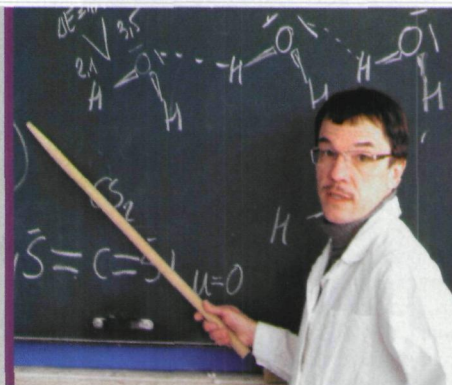


**B**aterie i ogniwa galwaniczne używane współcześnie przy swych licznych zaletach mają jedną istotną wadę – po wyczerpaniu nie można ich powtórnie naładować. Nadają się już tylko do utylizacji. Rozwiązaniem problemu jest oczywiście zastosowanie ogniwo regenerowalnych, czyli akumulatorów (z łac. *accumulare* = gromadzić). Również te konstrukcje nie są jednak niezniszczalne – mogą wytrzymać tylko określoną liczbę

**Krzysztof Orliński.**

Z zawodu belfer. Chęć ciekawego przedstawienia chemii powstała właśnie z tzw. zawodowego skrzywienia - bo przecież praca nauczyciela polega w dużej mierze na popularyzacji wiedzy. Jego celem jest pokazanie, że mądrze użyta chemia nie niszczy, ale tworzy. A w warunkach ziemskich praktycznie wszystko jest przecież chemią... Z Młodym Technikiem współpracuje od 2007 roku.



## Spotkania z elektrochemią, cz. 9

# Akumulatory

Krzysztof Orliński



Gaston Planté (1834–1889) – konstruktor akumulatora ołowiowego.

bę cykli ładowania i rozładowania. Ale podczas swego „życia” zastąpią wiele ogniwo jednorazowych, co przyniesie korzyść zarówno środowisku, jak i naszej kieszeni.

**MODEL AKUMULATORA**

Ogniwo redoksowe, które zbudowaliśmy podczas spotkania piątego (jeśli nie, to skonstruujemy ten układ teraz), to akumulator – najpierw należało je utworzyć, czyli naładować. Krótko przypomnę konstrukcję układu: grafitowe elektrody, 5–10% wodny roztwór bromku cynku  $ZnBr_2$  jako

elektrolit (w praktyce jest to mieszanina  $ZnSO_4$  i  $KBr$ ) oraz przepona. Użycie przepony zapobiega mieszanemu się roztworów otaczających elektrody, a w konsekwencji – bezpośredniej reakcji pomiędzy bromem i cynkiem (bez przekazywania elektronów przez zewnętrzny obwód). Podczas elektrolizy roztworu  $ZnBr_2$  jony cynkowe i bromkowe rozładują się na elektrodach:

$(-)Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$  (elektroda grafitowa pokrywa się srebrzystoszarą powłoką)

$(+)2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$  (roztwór wokół elektrody przyjmuje żółtawe zabarwienie).

Sumarycznie przebiega zatem reakcja rozkładu bromku cynku:

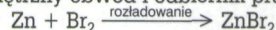


Podczas pracy układu (zwarcia elektrod za pomocą odbiornika prądu) zachodzą następujące procesy:

$(-)Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$  (zanika metaliczna powłoka na elektrodzie)

$(+)Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$  (zanika zabarwienie roztworu wokół elektrody)

Proces rozładowania akumulatora cynkowo-bromowego jest reakcją syntezy bromku cynku z pierwiastków (z przekazywaniem elektronów przez zewnętrzny obwód i odbiornik prądu):

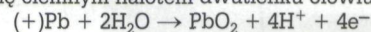


Przedstawiony akumulator cynkowo-bromowy jest modelem rzeczywiście działającego urządzenia, po raz pierwszy zbudowanego w firmie Exxon (obecnie ExxonMobil) w latach 70. ubiegłego wieku. Nasza konstrukcja posiada najważniejszą cechę, którą musi charakteryzować się akumulator: podczas ładowania zostaje odtworzony pierwotny stan układu.

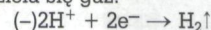
Oczywiście w czasie ładowania akumulatora zużywa się więcej energii, niż można otrzymać przy jego rozładowaniu (nadwyżka wydatkowana jest m.in. na pokonanie oporu elektrolitu). Ale dzięki zastosowaniu tego typu urządzenia jesteśmy niezależni od dostępu do gniazdka elektrycznego (to podstawowa zaleta akumulatorów).

**AKUMULATOR, TYM RAZEM PRAWDZIWY**

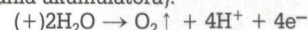
Zlewkę napełniamy ok. 30% roztworem kwasu siarkowego(VI)  $H_2SO_4$  i wkładamy do niego dwie blaszki ołowiane (oczyszczone z ciemnych nalotów), przymocowane do stelaża. Blaszki łączymy ze źródłem napięcia o wartości 4,5–6 V i prowadzimy elektrolizę. Po kilku minutach blaszka połączona z dodatnim biegunem baterii traci srebrzysty połysk i pokrywa się ciemnym nalotem dwutlenku ołowiu:



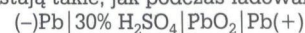
Na powierzchni drugiej blaszki intensywnie wydziela się gaz:



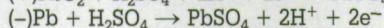
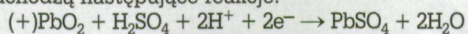
Po całkowitym pokryciu blaszki „dodatniej” ciemnym nalotem również na jej powierzchni obserwujemy obfite wydzielanie gazu (jest to oznaka naładowania akumulatora):



Przez elektrolizę utworzyliśmy zatem ogniwo o budowie przedstawionej schematem (znaki elektrod pozostają takie, jak podczas ładowania):

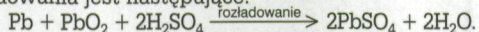


Mierzmy teraz napięcie pomiędzy elektrodami układu – wynosi ono ok. 2–2,2 V. Następnie łączymy bieguny za pomocą żaróweczki. Podczas pracy ogniwa zachodzą następujące reakcje:



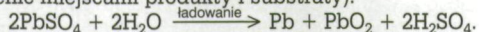
Obie elektrody pokrywają się osadem praktycznie nierozpuszczalnego siarczanu(VI) ołowiu(II), który izoluje je od roztworu i blokuje przepływ prądu.

Sumaryczne równanie reakcji zachodzącej podczas rozładowania jest następujące:



Teraz należy ponownie naładować akumulator.

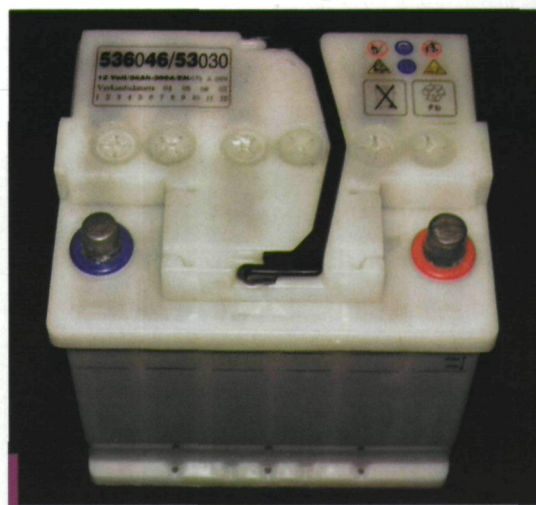
Znowu podłączamy do niego baterię (zachowując poprzednią biegunowość) i prowadzimy elektrolizę aż do wystąpienia oznak intensywnego „gazowania” na obu elektrodach. Reakcje przebiegające podczas ładowania są odwrotne do tych, które zachodziły przy czerpaniu energii z układu (w równaniu wystarczy zamienić miejscami produkty i substraty):



Układ jest akumulatorem kwasowo-ołowiowym, skonstruowanym w roku 1859 przez francuskiego fizyka Gastona Plantégo (1834–1889). Mimo wielu swych wad (znaczny ciężar, wrażliwość na rozładowanie, konieczność przechowywania w stanie naładowanym, niebezpieczeństwo wycieku żrącego elektrolitu) nadal jest powszechnie używany: nie tylko jako akumulator samochodowy, ale również jako element awaryjnego zasilania. Do prawidłowego działania akumulatora Plantégo niezbędne jest zapewnienie mu troskliwej obsługi. Konieczność przechowywania w stanie naładowanym spowodowana jest krystalizacją osadu  $\text{PbSO}_4$  na elektrodach. Kontrola stanu naładowania odbywa się przez pomiar napięcia (spadek SEM pojedynczego ogniwa poniżej 1,8 V grozi nieodwracalnym uszkodzeniem masy czynnej elektrod) lub gęstości elektrolitu – kwas siarkowy(VI) zużywany jest w reakcjach elektrodowych, gęstość roztworu maleje więc podczas pracy urządzenia. Mimo używania toksycznego ołowiu zalety akumulatora z nawiązką rekompensują jego wady. Konstrukcja charakteryzuje się przede wszystkim prostotą wykonania i niskim kosztem produkcji, a ponadto wysoką wydajnością energetyczną – stosunek energii uzyskanej podczas pracy



Akumulator kwasowo-ołowiowy – podstawa motoryzacji.

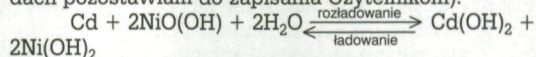


Akumulator kwasowo-ołowiowy.

do energii zużytej do naładowania sięga 75%. Zaletą akumulatora ołowiowego jest również możliwość czerpania prądu o dużym natężeniu, co umożliwia stosowanie go jako urządzenia rozruchowego do silników spalinowych. Mimo 150-letniej historii akumulator ołowiowy nadal ma się dobrze i nie został wyparty przez inne typy tych urządzeń. Dopóki rozwijać się będzie motoryzacja oparta o silniki spalinowe, prawdopodobnie nic nie zagrazi jego pozycji.

#### AKUMULATORY ZASADOWE

Na przełomie wieków XIX i XX powstały konstrukcje, w których nie używano roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lecz elektrolitów o odczynie zasadowym. W 1899 szwedzki wynalazca Ernst Waldemar Jungner (1869–1924) zgłosił patent na akumulator nikielowo-kadmowy. Układ posiada elektrodę dodatnią, pokrytą tlenowodortlenkiem niklu(III)  $\text{NiO}(\text{OH})$  i ujemną – kadmową. Elektrolitem jest roztwór wodorotlenku potasu  $\text{KOH}$ . Podczas pracy i ładowania zachodzą następujące reakcje (schemat ogniwa i procesy przebiegające na elektrodach pozostawiam do zapisania Czytelnikom):



W roku 1901 Thomas Alva Edison (1847–1931) zmodyfikował konstrukcję, zamiast kadmu stosując żelazo (reakcje elektrodowe w akumulatorze żelazowo-nikielowym przebiegają analogicznie do zachodzących w układzie Jungnera).



Akumulatory nikielowo-kadmowe.



Akumulatory nikielowo-wodorkowe.

**Oznaczenia akumulatorów** używanych w naszych domach są podobne do oznaczeń ogniw Leclanchého i ogniw alkalicznych (ze względu na identyczne rozmiary). Kod akumulatorów nikielowo-kadmowych rozpoczyna się od litery K (np. KR6 to rozmiar AA – popularny „paluszek”), a nikielowo-wodorkowych – od litery H (np. HR03 – „mały paluszek” rozmiaru AAA).

W porównaniu z kwasowymi akumulatory zasadowe są znacznie lżejsze i mogą pracować w niskich temperaturach; nie są również tak kłopotliwe w obsłudze. Jednak ich produkcja jest droższa, a wydajność energetyczna – niższa.

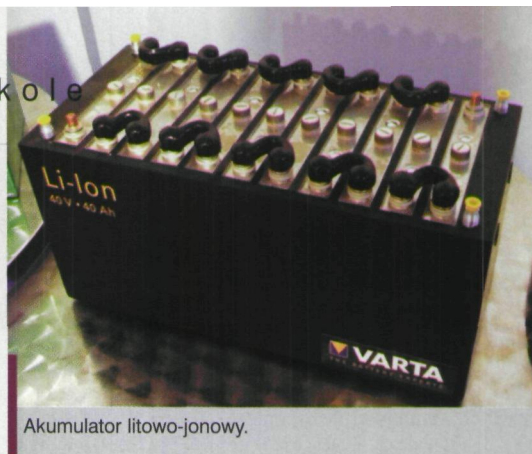
#### AKUMULATORY W NASZYM DOMU

Popularne ogniwa Leclanchého oraz ogniwa alkaliczne są coraz częściej wypierane przez akumulatory. Aby uniknąć kłopotów z włożeniem ich do zasilanego urządzenia, ogniwa ładowalne mają rozmiary jednorazowych. Mimo wyższej ceny i konieczności zakupu odpowiedniej ładowarki są opłacalną inwestycją – zwłaszcza dla miłośników muzyki i fotografii.

Akumulatory nikielowo-kadmowe (oznaczane jako Ni-Cd) mają napięcie pracy równe 1,2 V (mniejsze niż napięcie ogniw jednorazowych, co nie przeszkadza jednak w większości zastosowań). Ogniwa Ni-Cd charakteryzują się dużą wydajnością prądową, zakresem pracy w szerokim przedziale temperatur oraz stosunkowo niską ceną (w porównaniu z innymi, podobnymi typami ogniw). Są bardzo trwałe, ale przy niewłaściwym użytkowaniu pojawia się uciążliwy „efekt pamięciowy”. Przy częstym ładowaniu częściowo wyczerpanych akumulatorów Ni-Cd ogniwo zachowuje

**Pojemność akumulatora** podawana jest w amperogodzinach A·h (w przypadku akumulatorów służących do zasilania drobnego sprzętu w miliamperogodzinach mA·h). Przykładowo: pojemność akumulatora równa 40 A·h oznacza, że z tego urządzenia można czerpać prąd o natężeniu 4 A przez 10 godzin, 2 A przez 20 godzin itd. Pojemność akumulatora to zgromadzony w nim ładunek w kulombach:

$$1 \text{ A} \cdot \text{h} = 1 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 3600 \text{ C}$$



Akumulator litowo-jonowy.

się tak, jakby miało pojemność równą tylko ładunkowi uzupełnionemu podczas doładowania. W niektórych typach ładowarek „efekt pamięciowy” można zmniejszyć, ładując ogniwa w specjalnym trybie „refresh”. Ogniwa Ni-Cd należy zatem ładować w pełnym cyklu: najpierw całkowite rozładowanie, dopiero potem ładowanie. Częste doładowywanie zmniejsza żywotność akumulatora szacowaną na 1000–1500 cykli.

Ze względu na stosowanie toksycznego kadmu ogniwa Ni-Cd zastępowane są akumulatorami nikielowo-wodorkowymi (oznaczenie Ni-MH). Ich budowa podobna jest do układów nikielowo-kadmowych, ale zamiast kadmu stosuje się porowaty stop metali o zdolności absorpcji wodoru. Napięcie pracy ogniw Ni-MH również wynosi 1,2 V, co sprawia, że można je stosować zamiennie z ogniwami Ni-Cd. Pojemność ogniw nikielowo-wodorkowych jest większa niż odpowiadających im rozmiarami ogniw nikielowo-kadmowych, a ponadto nie wykazują „efektu pamięciowego” (częściowo wyczerpane można doładowywać). Są jednak mniej trwałe niż akumulatory Ni-Cd, ulegają szyb-



Akumulator litowo-jonowy do laptopa.

szemu samorozładowaniu i, niestety, więcej kosztują.

W nowoczesnym sprzęcie elektronicznym, telefonach i laptopach, najczęściej stosuje się akumulatory litowo-jonowe (Li-Ion) lub litowo-polimerowe (Li-Poly). Anodę ogniwa stanowi grafit, katodę – mieszanina tlenków lub siarczków metali przejściowych (np. tytanu, manganu, kobaltu). Elektrolitem jest roztwór soli litu w rozpuszczalniku organicznym, a w przypadku ogniw litowo-polimerowych – przewodzący polimer w postaci stałej. Ze względu na małą gęstość i masę atomową litu akumulatory litowe mają bardzo korzystny stosunek pojemności do masy układu.

W porównaniu z ogniwami jednorazowymi akumulatory mają praktycznie same zalety (wadą jest oczywiście cena). Konstrukcje tego typu ustawicznie się rozwijają, ponieważ coraz więcej urządzeń pojawia się w wersji przenośnej, niezależnej od kabli podłączonych do gniazdka w ścianie. Również prace nad zbudowaniem samochodu elektrycznego, który mógłby konkurować ceną i osiąganymi z konstrukcjami o napędzie spalinowym, zwiastują szybki rozwój i pojawienie się nowych typów akumulatorów. ●