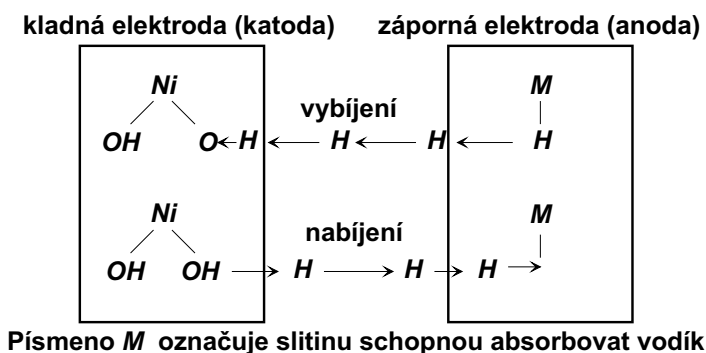


6.3.3. BATERIE NA BÁZI $Ni - MH$ (NIKL-METALHYDRID)

Jsou známy asi deset let. Pracují na podobném principu jako $Ni - Cd$ baterie, ale místo kadmia využívají slitin kovů schopných absorbovat vodík do své krystalové mřížky. Mají vysokou životnost, jsou dlouhodobě skladovatelné, ekologicky nezávadné, ale doposud drahé (cena je zhruba dvojnásobná oproti $Ni - Cd$). Jejich kapacita však je při podobném svorkovém napětí (1.2 V) vyšší (výrobci udávají o 30–100%) a podstatně vyšší je i hustota energie. Nízký vnitřní odpor článku umožňuje odebírat proud odpovídající až trojnásobku jeho kapacity. $Ni - MH$ baterie proto mohou pohánět HD v přenosných počítačích nebo motorčky ve videokamerách a camcordérech. Jsou stabilní v širším teplotním pásmu, jejich samovybíjení však s teplotou narůstá. Příliš vysokým teplotám se však vystavovat nesmějí. Počet cyklů je srovnatelný se systémem $Ni - Cd$ (500–2000). Napěťová charakteristika je ve velkém rozsahu plochá.

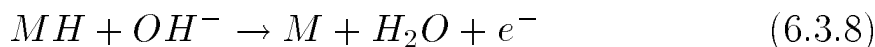
Aktivním materiálem kladné elektrody (katody) je oxihydroxid niklu $NiOOH$, materiálem anody slitina kovů obsahující např. $Pd, V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Sn, Fe$ a případně další kovy, mezi nimi i prvky vzácných zemin. Některé z nich (např. Pd) jsou však velmi drahé. Oblíbenými materiály jsou proto v současné době slitiny $ZrCrNi, Mg_2Ni, LaNi_{5-x}Sn_x$, kde x leží v intervalu $< 0, 1 >$ a některé další (např. Duracell užívá několik slitin typu AB_5 , které jsou dobře odolné vůči korozi). Vzhledem k tomu, že se doposud přesně neznají příčiny, proč slitiny stejných kovů v různých poměrech s různou ochotou přijímají atom vodíku, jejich složení se volí na základě experimentálních výsledků.

Chemické reakce probíhající při vybíjení a nabíjení článku jsou znázorněny na obr. 6.3.7.

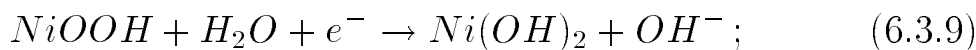


Obr. 6.3.7: Vybíjení a nabíjení $Ni - MH$ článku

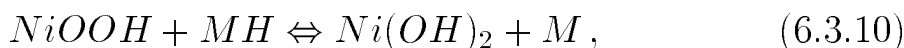
Na anodě tedy při vybíjení probíhá (za účasti disociovaných molekul vody) reakce



a na katodě

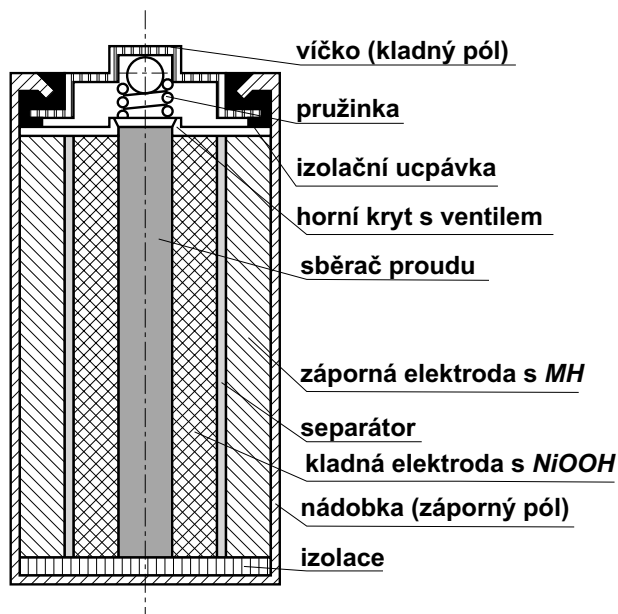


při nabíjení je tomu opačně. Souhrnnou reakci lze tedy zapsat ve tvaru



přičemž horní šipka platí pro vybíjení a naopak.

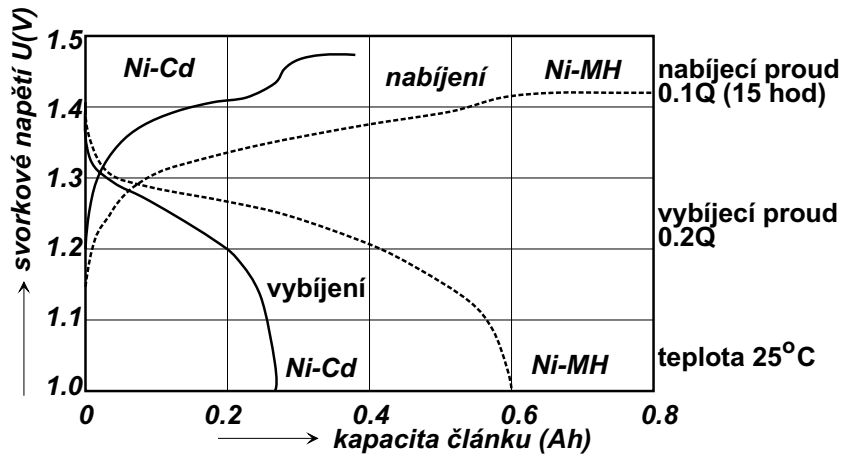
Ni – MH baterie se dodávají ve válcovém nebo prizmatickém provedení (kapacita jednoho článku 0.5–5 Ah) a jejich konstrukce je velmi podobná jako u baterií *Ni – Cd*. Záporná elektroda bývá co do aktivního materiálu předimenzovaná, aby se zabránilo poškození článku hlubokým vybitím nebo přebitím. Separátor je vyroben ze syntetických vláken. Elektrolytem je roztok *KOH*; v článku je ho jen minimální množství, aby se při nabíjení zabránilo vývinu plynného kyslíku na záporné elektrodě. Zjednodušený náčrt uspořádání je na obr. 6.3.8; ve skutečnosti mohou být elektrody se separátorem vinuty do spirály a existuje řada dalších možných konfigurací. Baterie je opatřena bezpečnostním ventilem pro případ nadměrného vyvíjení plynného vodíku.



Obr. 6.3.8: Zjednodušené schéma uspořádání *Ni – MH* článku

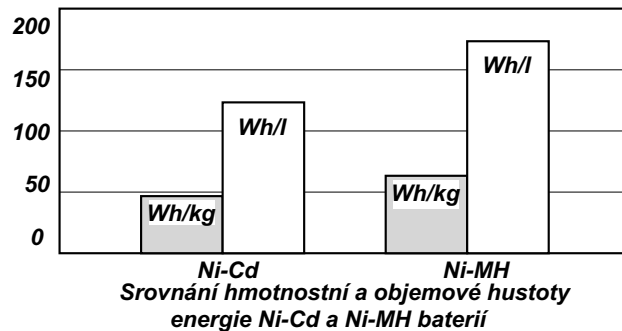
Nyní si uvedme několik základních charakteristik tohoto typu článku a srovnáme je s charakteristikami článku *Ni – Cd*. Na obr. 6.3.9 je provedeno porovnání nabíjecích a vybíjecích křivek obou typů baterií v závislosti na jejich kapacitě tak, jak je udává firma Maxell. V případě

špičkových baterií $Ni - MH$ (typ HR-AAA) a $Ni - Cd$ (typ KR-AAA), které jsou pro různé aplikace zcela kompatibilní, dosahuje první z nich téměř dvojnásobku energetické hustoty a tudíž dvakrát delší životnosti v jednom cyklu.



Obr. 6.3.9: Srovnání nabíjecích a vybíjecích křivek srovnatelných $Ni - MH$ a $Ni - Cd$ baterií

Samotná hustota energie obou typů baterií (podle údajů firmy Duracell) je porovnána na obr. 6.3.10; tento výrobce udává pro $Ni - MH$ články přibližně o padesát procent vyšší hodnotu, než je tomu u baterií $Ni - Cd$. Rozdíly plynoucí z údajů řady výrobců lze vysvětlit používáním různých slitin jakožto aktivního anodového materiálu (napětí článku sice zůstává ve všech případech téměř stejné, ale množství vyměňovaného vodíku se může lišit).

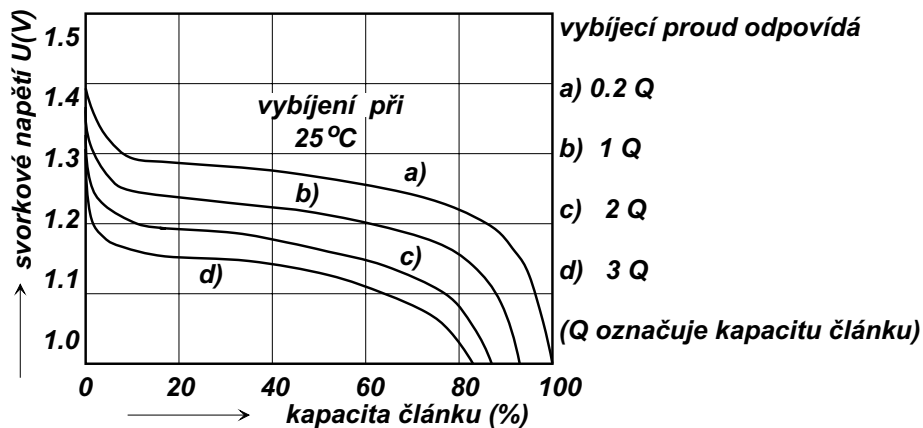


Obr. 6.3.10: Porovnání hustoty energie v $Ni - Cd$ a $Ni - MH$ člancích

Vybíjecí charakteristiky $Ni - MH$ článku jsou pro různé vybíjecí proudy při stejné teplotě vyneseny na obr. 6.3.11.

Pokud se jedná o nabíjení, výrobci doporučují podle okolností několik způsobů. Nejobvyklejší z nich je nabíjení proudem odpovídajícím $0.1 Q$ po dobu 14–16 hodin při $20^{\circ} C$; při tomto proudu je možno po neomezenou dobu přebíjet. Rychlé nabíjení je naopak charakterizováno

proudem 0.3–1.0 Q při 20° C. Je však nutno trvale hlídat teplotu. Nabíječe pro tento účel jsou opatřeny řízením napětí a teplotním senzorem.



Obr. 6.3.11: Vybíjecí charakteristiky $Ni - MH$ článku pro různé proudy

Na závěr bude vhodné zmínit se o tzv. paměťovém efektu. Jedná se o jev, kdy ne zcela vybitou baterii dobijeme a poté opět vybíjíme. Přitom se může stát, že se baterie vybita jen do předchozí úrovně a poté se již chová jako zcela vybitá (přestože není). Tento jev se objevoval jak u $Ni - Cd$, tak i u $Ni - MH$ systémů a vyvolal bouřlivou diskusi mezi výrobcí a uživateli. Ačkoli je prokazatelný a měřitelný, jeho podrobný mechanismus není dodnes zcela uspokojivě vysvětlen. Otázkou rovněž zůstává, zda je zapříčiněn pouze termodynamikou vratných chemických procesů probíhajících v článku, nebo zda se na něm zčásti nepodílí i nekázeň uživatelů, kteří nedodržují pokyny výrobce.

6.3.4. BATERIE NA BÁZI $Li-ION$

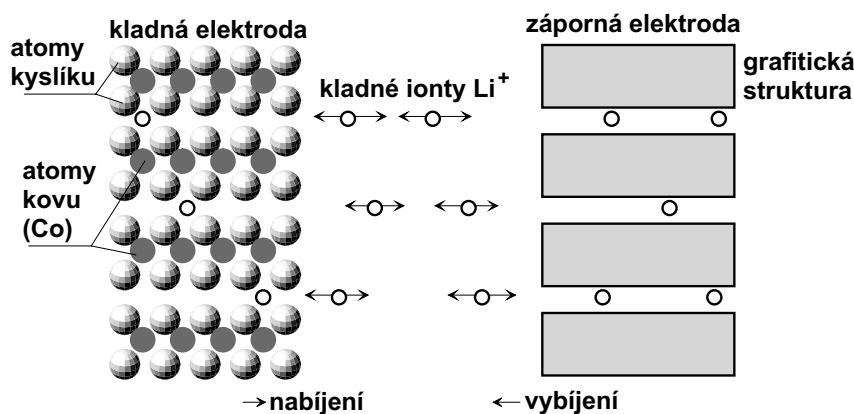
Jsou komerčně dostupné od roku 1993 a v současné době již patří k běžným produktům řady renomovaných firem (Maxell, Duracell, Battery Engineering apod.); některé typy však doposud nejsou k dostání volně, ale pouze jako součást příslušného zařízení. Nabíjený článek obvyklého provedení má napětí naprázdno 3.6–3.7 V (podle aktivního materiálu anody může být i vyšší) a jeho energetická vydatnost je 3–4 násobná oproti podobnému článku $Ni - Cd$; výrobci udávají hodnoty kolem 130 Wh/kg, případně 300 Wh/l. Napětí klesá během vybíjení jen málo a příliš se nemění ani s teplotou, která je optimální v rozmezí -20–50° C. Ztráty samovybíjením jsou podstatně nižší než u systému $Ni - Cd$ nebo $Ni - MH$; výrobci udávají asi 5–10% kapacity za měsíc. Vnitřní odpor článku je nízký a umožňuje tedy odběr značných proudů. Článek má vysokou životnost a po 500 nabíjecích a vybíjecích cyklech klesá jeho kapacita pouze o 10–20%. Paměťový efekt zde neexistuje, článek je možno

dobíjet z jakékoli úrovně vybití. Používá se v řadě aplikací (notebooky, videotechnika, mobilní telefony apod.), je ovšem zatím dosti drahý. Na rozdíl od primárních lithiových článků lze tento článek pokládat za bezpečný, neboť přítomné lithium není volné a je vázáno ve sloučeninách.

Baterie se dodávají ve válcovém nebo prizmatickém provedení a jejich kapacita se pohybuje v rozmezí 0.5–1.5 Ah. Současná technologie však v uplynulém roce umožnila zavést výrobu plochých baterií tvaru kreditní karty o tloušťce 0.5 mm ($U = 3.6$ V, $Q = 40$ mAh, 500–800 cyklů), kterou lze bez poškození ohnout až o 90° .

Aktivním materiálem anody je oxid obsahující tranzitní kov (např. $LiCoO_2$), katoda je uhlíková. Uvedené látky musí být dostatečně porézní. Elektrolytem je organické rozpouštědlo na bázi látek vzniklých polymerizací jednoho či více monomerů o vodivosti pohybující se řádově v mS/cm. Separátor sestává z velmi tenké mikroporézní vrstvy obsahující olefinický polymer, který znemožní průchod iontů, pokud teplota přesáhne povolenou hodnotu.

Chemický proces v článku spočívá pouze v transportu iontů lithia. Během nabíjení putují kladně nabité lithiové ionty podle obr. 6.3.12 k záporné elektrodě, kde se ukládají do volných míst v uhlíkové struktuře. Při vybíjení probíhá s 99% účinností proces opačný.

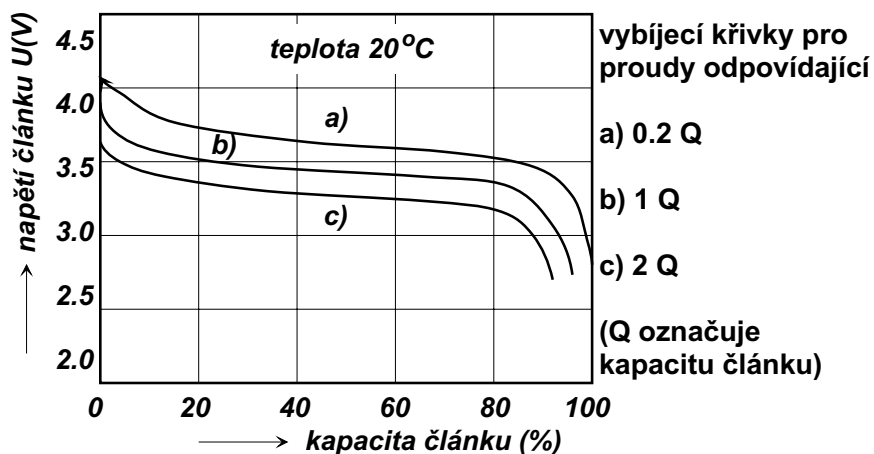


Obr. 6.3.12: Schéma chemických dějů v Li-ion baterii

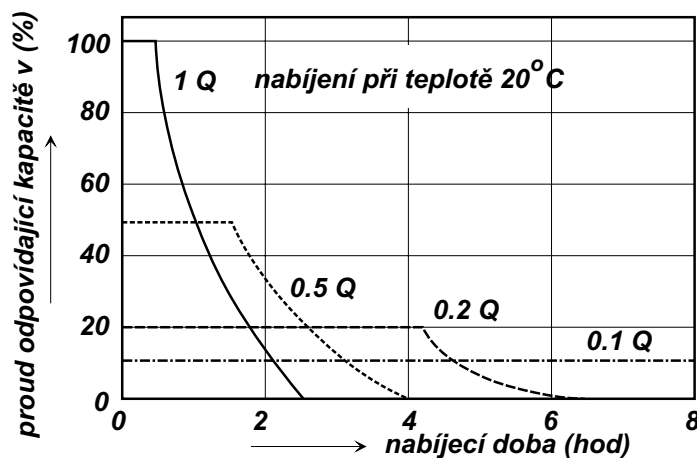
Typické vybíjecí křivky v závislosti na vybíjecím proudu válcových článků firmy Maxell jsou znázorněny na obr. 6.3.13; při vyšších vybíjecích proudech se snižuje svorkové napětí, ale křivka zůstává po 80% doby vybíjení plochá.

Konečně z obr. 6.3.14 plynou možnosti dobíjení. Článek lze nabít trvalým proudem odpovídajícím $0.1 Q$ zhruba za 8 hodin. Lze užít i jiného způsobu (např. proudem odpovídajícím $1 Q$), ale při vyšších počátečních

hodnotách nabíjecího proudu je nutno po stanovené době zajistit jeho plynulý pokles.



Obr. 6.3.13: Vybíjecí křivky Li-ion baterie



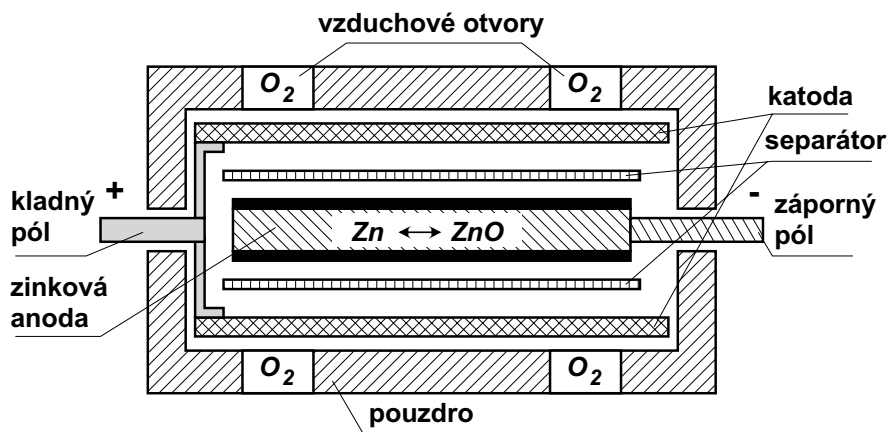
Obr. 6.3.14: Nabíjení Li-ion baterie

6.3.5. ČLÁNEK NA BÁZI Zn-VZDUCH

Princip je znám od počátku devadesátých let a na trh byly uvedeny v druhé polovině roku 1996. Vyznačují se velmi vysokou hustotou energie (teoreticky dosažitelné maximum je dáno molekulární hmotností ZnO a činí 1085 Wh/kg, zatímco praktické hodnoty podmíněné dostupnou technologií se doposud pohybují na úrovni 100–200 Wh/kg), poměrně nízkou cenou a ekologickou nezávadností použitých materiálů. Dodává se zatím v prizmatickém provedení. Jmenovité napětí jednoho článku je 1.1–1.2 V (méně než u ostatních sekundárních článků). Nedostatkem je doposud nižší životnost (do 300 cyklů).

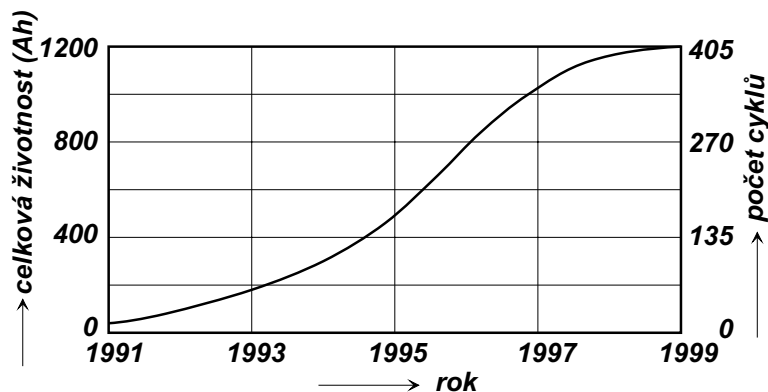
Záporná elektroda (anoda) je vyrobená speciální technologií ze zinkové pasty. Ta během nabíjecích a vybíjecích cyklů nemění tvar, zachovává si původní poréznost a netvoří se na ní dendrity. Kladné elektrody

(katody) jsou dvě a jejich aktivním materiálem jsou oxidy některých kovů (např. směsi La , Ca a CoO_3) v kombinaci s grafitickým uhlíkem. Aktivní materiál katod se však chemického procesu nezúčastňuje; jeho úkolem je extrakce molekul plynného kyslíku ze vzduchu a současně působí jako katalyzátor. Oba typy elektrod se navíc vyznačují velkou životností. Elektrolytem je 15% roztok KOH obsahující určité množství fluoridu draselného KF a rozpuštěný ZnO . Separátor sestává z umělých vláken. Schéma uspořádání článku je na obr. 6.3.15.



Obr. 6.3.15: Schéma uspořádání článku na bázi Zn–vzduch

Během vybíjení se na katodách extrahuje ze vzduchu plynný kyslík, jenž se prostřednictvím elektrolytu převádí k zinkové anodě a slučuje se zde s atomy zinku na ZnO . Při nabíjení se oxid zinečnatý mění opět na pórovitý zinek a uvolněný kyslík uniká (přístup vzduchu zevnějšku je během nabíjení znemožněn). Článek není vzhledem ke své povaze schopen dodávat vysoké proudy, ale může dlouhodobě napájet různé přenosné a drobné spotřebiče od notebooku až po naslouchátka. Vybíjecí charakteristika je plochá a podstatněji klesá až před úplným vybitím baterie.



Obr. 6.3.16: Vývoj kvality baterií Zn–vzduch

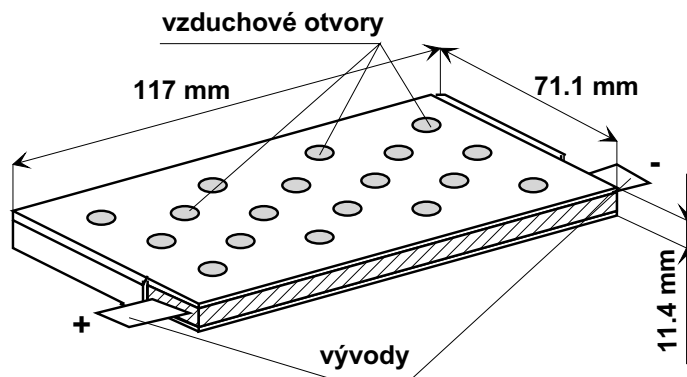
Problémem je doposud ve srovnání s ostatními uvedenými systémy

nízký počet cyklů. U komerčně dostupných typů se jejich počet pohybuje okolo 300, ve výzkumných laboratořích se díky dílčím technologickým úpravám a optimálnímu provozu podařilo toto číslo zvýšit až k hodnotě 500 (ve velkém měřítku se ovšem jedná o horizont dvou až tří let). V roce 1996 byla firmou AER Energy Resources (USA) publikována křivka vyjadřující závislost celkové kapacity těchto baterií na roku výroby (do roku 1995 se jednalo pouze o laboratorní vzorky), která je extrapolována až do roku 1999 (obr. 6.3.16).

Vzhledem k dostupnosti základních materiálů, ekologické nezávadnosti, snadné recyklovatelnosti a k příznivému vývoji cen a provozních parametrů se zdá, že právě tento typ baterie by mohl mít nejslibnější budoucnost v mnoha výkonově méně náročných aplikacích.

Na obr. 6.3.17 je schématicky znázorněna baterie firmy AER (model 12015) o následujících parametrech:

- napětí naprázdno 1.4 V,
- jmenovité provozní napětí 1.2–0.9 V,
- minimální povolené napětí 0.8 V,
- kapacita 15 Ah při teplotě 25⁰ C,
- max. trvalý povolený proud 2.8 A, pulzní 3.6 A,
- ztráty samovybíjením 3% za měsíc,
- hustota energie 145 Wh/kg (200 Wh/l),
- počet plných cyklů 30 (cca 400 Ah),
- spotřeba vzduchu 250 ccm/minutu při max. povoleném proudu.



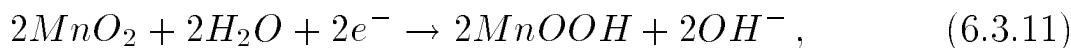
Obr. 6.3.17: Schéma baterie 12015 firmy AER

6.3.6. ALKALICKÉ ČLÁNKY NA BÁZI MnO_2

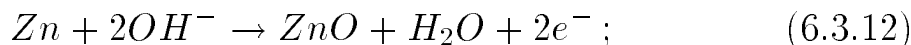
Již v kapitole 6.2.1 o suchých článcích byla v odstavci o alkalickém článku učiněna zmínka, že jejich znovunabíjení je možné tehdy, podaří-li se zabránit redukci manganu na druhý stupeň. To se během několika posledních let díky technologickému pokroku podařilo a několik

firem (Rayovac, Pure Energy Battery Corporation, Young Poong Corporation) již dodává válcové články označené RAM (rechargeable alkaline manganese) na trh. První z nich se objevily v roce 1993.

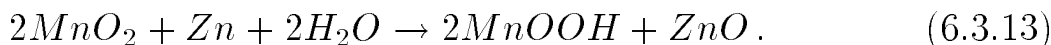
V článku probíhají při vybíjení následující chemické reakce: na kladné elektrodě (katodě)



na záporné elektrodě (anodě)



souhrnnou reakci lze tudíž zapsat ve tvaru



Při nabíjení probíhají zmíněné reakce opačně.

Katoda je vyrobena ze směsi elektrolytického MnO_2 jakožto aktivního materiálu a grafitu, jehož přítomnost zvyšuje vodivost. Navíc jsou zde přítomná speciální aditiva, která zabraňují redukci MnO_2 na MnO a katalyzátor, který podporuje reakci vodíku s MnO_2 a zabraňuje tak vzniku plynného vodíku, jehož důsledkem by byl nepřijatelný vnitřní přetlak uvnitř článku. Plynný vodík se však může vyvíjet i v důsledku koroze zinku, během nabíjení, nebo při nesprávném používání článku. Konečně pro dosažení potřebné vlhkosti aktivního materiálu se přidává určité množství roztoku KOH .

Množství zinku v anodě je omezeno. Je tomu tak proto, aby po vybití článku převažoval katodový materiál; to zaručuje, že mangan v MnO_2 nebude redukovat o více než jeden stupeň. Samozřejmě, že v praxi vždy určité, i když velmi malé množství manganu nevratně redukuje o dva stupně. Touto skutečností jsou pak limitovány provozní parametry článku. Anoda se připravuje speciálním postupem ze zinkového prášku, organických i anorganických inhibitorů, KOH a gelu. Další aditiva se přidávají za účelem zachování pórovité struktury během cyklů. Nevýhodou je skutečnost, že práškový zinek je v roztoku KOH nestabilní; pomalu se rozpouští, a dostane-li se k němu vzduch, začne podléhat korozi podle vztahů



a

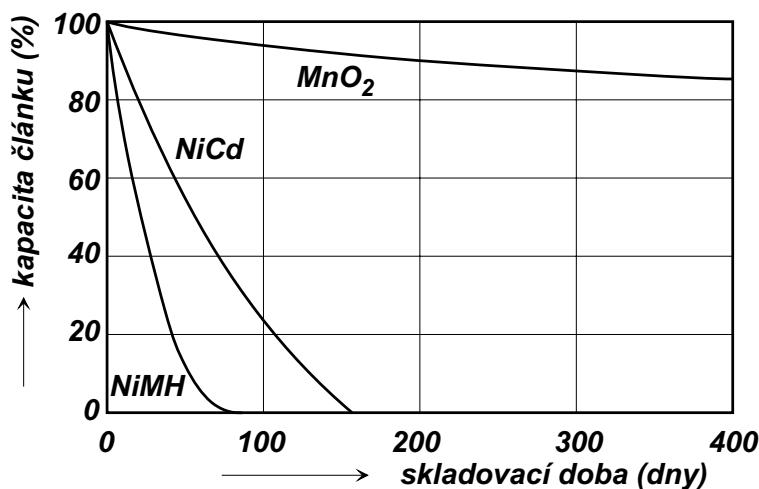


To se negativně odráží na skladovatelnosti baterie.

Značnou důležitost má rovněž čistota zinku. Čistý zinek bez příměsí těžkých kovů totiž v roztoku koroduje velmi pomalu. Objem plynného vodíku je nižší než $1 \mu\text{l}/\text{den}$, což je zcela zanedbatelné množství. To se ovšem může tisícinásobně zvýšit už při stopovém množství nečistot, nebo pokud je zinek přítomen ve formě koloidního prášku. Pro potlačení těchto efektů se nejprve v malém množství do anody přidávala rtuť, která koroduje jen nepatrně. Současná technologie však už dovoluje vyrábět zcela ekologické bezrtuťové anody. Anodovým sběračem proudu je mosazný hřebík.

Separátor sestává ze dvou složek: absorbentu a bariéry ve tvaru sendviče. Absorbent je vyroben z polyvinylalkoholu a vláken z umělého hedvábí a slouží jednak jako fyzikální oddělovač katody a anody a současně jako rezervoár elektrolytu. Bariéra je celulózová a zabraňuje vnitřním zkratům v důsledku narůstání zinkových dendritů vznikajícím během nabíjení. Materiály separátoru nesmějí v zásaditém elektrolytu (roztok KOH) oxidovat a to ani při zvýšených teplotách.

Konstrukce článku je do značné míry podobná jako u suchého alkalického článku znázorněného na obr. 6.2.3. Článek má navíc bezpečnostní ventil pro případ náhodného vnitřního zvýšení tlaku. Je-li však ventil porušen, článek nelze dále používat.



Obr. 6.3.18: Závislost kapacity RAM článku na době skladování

Parametry článku zhruba odpovídají článku suchému. Napětí na-prázdko je 1.5 V, kapacita 0.5–13 Ah, skladovatelnost při teplotě 25°C až 5 let, počet cyklů několik set. Pozoruhodně nízké je samovybíjení; na obr. 6.3.18 je pro článek RAM uvedena závislost kapacity na době skladování a tato závislost je porovnávána s podobnými křivkami pro články NiCd a NiMH . Článek netrpí paměťovým efektem.

6.3.7. SHRUTÍ A POROVNÁNÍ SEKUNDÁRNÍCH ČLÁNKŮ

Žádný z článků popsaných v odstavcích 6.3.1. až 6.3.6. není ideální. Každý má své přednosti i nevýhody, k nimž se při jeho využití v dané aplikaci musí přihlídnout. V tabulce 6.5 jsou podle údajů od řady výrobců tyto vlastnosti shrnuty.

Tabulka 6.9: Provozní parametry běžných baterií typu AA
(podle údajů BTI - Battery Technologies Inc.)

system	<i>Ni - Cd</i>	<i>Ni - MH</i>	<i>Li-ion</i>	<i>MnO₂</i>
kapacita (Ah)	0.8	1.1	0.3	1.5
napětí při zatížení (V)	1.0–1.3	1.0–1.3	2.75–4.1	0.8–1.4
hmotnost (g)	22	26	18	22
hustota energie (Wh/kg)	42	49	60	75
hustota energie (Wh/l)	120	170	150	220
počet hlubokých vybíjecích cyklů	> 200	> 300	1200	> 25
počet mělkých vybíjecích cyklů	> 200	> 300	1200	> 200
nejvyšší trvalý vybíjecí proud (A)	> 5	> 4	> 1	0.5
nejvyšší pulzní vybíjecí proud (A)	> 10	> 10	> 2	1.5
doba pulzního nabíjení (hod)	1	1	1	2–6
samovybíjení (%/den, 20 ⁰ C)	0.7	0.8	0.3	0.02
samovybíjení (%/den, 30 ⁰ C)	1.0	1.8	1.0	0.05
samovybíjení (%/den, 45 ⁰ C)	3.0	6.0	4.0	0.15
výrobní cena (\$)	1.25	3.00	*	0.50
prodejní cena (\$)	2.60–7.50	15.00	*	1.25

Pozn.: baterie na bázi *Pb* a *Zn*–vzduch se v tomto provedení nevyrábějí

*: tyto baterie se z důvodů napěťové nekompatibility vesměs prodávají jen jako součást určité aplikace