

4. OGNIWA GALWANICZNE ¹

4.1. WIADOMOŚCI OGÓLNE O OGNIWACH GALWANICZNYCH

Ogniwa galwaniczne są niskonapięciowymi źródłami energii elektrycznej, w których zachodzi bezpośrednia przemiana energii chemicznej (energii wiązań chemicznych) na energię (pracę) elektryczną. Przemiana ta odbywa się w procesach utleniania-redukcji (większość ogniw konwencjonalnych i ogniwa paliwowe) albo wyrównywania się stężeń elektrolitów (ogniwa stężeniowe). Ogniwa galwaniczne, w których możliwy jest tylko jeden kierunek przemiany, tzn. procesy prądotwórcze mają charakter nieodwracalny, nazywają się ogniwami pierwotnymi (nieodwracalnymi). Ogniwa galwaniczne, w których możliwy jest proces utleniania-redukcji o kierunku odwrotnym do „pierwotnego”, tzn. takie, które po rozładowaniu można ponownie naładować doprowadzając z zewnątrz energię elektryczną, nazywają się ogniwami wtórnymi (ogniwami odwracalnymi, akumulatorami elektrycznymi).

Konwencjonalne ogniwa galwaniczne „wydają” na zewnątrz energię elektryczną kosztem zmagazynowanej „w sobie” energii reagentów. Reagenty zużywają się nie tylko wtedy, gdy ogniwo jest obciążone, ale również w stanie jałowym (wskutek tzw. samorozładowania).

Ogniwa paliwowe pobierają reagenty z zewnątrz. W czasie pracy wymagają ciągłego doprowadzania paliwa i odprowadzania produktów spalania. Dostarczane paliwo ulega utlenieniu (bezpłomiennemu spalaniu). Głównym produktem tej reakcji jest woda.

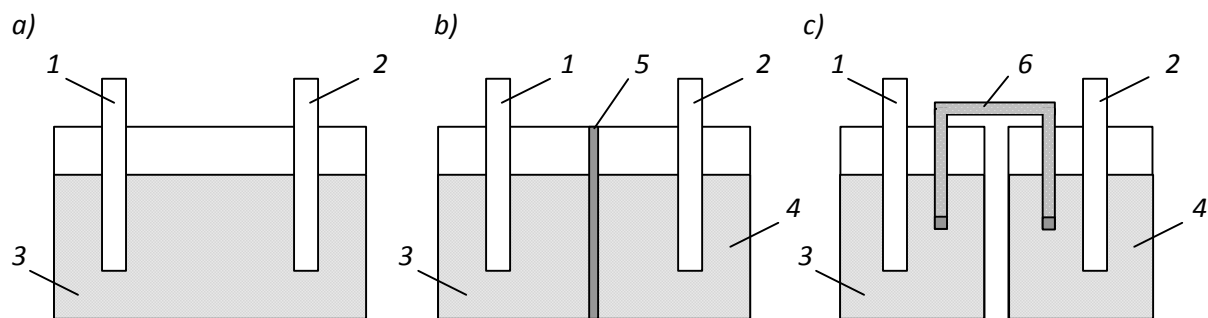
Ogniwo galwaniczne składa się z dwóch elektrod i naczynia (pojemnika) z elektrolitem. Elektrolit to przewodnik II rodzaju (substancja posiadająca zdolność jonowego przewodzenia prądu). Elektroda to płyta lub pręt metalowy, ewentualnie węglowy, a także ciecz lub gaz, pozostające w kontakcie z elektrolitem.

Elektrolitami są wodne roztwory kwasów, zasad i soli, a także stopione sole. Przy udziale różnych dodatków uzyskuje się elektrolity w postaci żelu lub pasty. Rdzeń elektrody (metalowy lub węglowy) może mieć rozdrobnioną strukturę, może być pokryty warstwą tlenku metalu, soli, substancji pełniącej rolę depolaryzatora lub katalizatora, może być też omywany strumieniem gazu (np. elektroda wodorowa - z platyną omywaną wodorem).

Między elektrodami ogniwa galwanicznego występuje napięcie elektryczne o określonej biegunowości. Dodatnia wartość napięcia między elektrodami) ogniwa w warunkach bezprądowych, tj. różnica potencjałów dodatniego i ujemnego bieguna źródła (elektrody dodatniej i ujemnej) w tzw. układzie otwartym, nazywa się siłą elektromotoryczną ogniwa.

Ogniwa konwencjonalne mogą mieć różne elektrody stykające się z tym samym elektrolitem - rys. 4.1a, albo z takie same lub różne elektrody, stykające się z różnymi elektrolitami, przy czym w celu zapobieżenia mieszanii się ze sobą różnych elektrolitów musi znajdować się między nimi membrana jonowymienna (porowata przegroda) - rys. 4.1b, ewentualnie tzw. klucz elektrolityczny (rurka wypełniona elektrolitem o dużym stężeniu, zakończona na obu końcach porowatymi przegrodami) - rys. 4.1c.

¹ Literatura do tego rozdziału: [11, 20, 26, 27, 28]

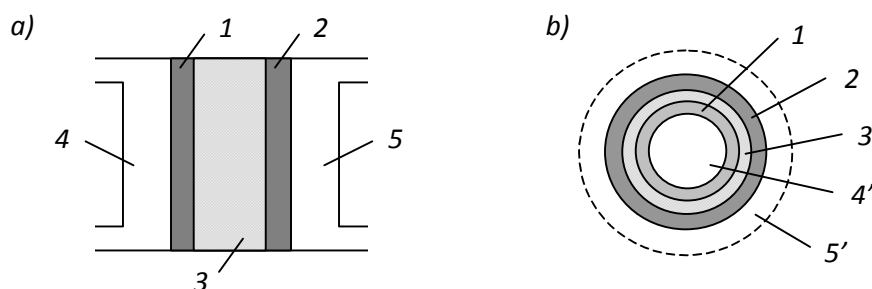


Rys. 4.1. Struktura konwencjonalnych ogniw galwanicznych: a) ogniwo z jednym elektrolitem, b, c) ogniwa z dwoma elektrolitami; 1 – elektroda I, 2 – elektroda II, 3 – elektrolit I, 4 – elektrolit II, 5 – membrana jonowymienna, 6 – klucz elektrolityczny

Elektroda razem z otaczającym ją elektrolitem, to tzw. półogniwo. Ogniwo galwaniczne składa się zatem z dwóch różnych półogniw. Półogniwa dobiera się i łączy w ogniwa w taki sposób, aby siła elektromotoryczna ogniwa była możliwie duża.

Siła elektromotoryczna ogniwa jest równa sumie skoków potencjału występujących na styku ośrodków przewodzących w układzie elektroda-elektrolit(y)-elektroda. Skok potencjału (skok napięcia) na styku ośrodków przewodzących powstaje wskutek samorzutnego przemieszczenia się w strefie granicznej istniejących po obu stronach swobodnych ładunków elektrycznych (elektronów, jonów). W wyniku tych przemieszczeń tworzy się cienka dwuścienna warstwa elektryczna o przewodze ładunków dodatnich przy jednej „ścianie”, i ujemnych. - przy drugiej. Biegunowość i wartość bezwzględna skoku potencjału powstałego na granicy ośrodków zależą od elektrochemicznych własności stykających się ze sobą ośrodków oraz warunków panujących na styku. Skok potencjału na styku elektroda-elektrolit jest charakterystyczny dla danej elektrody i danego elektrolitu; podobnie - skok potencjału na przegrodzie między różnymi elektrolitami zależy od tych elektrolitów.

Zastosowanie porowatej przegrody w ogniwie z różnymi elektrolitami (rys. 4.1b) nie chroni przed powstaniem dyfuzyjnego skoku potencjału. Skuteczne zabezpieczenie przed nim stanowi klucz elektrolityczny (rys. 4.1c) - poprzez to, że różne elektrolity są oddzielone od siebie porowatymi przegrodami (umiejscowionymi na końcach rurki) i warstwą innego, wypełniającego rurkę, silnie stężonego elektrolitu, który nie reaguje z elektrolitami półogniw. Dyfuzyjne skoki potencjału, jakie mogą wystąpić na końcach klucza elektrolitycznego, kompensują się, a tym samym nie wpływają na wartość siły elektromotorycznej ogniwa.

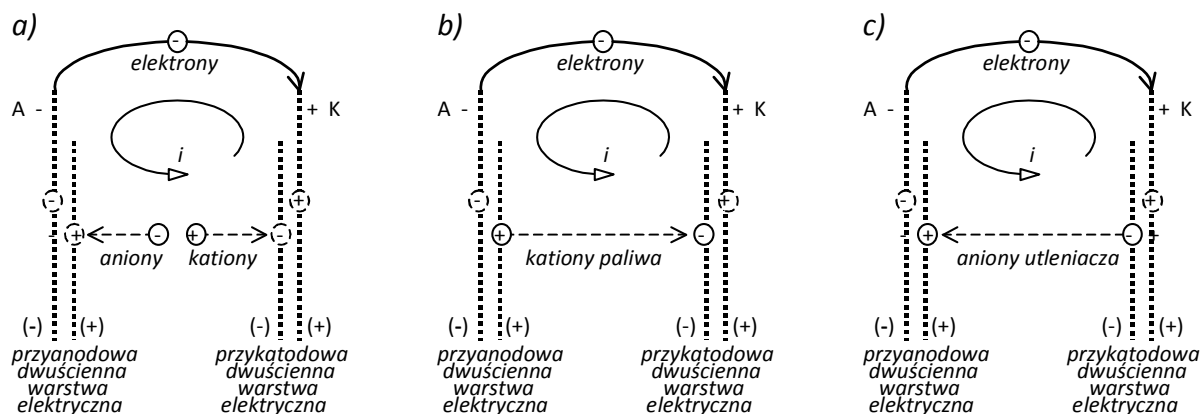


Rys. 4.2. Struktura ogniwa paliwowego: a) budowa płytowa. b) budowa cylindryczna; 1 – anoda (elektroda ujemna), 2 – katoda (elektroda dodatnia), 3 – elektrolit, 4 – komora paliwowa, 4' – rura paliwowa, 5, 5' – komora utleniacza

Ogniwo paliwowe składa się z elektrod, elektrolitu, komory (rury) paliwowej i komory utleniacza (rys. 4.2). Elektrody są wykonane z materiałów obojętnych chemicznie względem paliwa, utleniacza i elektrolitu; dodatkowy składnik materiału elektrod stanowi katalizator. Elektrolit ma postać ciekłą (roztwory, stopione sole) albo stałą (polimery, tlenki metali).

4.2. PROCESY ELEKTROCHEMICZNE W OGIWACH GALWANICZNYCH

Odbiornik dołączony do ogniwa stanowi zewnętrzną część obwodu elektrycznego, przez którą odbywa się przepływ elektronów z elektrody ujemnej do elektrody dodatniej. Jony przemieszczające się w sposób uporządkowany w elektrolicie tworzą przepływ prądu w pozostałej części obwodu. „Ubytki” ładunku na jednej i drugiej elektrodzie, powstające w wyniku przemieszczania się elektronów między nimi (rys. 4.3a, b, c), są równoważone ładunkami elektronów oddawanych przez aniony (jony ujemne) lub pobieranych przez kationy (jony dodatnie) na powierzchni elektrod.



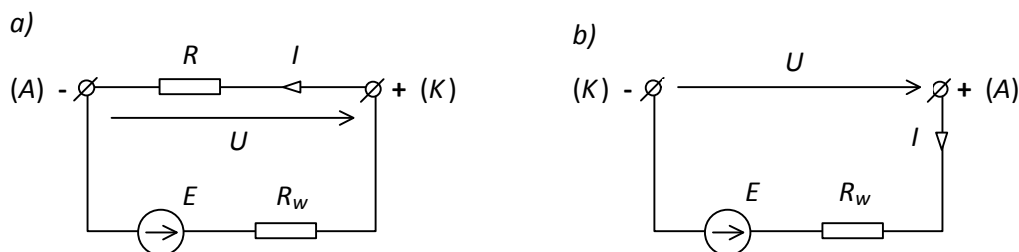
Rys. 4.3. Przepływ ładunków (elektronów i jonów) w ogniwach galwanicznych:
a) konwencjonalnych; b, c) paliwowych

W konwencjonalnych ogniwach galwanicznych: aniony docierają z elektrolitu do anody, a kationy - do katody (rys. 4.3a), chociaż często procesy są bardziej złożone. Produkty reakcji elektrodowych i przyelektrodowych - zależnie od stanu skupienia i innych właściwości - ulatniają się, przechodzą do elektrolitu (powodując zmianę jego stężenia) lub osadzają się na powierzchni elektrod. Z rodzajem składników i dynamiką tych procesów oraz zmianą stężenia jonów w przestrzeni przyelektrodowej związana jest polaryzacja elektrod. Napięcie, które pojawia się dodatkowo przy powierzchni elektrody wskutek polaryzacji, powoduje zmniejszenie napięcia ogniwa. W celu zapobiegania polaryzacji elektrod umieszcza się przy nich lub dodaje do elektrolitu specjalne substancje elektroaktywne (depolaryzatory).

W ogniwach paliwowych: jony określonego znaku, wytworzone przy jednej elektrodzie, dopływają poprzez elektrolit do drugiej elektrody, gdzie uczestnicząc w procesie spalania łączą się z wytworzonymi tam jonami przeciwnego znaku. Jony biorące udział w reakcji spalania są wytwarzane na elektrodach przy udziale katalizatorów. Nośnikami ładunku przemieszczającego się w elektrolicie są - zależnie od rodzaju ogniwa paliwowego - kationy paliwa albo aniony utleniająca (rys. 4.3b, c).

Schemat obwodu ogniwa galwanicznego z obciążeniem pokazano na rys. 4.4a. Siła elektromotoryczna E jest równa sumie skoków potencjału w przyelektrodowych warstwach elektrycznych; rezystancja wewnętrzna R_w jest parametrem związanym ze stratami energii występującymi przy przemieszczaniu się jonów (przepływie prądu) w elektrolicie. Zwrot prądu elektrycznego w ogniwie galwanicznym przy pracy w charakterze źródła energii elektrycznej jest wynikiem samorzutnego przebiegu reakcji utleniania-redukcji na elektrodach przy przepływie prądu. Na elektrodzie ujemnej zachodzi reakcja utleniania, a na elektrodzie

dotatniej - reakcja redukcji. Elektroda ujemna jest anodą, a elektroda dodatnia - katodą. Napięcie U na rezystancji odbiornika R jest niższe od siły elektromotorycznej E .



Rys. 4.4. Obwód z ogniwem galwanicznym: a) obciążonym rezystancją (ogniwo dowolne), b) ładowanym z zewnętrznego źródła (ogniwo odwracalne); E – sem ogniwa, U – napięcie źródła zewnętrznego, I – prąd obciążenia lub ładowania, R_w – rezystancja wewnętrzna ogniwa, R – rezystancja obciążenia

Ogniwo odwracalne (ogniwo wtórne, akumulator), które jest częściowo rozładowane, można z powrotem naładować, zasilając z zewnętrznego źródła o napięciu U wyższym od siły elektromotorycznej E (rozładowanego ogniwa) i przeciwnie do niej skierowanym (rys. 4.4b). Przy pracy ogniwa w charakterze odbiornika (przy ładowaniu), w porównaniu do pracy ogniwa w charakterze źródła (przy rozładowaniu), procesy przyelektrodowe ulegają odwróceniu: na elektrodzie dodatniej zachodzi reakcja utleniania miedzi, a na elektrodzie ujemnej - reakcja redukcji cynku. Wynika z tego, że przy ładowaniu ogniwa (praca odbiornikowa) elektroda ujemna jest katodą, a elektroda dodatnia - anodą.

Na anodzie ogniwa galwanicznego zachodzi zawsze reakcja utleniania, a na katodzie - reakcja redukcji. A zatem, przy przejściu ogniwa z pracy źródłowej na pracę odbiornikową - anoda i katoda zamieniają się miejscami. Stałą regułą, niezależnie od charakteru pracy ogniwa, jest natomiast, że prąd I „wypływa” z katody do zewnętrznej części obwodu i „dopływa” do anody z zewnętrznej części obwodu (rys. 4.4a, b).

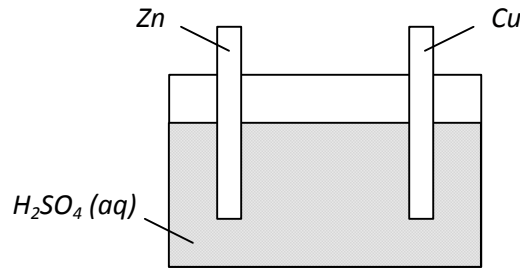
Zapis schematyczny (zapis budowy, schemat budowy, schemat elektrochemiczny, schematyczny zapis struktury) ogniwa galwanicznego składa się z symboli związków chemicznych, kolejno: elektrody ujemnej, elektrolitu i elektrody dodatniej (dodatkowo, w nawiasach, można podać stan skupienia: s – stały, g – gazowy, aq – roztwór wodny), przedzielonych pionowymi kreskami oznaczającymi granice ośrodków: elektroda-elektrolit - jako |, porowata przegroda między elektrolitami - jako |, klucz elektrolityczny - jako ||.

4.3. PIERWSZE OGNIWA GALWANICZNE

Termin „ogniwo” sugeruje pracę elementu w większej całości (ogniwo to wg słownika PWN «jedno z kółek tworzących łańcuch»). Tak też jest w wypadku ogniw galwanicznych, które ze względu na niskie napięcie, pracują z reguły w połączeniu szeregowym, tworząc baterię ogniw galwanicznych, krócej: baterię galwaniczną; baterię.

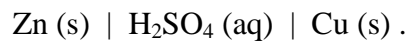
Pierwowzorem baterii galwanicznej jest „stos galwaniczny”, zaprezentowany w 1800 roku przez Alessandro Voltę. Ogniwa w „stosie galwanicznym” składały się z krążków: cynkowego, miedzianego oraz tekturowego lub skórzanego, nasączonego słabym roztworem soli, np. kamiennej NaCl (aq), lub kwasu, np. octowego (octem) CH_3COOH (aq). Ogniwo o podobnym składzie: elektrodach wykonanych z cynku i miedzi, oraz elektrolicie będącym

wodnym roztworem kwasu siarkowego $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, znane jest pod nazwą ogniwa Volty (rys. 4.5).



Rys. 4.5. Ogniwo Volty

Zapis schematyczny ogniwa Volty ma postać następującą:



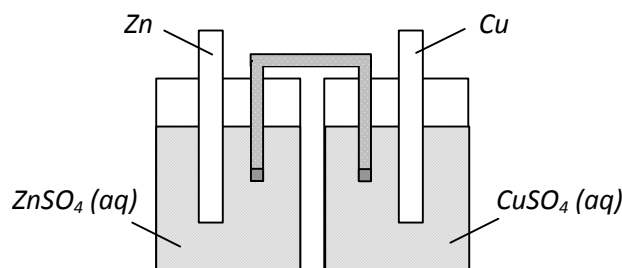
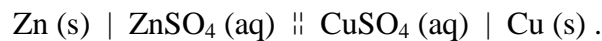
W czasie pracy ogniwa Volty z dołączonym odbiornikiem (rys. 4.4):

- kwas siarkowy dysocjuje w elektrolicie $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (na kationy hydroniowe H_3O^+ i aniony siarczanowe SO_4^{2-}),
- na anodzie zachodzi utlenianie cynku $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, elektrony przepływają przewodami do katody, a kationy Zn^{2+} przechodzą do elektrolitu $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ i tworzą z anionami SO_4^{2-} cząsteczki siarczanu cynku ZnSO_4 ; w efekcie elektroda cynkowa rozpuszcza się w elektrolicie, miejsce cząsteczek kwasu H_2SO_4 w elektrolicie zajmują cząsteczki siarczanu cynku ZnSO_4 (zmienia się skład elektrolitu),
- na katodzie, do której dopływają elektrony z anody oraz przy której w elektrolicie $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ znajdują się kationy hydroniowe H_3O^+ i aniony SO_4^{2-} , zachodzi redukcja jonów hydroniowych do gazowego wodoru $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; w efekcie „nadwyżkowe” aniony SO_4^{2-} podążają w kierunku anody, a wodór ulatnia się.

.Ogniwo Volty może pracować jako źródło do czasu, aż nastąpi całkowite rozpuszczenie elektrody cynkowej lub dysocjacja wszystkich cząsteczek kwasu siarkowego w elektrolicie.

Ogniwo Volty jest ogniwem pierwotnym. Po rozładowaniu, nie może być z powrotem naładowane.

W 1836 roku John Frederic Daniell skonstruował ogniwo z kluczem elektrolitycznym (rys. 4.6). Zapis schematyczny ogniwa Daniella ma postać następującą:



Rys. 4.6. Ogniwo Daniella

W czasie pracy ogniwa Daniella z dołączonym odbiornikiem (rys. 4.4):

- na anodzie zachodzi utlenianie cynku $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, elektrony przepływają przewodami do katody, a kationy Zn^{2+} przechodzą do elektrolitu $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ i tworzą z anionami SO_4^{2-}

cząsteczki siarczanu cynku $ZnSO_4$; w efekcie elektroda cynkowa rozpuszcza się w elektrolicie, stężenie elektrolitu $ZnSO_4$ (aq) wzrasta,

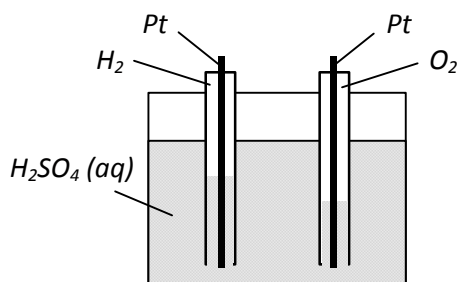
- na katodzie, do której dopływają elektrony z anody oraz przy której w elektrolicie $CuSO_4$ (aq) znajdują się kationy Cu^{2+} i aniony SO_4^{2-} , zachodzi redukcja miedzi $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$; w efekcie „nadwyżkowe” aniony SO_4^{2-} podążają w kierunku elektrody ujemnej, na elektrodzie osadza się miedź, stężenie elektrolitu $CuSO_4$ (aq) maleje.

.Ogniwo Daniella może pracować jako źródło do czasu, aż nastąpi całkowite rozpuszczenie elektrody cynkowej lub redukcja wszystkich kationów miedzi Cu^{2+} w elektrolicie $CuSO_4$ (aq).

Proces utleniania-redukcji w ogniwie Daniella może być odwrócony. Po częściowym rozładowaniu, można je z powrotem naładować zasilając z zewnętrznego źródła (rys. 4.4b). Ogniwo Daniella jest pierwszym ogniwem odwracalnym.

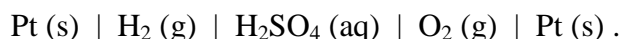
Pierwsze ogniwa paliwowe (dokładniej: baterię złożoną z 4 ogniw) zbudował w 1839 roku William Robert Grove, wykorzystując zasadę działania ogniw wodorowych, odkrytą rok wcześniej przez Christiana Friedricha Schönbeina.

Ogniwo Grove’a, to ogniwo wodorowo-tlenowe, w którym dwie rurki szklane zasklepione na jednym końcu i wypełnione wodorem oraz tlenem, z wtopionymi „elektrodami platynowymi”, są wpuszczone wolnym końcem do naczynia z wodnym roztworem kwasu siarkowego (rys. 4.7).



Rys. 4.7. Pierwsze ogniwo paliwowe

Zapis schematyczny ogniwa Grove’a ma postać następującą:



W czasie pracy ogniwa Grove’a z dołączonym odbiornikiem (rys. 4.4):

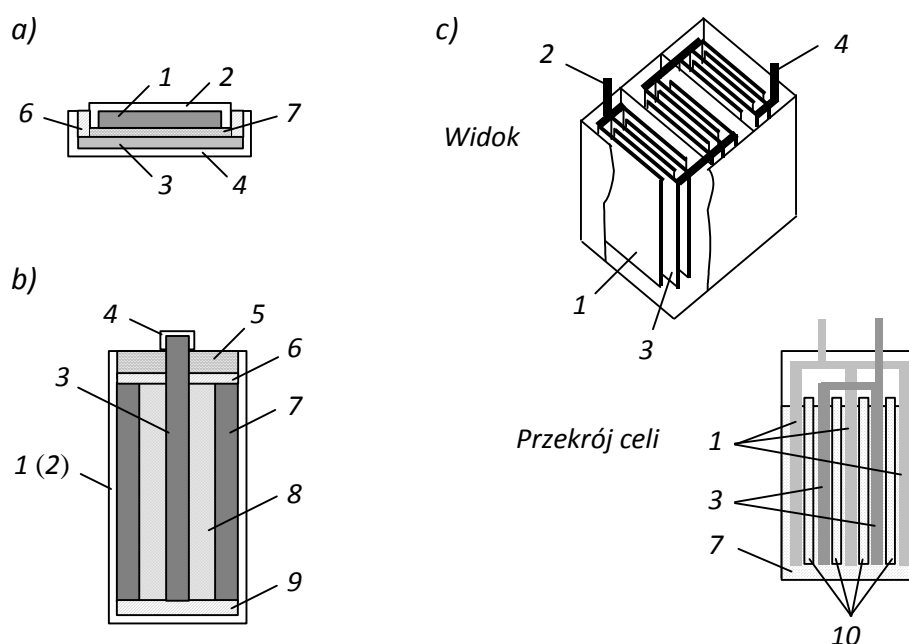
- kwas siarkowy dysocjuje w elektrolicie $H_2SO_4 + 2 H_2O \rightarrow 2 H_3O^+ + SO_4^{2-}$ (na kationy hydroniowe H_3O^+ i aniony siarczanowe SO_4^{2-}),
- na anodzie utlenia się wodór $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$, uwolnione elektrony przepływają przewodami do katody, jony wodoru reagują z wodą; powstają kationy hydroniowe $2 H^+ + H_2O \rightarrow 2 H_3O^+$; które poprzez elektrolit kierują się do katody,
- na katodzie ulega redukcji tlen (pobierając elektrony dopływające z anody) $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$, powstałe aniony tlenu reagują z kationami hydroniowymi (przybyłymi poprzez elektrolit z anody) $O^{2-} + 2 H_3O^+ \rightarrow 3 H_2O$; wydziela się woda (w ilości 3 razy większej, w porównaniu z ilością wody pobranej w reakcji z jonami wodoru na anodzie).

Anoda jest elektrodą wodorową, a katoda - elektrodą tlenową. Pręty platynowe nie są elektrodami; pełnią rolę: 1) połączenia ogniwa z odbiornikiem, 2) katalizatora procesów absorpcji i jonizacji cząsteczek wodoru i wody na anodzie, oraz tlenu na katodzie.

Produktem reakcji utleniania-redukcji jest energia elektryczna i woda. Jony powstające na skutek dysocjacji w elektrolicie nie biorą udziału w procesie prądotwórczym. Elektrolit służy za drogę dla jonów przemieszczających się między elektrodami.

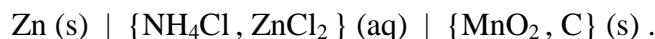
4.4. WSPÓŁCZESNE OGNIWA GALWANICZNE

Powszechność zastosowań i możliwości technologiczne, w połączeniu z prawami rynku, prowadzą do unifikacji produkcji przemysłowej. Tendencje te są widoczne w konstrukcji ogniw galwanicznych. Konwencjonalne ogniwa galwaniczne (pierwotne i wtórne) używane w małych urządzeniach i przyrządach elektronicznych mają kształt cylindryczny - pastylki (rys. 4.8a) lub kubka (rys. 4.8b). Konwencjonalne „akumulatorki” oraz baterie paliwowe małej mocy, używane w telefonach komórkowych i aparatach fotograficznych, mają kształt szuflady. Akumulatory samochodowe (rys. 4.8c) i stacyjne mają kształt „regularnego” prostopadłościanu, podzielonego ściankami na komory (cele) zajmowane przez pojedyncze ogniwa. Ogniwo paliwowe jako „bateria ogniw paliwowych” (termin drugi nie jest używany) składa się z cel, tj. pojedynczych ogniw (rys. 4.2), połączonych w moduł zwany stosem.



Rys. 4.8. Przykładowe konstrukcje konwencjonalnych ogniw galwanicznych: a) pastylkowa, b) kubkowa (ogniwo Leclanche'go), c) prostopadłościenne (akumulator ołowiowy); 1 – elektroda ujemna, 2 – biegun ujemny, 3 – elektroda dodatnia, 4 – biegun dodatni, 5 – zalewa asfaltowa, 6 – pierścień izolacyjny, 7 – elektrolit, 8 – depolaryzator, 9 – krążek izolacyjny, 10 – separator (zabezpieczenie przed zwarcie elektrod - przepuszczalna przekładka izolacyjna)

Zapis schematyczny tzw. suchego ogniwa Leclanche'go (rys. 4.8b) ma postać:



Elektrodą ujemną (anodą) jest cynk; elektrodę dodatnią (katodę) stanowi pręt grafitowy otoczony warstwą depolaryzatora, którym jest brausztyn (dwutlenku manganu MnO_2); elektrolit - to żel skrobi zawierający wodny roztwór salmiaku (chlorku amonowego NH_4Cl) z dodatkiem chlorku cynku ZnCl_2 . Na anodzie utlenia się cynk, na katodzie mangan zmienia wartościowość, w elektrolicie powstają sole: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, $2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$ i $\text{H}_2 + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ albo $\text{H}_2 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{OH}^-$; $\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ albo $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$. Przebieg tych procesów oraz reakcji wtórnych nie jest do końca wyjaśniony.

Własności fizyko-techniczne konwencjonalnego ogniwa galwanicznego charakteryzuje się podając: napięcie znamionowe, pojemność znamionową, gęstość energii, gęstość mocy, sprawność elektryczną i energetyczną (akumulator), współczynnik samorozładowania oraz okres samorozładowania (ogniwo pierwotne) lub liczbę ładowań (akumulator).

Wartość napięcia na zaciskach ogniwa nie jest stała; zmienia się wraz ze zmianami siły elektromotorycznej i prądu rozładowania bądź ładowania. Napięcie znamionowe ogniwa jest co do zasady mniejsze od siły elektromotorycznej oraz bliskie średniemu napięciu na zaciskach w stanie jałowym i na początku długotrwałego rozładowania.

Przez pojemność ogniwa Q - wyrażoną w Ah lub mAh, rozumie się jego zdolność do zmagazynowania, a następnie oddania podczas rozładowania (w określonych warunkach obciążeniowych i środowiskowych) - ładunku elektrycznego o tejże wartości Q .

Pojemność znamionowa (początkowa), gwarantowana przez producenta, oznacza ładunek pobrany podczas rozładowania ogniwa nowego (świeżo naładowanego), w nominalnych warunkach obciążeniowych i środowiskowych. Chwilę końcową rozładowania ogniwa określa w praktyce napięcie końcowe rozładowania. Fizycznie odpowiada mu dopuszczalne „wyczerpanie” reagentów (zużycie elektrod).

Gęstość energii, inaczej: energia właściwa - wyrażona w: Wh/kg, jest miarą zdolności ogniwa do magazynowania energii, dotyczącą jednostki masy. Gęstość mocy, inaczej: moc właściwa - wyrażona w W/kg, jest miarą zdolności ogniwa do „wydania” mocy (rozładowanie) lub „przyjęcia” mocy (ładowanie), dotyczącą jednostki masy. Duża gęstość mocy ogniwa umożliwia stosowanie relatywnie dużych prądów ładowania i rozładowania.

Konwencjonalne ogniwo galwaniczne ulega samorozładowaniu i wskutek tego, podczas przechowywania nieużywanego ogniwa, maleje pojemność pozostała do zużycia. Od czasu samorozładowania ogniwa pierwotnego zależy bezpośrednio jego trwałość, wyrażona jako „okres przechowywania”, wg którego producent określa dla każdego wyrobu „datę przydatności do użycia”. Okres przechowywania odpowiada przyjętemu umownie samorozładowaniu w 20%, tzn. data przydatności do użycia określa chwilę, w której pozostaje do wykorzystania 80% pojemności znamionowej ogniwa pierwotnego.

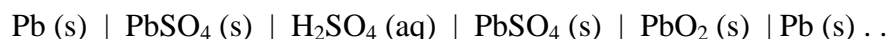
W tabelicy podano orientacyjne wartości parametrów wybranych typów ogniw pierwotnych.

Własności konwencjonalnych ogniw pierwotnych

Typ ogniwa	Napięcie znamionowe V	Zakres temperatury °C	Gęstość energii Wh/kg	Gęstość mocy *	Współcz. samorozładowania % / rok **	Trwałość (okres samorozładowania) a (lat)	Cena *
cynkowo-węglowe	1,5	-5...+50	70	L	20÷30	1,0÷1,5	L
alkaliczne	1,5	-40...+60	80	L/H	3÷4	5÷7	L/H
rtęciowe (indowo-rtęciowe)	1,4	-20...+70	110	L/H	10÷15	1÷2	H
srebrowo-cynkowe	1,6	-30...+70	130	L/H	4÷6	4÷5	L/H
litowe (litowo-manganowe)	3,0	-40...+65	240	H	1,5÷2,5	10÷15	H

* L (low) – niska, H (high) – wysoka; L/H – średnia; ** na ogół większa wartość w pierwszym roku

Zapis schematyczny ogniwa akumulatora ołowiowego (rys. 4.8c) ma postać następującą:



Elektrody ogniwa akumulatora ołowiowego są płytami ołowowymi połączonymi ze sobą tzw. mostkiem biegunowym. Płyty stanowią konstrukcje nośne, np. kratki, na których są osadzone masy czynne i zalega warstwa siarczanu ołowiowego. Płyty elektrody ujemnej są wypełnione ołowiem gąbczastym, zaś elektrody dodatniej - dwutlenkiem ołowiu w postaci pasty. Elektrolitem jest wodny roztwór kwasu siarkowego. Reakcje zachodzące na elektrodach są odwracalne (kierunek \rightarrow dla rozładowania; \leftarrow dla ładowania): na elektrodzie ujemnej $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PbSO}_4$, na dodatniej $\text{PbO}_2 + 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, czyli w czasie rozładowania maleje stężenie elektrolitu, na elektrodach ubywa masy czynnej a osadza się siarczan ołowiowy, natomiast w czasie ładowania rośnie stężenie elektrolitu, na elektrodach ubywa siarczanu ołowiowego a przybywa masy czynnej.

Samorozładowania przebiega w akumulatorach zwykle dużo szybciej niż w ogniwach pierwotnych. Trwałości akumulatora nie wiąże się więc ze zużyciem elektrod w czasie jednego ładowania-rozładowania, tylko ze zużyciem ich w wyniku wielu takich operacji (samorozładowanie wpływa oczywiście też na to w pewnym stopniu). Miarą trwałości akumulatora, nazywaną też żywotnością, jest gwarantowana przez producenta liczba cykli ładowanie-rozładowanie (krócej: liczba cykli ładowania; liczba ładowań), po których pojemność akumulatora może spaść nie więcej niż do 60% wartości początkowej. Producenci małych akumulatorów („akumulatorków”) nowej generacji podają liczbę ładowań, po których pojemność spada nie więcej niż do 90% albo 80% (czyli o 10% albo 20%) wartości początkowej, co wprowadza pewien zamęt przy ocenie żywotności tej grupy wyrobów.

Czas życia akumulatora zależy od szybkości utraty pojemności, co wiąże się z temperaturą (tak pracy, jak i przechowywania) oraz intensywnością eksploatacji. Akumulatory niklowo-wodorkowe przechowywane w temperaturze 15°C tracą rocznie 2% pojemności początkowej.

Sprawność elektryczna akumulatora to stosunek ładunku oddanego w czasie rozładowania do dostarczonego w czasie ładowania. Sprawność energetyczna akumulatora to stosunek energii oddanej w czasie rozładowania do pobranej w czasie ładowania.

W tabelicy podano orientacyjne wartości parametrów wybranych typów akumulatorów

Własności akumulatorów elektrycznych

Typ ogniwa	Napięcie znamionowe V	Zakres temperatury °C	Gęstość energii Wh/kg	Sprawność energ. %	Gęstość mocy *	Współcz. samorozładowania % / m-c	Trwałość (liczba ładowań) -	Cena *
ołowiowe (kwasowe)	2,0	-30...+40	30÷50	70÷80	H	30÷60	500	L
niklowo-kadmowe	1,2	-20...+40	40÷80	50	L/H	25÷35	1000	L
niklowo-wodorkowe	1,2	-20...+40	60÷120	x	H	45÷50 (10)**	500÷1000 (2500)	L/H
litowo-jonowe	3,6	-20...+60	110÷160	x	H	x	(500)***	H
litowo-polimerowe	3,7	-20...+60	150÷220	x	H	x	(4000)***	H

* L (low) – niska, H (high) – wysoka; L/H – średnia; x - brak danych; (...) – parametry „akumulatorków” nowej generacji; ** samorozładowanie prawie zanika po 2 m-cach; *** do „utraty” 20% pojemności

Procesy utleniania-redukcji zachodzące w ogniwach paliwowych są w teorii odwracalne, dotąd jednak idea odwracalnego ogniwa paliwowego nie doczekała się praktycznej realizacji.

Teoretycznie można zaprojektować ogniwo na każdy rodzaj paliwa, w praktyce stosowane są jednak głównie ogniwa zasilane czystym wodorem, albo innym paliwem podlegającym zewnętrznemu lub wewnętrznemu reformingowi, którego produktem jest wodór bezpośrednio uczestniczący w reakcji elektrodowej.

Od temperatury pracy zależy rodzaj elektrolitu: w temperaturze niskiej ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) stosuje się roztwory alkaliczne i membrany polimerowe; w temperaturze średniej ($100\div 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) - roztwory kwaśne i stopione sole; w temperaturze wysokiej ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) - stopione sole i tlenki metali.

Wysoka temperatura jest czynnikiem przyspieszającym procesy utleniania paliwa, ale też - korozję elektrod. Trwałość ogniw wysokotemperaturowych zależy w dużym stopniu od wytrzymałości termicznej elektrod i materiałów pełniących rolę katalizatora.

Największymi zaletami ogniw paliwowych jest duża efektywność (wysoka sprawność wytwarzania energii elektrycznej) i nieuciążliwość dla środowiska. Ogniwa wodorowo-tlenowe nie zanieczyszczają powietrza i nie wytwarzają odpadów niebezpiecznych dla zdrowia (ołowiu, kadmu, rtęci).

W tabelicy podano ważniejsze informacje dotyczące różnych typów ogniw paliwowych.

Charakterystyczne cechy i własności ogniw paliwowych

Rodzaj ogniwa	zasilane metanolem	wodorowe alkaliczne	wodorowe polimerowe	fosforowe	węglanowe	tlenkowe
Symbol (ang.)*	DMFC	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Paliwo**	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	H_2	H_2	H_2	$\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}$	$\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}$
Utleniacz**	O_2	O_2	O_2	O_2	$\text{O}_2 + \text{CO}_2$	O_2
Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	$20\div 120$	$40\div 100$	$50\div 130$	$130\div 220$	$600\div 700$	$400\div 1100$
Elektrolit**	polimer	$\text{KOH}(\text{aq})$	polimer	H_3PO_4	węglany	tlenki metali
Elektrody	grafit	grafit, metal	grafit, metal	grafit, metal	metal, tlenki	metal, tlenki
Katalizator	platyna, ruten	platyna	platyna	platyna	nikiel	perowskit***
Nośnik ładunku	H^+	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Zakres mocy, kW	$0,0001\div 1$	$0,1\div 100$	$0,1\div 300$	$10\div 1000$	$100\div 2000$	$1000\div 10000$
Sprawność, %	$20\div 35$	$35\div 60$	$35\div 60$	$40\div 50$	$45\div 60$	$50\div 65$
Zastosowania	urządzenia przenośne (baterie)	militaria, kosmonautyka, transport lotniczy i morski	urządzenia przenośne i UPS, elektrownie małej mocy, transport lądowy, lotniczy i morski	generatory stacjonarne (źródła rozproszone, gospodarka skojarzona)	duże elektrownie i generatory (źródła scentralizowane, gospodarka skojarzona)	duże elektrownie i generatory (źródła scentralizowane, gospodarka skojarzona)

* **DMFC** (*Direct Methanol Fuel Cell*) - ogniwo paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem, **AFC** (*Alkaline Fuel Cell*) - ogniwo paliwowe z elektrolitem zasadowym, **PEMFC** (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) - ogniwo paliwowe z membraną (polimerową) do wymiany protonów, **PAFC** (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) - ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym, **MCFC** (*Molten Carbonate Fuel Cell*) - ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem, **SOFC** (*Solid Oxide Fuel Cell*) - ogniwo paliwowe ze stałym tlenkiem;

** CH_3OH - metanol, CH_4 - metan, CO - tlenek węgla; KOH - wodorotlenek potasu, H_3PO_4 - kwas fosforowy;

*** perowskit - CaTiO_3 (melatynian wapnia)