobnou konstrukci i jmenovitou hodnotu napětí jako akumulátor Ni-Cd, ale jeho kapacita je asi o 40 % větší.

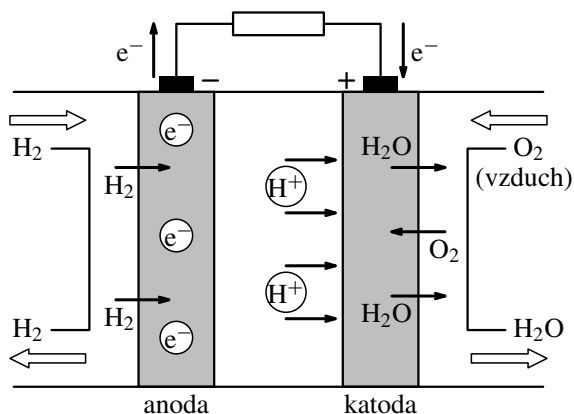
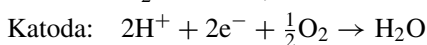
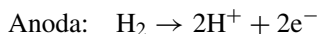
Akumulátory Li-ion a Li-pol představují současný největší pokrok v konstrukci a praktickém využití sekundárních elektrochemických zdrojů. Setkáváme se s nimi zejména v mobilních telefonech a dalších elektronických zařízeních. Základním problémem článků s lithiovými elektrodami je nestabilita lithia, u něhož dokonce hrozí nebezpečí exploze. Tento problém byl vyřešen náhradou kovového lithia oxidem kobaltnatolithným (LiCoO_2), který je základem kladné elektrody. Zápornou elektrodu tvoří uhlík (grafit), v němž jsou rozptýleny atomy lithia. Jako elektrolyt je použita lithiová sůl v organickém rozpouštědle. Kladnou a zápornou elektrodu o malé tloušťce ($\approx 200 \mu\text{m}$) odděluje separátor v podobě tenké mikroporézní fólie. Jmenovité napětí těchto akumulátorů je 3,7 V. Jejich předností je velká kapacita a malá hmotnost, výroba je však nákladnější než u ostatních typů akumulátorů.

Palivový článek

Zvláštním typem elektrochemického článku je palivový článek, který představuje perspektivní zdroj energie např. pro pohon motorových vozidel. Je to zařízení, v němž dochází k přímé přeměně chemické energie vodíku a kyslíku

na elektrickou energii, přičemž výsledným produktem elektrochemického děje je teplá voda, popř. pára. Děje v palivovém článku lze charakterizovat jako elektrolyzu vody probíhající obráceným směrem. Vznik tohoto děje je podmíněn přítomností katalyzátoru, což je látka, která chemický děj urychluje, ale sama se s reagujícími látkami neslučuje.

Existuje několik typů palivových článků a jejich princip ukážeme na příkladu palivového článku s tzv. protonovou membránou – PEM (*Proton Exchange Membrane*). Schematicky je celé zařízení znázorněno na obr. R4-5. Anodový i katodový elektrodový prostor je ohraničen jemnými kovovými sítěmi z materiálů, které působí jako katalyzátory (palladium a platina). Působením katalyzátoru dochází na anodě k rozkladu vodíku na protony a elektrony, protony pak přecházejí na katodu a elektrony vytvářejí ve vnějším obvodu elektrický proud. Mezi oblastmi anody a katody je membrána PEM, která propouští ke katodě kladné ionty vodíku (protony), přičemž elektrony zadrží. Na katodě probíhá působením katalyzátoru reakce vodíkových iontů s oksyličovadlem za vzniku vody. Reakce na elektrodách vodíkového článku popisují následující rovnice:



R4-5 Princip palivového článku

Palivové články jsou zdrojem poměrně velkého proudu (20 A až 100 A na dm^2 plochy elektrod), avšak při malém napětí 0,5 V až 0,7 V. Proto se články spojují sériově do ucelených modulů podle účinnosti (20 %) a při

zajištění trvalého přívodu paliva a okysličovadla mohou pracovat prakticky nepřetržitě.

Palivové články jsou dosud ve vývoji, což se odráží v jejich ceně, malé životnosti a poklesu účinnosti při delším provozu. Při použití v dopravních prostředcích může být problémem bezpečnost zařízení, poněvadž jeho součástí je zásobník s explozivním vodíkem. Lze však očekávat, že dalším vývojem budou tyto problémy vyřešeny a palivový článek využívající nevyčerpatelné zásoby vodíku a kyslíku najde svoje praktické uplatnění.

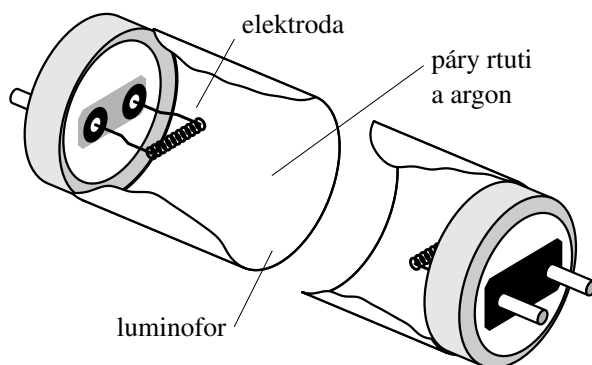
R4.4 Výboj v plynu za sníženého tlaku

Elektrický výboj v plynu za sníženého tlaku se využívá v **zářivkách** (obrázek R4-6). Základní část zářivky tvoří skleněná trubice naplněná směsí rtuťových par a plynu argonu o tlaku přibližně 400 Pa. Na obou koncích trubice jsou zatavené kovové elektrody, které lze průchodem elektrického proudu rozžhavit, a tím se usnadní vznik výboje (obr. R4-7).

Na elektrody zářivky se přivádí napětí, při němž vznikne elektrický výboj. Pro vznik výboje je nutné připojit k elektrodám vyšší, tzv. *zápalné napětí*. Jakmile výboj vznikne, udrží se i při



R4-6 Trubicové zářivky



R4-7 Konstrukce zářivky