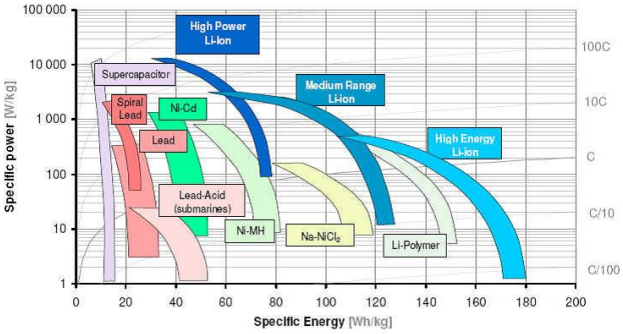
Intensyfikacja wykorzystywania nowych źródeł oraz wzrost cen energii spowodowały rozwój prac nad sposobami jej magazynowania. Za najbardziej obiecujący nośnik energii jest uznawany wodór. Decyduje o tym jego najwyższa gęstość energetyczna, dostępność oraz to, że produktem końcowym po odzyskaniu energii jest woda. Jednym z głównych problemów energetyki wodorowej jest bezpieczne i tanie przechowywanie wodoru. Najbardziej interesującym okazało się jego magazynowanie w postaci wodorków metalicznych, tworzonych przez wodór i metale - stopy grup przejściowych. Istotną cechą wodorków jest bardzo duża gęstość objętościowa absorbowanego w sposób odwracalny wodoru. Wodorki stopów metali przejściowych mają szerokie zastosowanie przede wszystkim w akumulatorach niklowo–wodorkowych (Ni–MH). Układ ten charakteryzuje się znacznie wyższą pojemnością energetyczną (60–80 Wh/kg) niż powszechnie do niedawna stosowane ogniwa niklowo–kadmowe (30–50 Wh/kg) czy tradycyjne akumulatory ołowiowo–kwasowe (25–40 Wh/kg). Stosunkowo niska oporność wewnętrzna ogniw Ni–MH pozwala uzyskiwać prądy rozładowania o dość znacznych gęstościach, z jednoczesną wytrzymałością na wielokrotnie ładowanie–rozładowanie nawet do 2000 cykli. Ponadto ogniwa Ni-Cd zostały wycofane z rynku europejskiego ze względu na zawartość toksycznego kadmu. Jednym z ważniejszych zastosowań ogniw wodorkowych jest ich użycie w pojazdach o napędzie hybrydowym HEV (hybryd electric vehicle), zasilanych silnikami spalinowym i elektrycznym lub silnikiem elektrycznym zasilanym z ogniw paliwowych i wodorkowych.

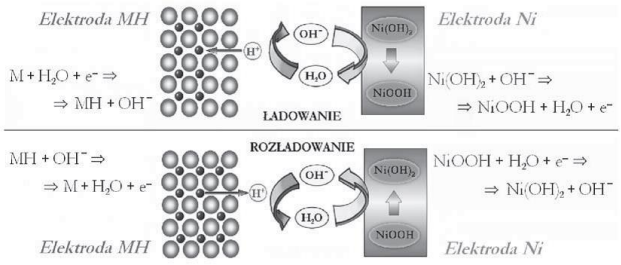
Na rys.1 przedstawiono wartości energii właściwej (Wh/kg) i mocy właściwej (W/kg) niektórych ogniw charakteryzując możliwości ich zastosowania. Moc ogniwa przejawia się w gęstościach uzyskiwanych natężeń prądu baterii. Akumulatorami posiadającymi największą pojemność i moc są baterie litowo-jonowe, aczkolwiek nie ma takiego układu Li-ion, który by cechowała jednocześnie największa pojemność i najwyższa moc. Ogniwa litowo-jonowe uzyskujące największą moc mają pojemności energetyczne porównywalne z akumulatorami wodorkowymi. Ponadto koszt jednostki energii zmagazynowanej w ogniwie litowo-jonowym jest kilkakrotnie wyższy w porównaniu z ogniwem wodorkowym.



Rys.1. Wartości energii i mocy właściwej różnego typu ogniw

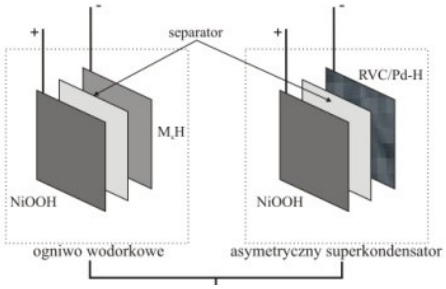
Na rys.2 został przedstawiony schemat działania akumulatora niklowo–wodorkowego, w którym elektrodą ujemną jest wodorek metalu, a elektrodą dodatnią oksywodorotlenek niklu (NiOOH). Materiałem w badanym ogniwie Ni-MH będzie typowy stop tzw. AB_5 ($LaMmNi_{4,1}Al_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,45}$) oraz elektrolit 6M KOH, które to są stosowane w komercyjnych akumulatorach.

Aby zbliżyć parametry pracy tego ogniwa do tzw. „wysokomocowych" ogniw litowo-jonowych, w naszym projekcie zamierzamy wprowadzić do ogniwa wodorkowego asymetryczny kondensator elektrochemiczny pracujący przy tych samych napięciach co ogniwo wodorkowe dzięki tej samej reakcji anodowej, którą jest utlenianie zaabsorbowanego wodoru. Wspólną elektrodą dodatnią w tym ogniwie będzie NiOOH. Kondensator elektrochemiczny będzie wykonany przez elektroosadzenie wodorochłonnego palladu lub jego stopu na nowym przewodzącym porowatym węglu (CPC).



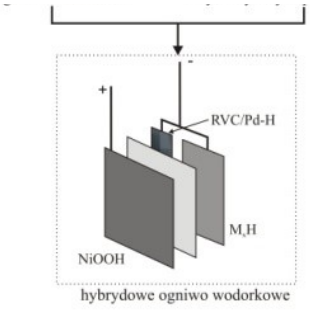
Rys.2. Schemat reakcji zachodzących w akumulatorze
niklowo-wodorkowym podczas procesu ładowania i rozładowania

Procesy zachodzące w kondensatorze elektrochemicznym Pd(stop)/CPC oraz w ogniwie wodorkowym Ni-MH polegają na tych samych reakcjach elektrosorpcji i desorpcji wodoru w/z metalu jakie zachodzą w ogniwie wodorkowym, z tym, że procesy w palladzie i jego stopach przebiegają znacznie szybciej niż w mniej szlachetnych materiałach będących składnikami stopu wodochłonnego ogniwa. Cienkie warstwy Pd i jego stopów z metalami szlachetnymi zostały zbadane jako materiały elektrodowe do kondensatorów elektrochemicznych pod względem pojemności i uzyskiwanych mocy. Układy Pd- oraz Pd-Rh- przewodzący porowaty węgiel zostały opatentowane. Nasze ostatnie badania wykazały, że stop Pd-Ru (1%) wykazuje zwiększoną o 20% w stosunku do palladu pojemność absorpcyjną wodoru. Natomiast badania nad dwuskładnikowymi stopami palladu w kondensatorze elektrochemicznym wykazały, że platyna najlepiej katalizuje proces utleniania wodoru.



Kontakt elektryczny pomiędzy układem Pd (stop Pd) a stopem wodorochłonnym będzie polegał na:

- utworzeniu układu przez bezpośrednie umieszczenie stopu wodorochłonnego (np. AB_5) na matrycy wykonanej z palladu osadzonego na neutralnym do wodoru nośniku (np. Ni lub CPC)
- wytworzenie kompozytu (mieszaniny) stop wodorochłonny – pallad (stop Pd) jako elektrody ujemnej. Kompozyt ten będzie wprowadzony do porów przewodzącego węgla szklistego (CPC)



W celu sprawdzenia poprawności przedstawionej koncepcji utworzenia nowego typu hybrydowego ogniwa został przeprowadzony wstępny eksperyment w którym skonstruowano ogniwo, w którym anodę stanowiły równolegle połączone (wg. schematu na rys.3): cienkowarstwowa elektroda ze stopu AB5 wraz
z siatką złotą pokrytą cienką warstwą Pd (ok. 1 μm). Podłoże złote zostało wybrane ze względu na jego neutralność do procesów sorpcji wodoru. Elektrolit stanowił 6M KOH. Z porównania natężeń prądów rozładowania uzyskanych w pierwszych sekundach wynika, że przy udziale układu H/Pd wartość natężenia prądu, a więc moc ogniwa, wzrosła o ok. 50% pomimo tego, że całkowity udział palladu w hybrydowym układzie Pd+AB5 wynosi tylko ok. 0,36%.

Rys.3.Schemat hybrydowego ogniwa Ni-MH

Ten wstępny eksperyment w całości potwierdził słuszność głównych założeń projektu, które zakładały, że:
1. Utlenianie wodoru z układów H/Pd i H/AB5 przebiega w tym samym zakresie potencjałów.
2. Proces utleniania wodoru z palladu przebiega znacznie szybciej niż w stopie AB5, co jest związane
z różnicą nadnapięć tego procesu i znaczną szybkością dyfuzji wodoru w różnych metalach.
3. Zastosowanie układu hybrydowego składającego się z różnego typu wodorków powoduje znaczne zwiększenie mocy (wzrost prądów rozładowania) ogniwa wodorkowego.
W planowanych badaniach oczekujemy, że inne układy z zastosowaniem stopów palladu, rodu
i rutenu, które absorbują wodór w większej ilości niż sam pallad będą miały jeszcze większy wpływ na zwiększenie prądów rozładowania ogniwa hybrydowego. Bardzo interesujący wpływ na parametry termodynamiczne hybrydowego ogniwa wodorkowego, ze względu na katalityczne efekty np. przyśpieszenie reakcji utleniania wodoru, mogą mieć dodatki platyny do stopów palladowych z rutenem i rodem.
Docelowym układem w naszych badaniach będzie kompozyt stop wodorochłonny typu AB_5 z dodatkiem stopów palladu z metalami zwiększającymi ich wodochłonność (Rh, Ru) oraz przyśpieszającymi elektroutlenianie wodoru (Pt). Matrycą i kolektorem tych układów będzie przewodzący porowaty węgiel pokryty cienką warstwą palladu lub jego stopu.
Projekt stanowi pionierskie podejście do badań nad sposobami przetwarzania i magazynowania energii. Opracowany zostanie nieznany do tej pory w literaturze nowy typ ogniwa wodorkowego, w którym elektroda ujemna, pełniąca funkcję anody podczas rozładowania, stanowić będzie hybrydowy stop lub kompozyt wodorków metali przejściowych oraz kondensatora elektrochemicznego – wodorków metali z grupy platyny. Układ AB5-Pd(Rh,Ru,Pt)/CPC zostanie zoptymalizowany w aspekcie uzyskiwania maksymalnej mocy prądowej z procesów utleniania zaabsorbowanego wodoru w trakcie rozładowania, natomiast podczas doładowania wodór wprowadzany będzie do anodowego układu elektrod, w pierwszej kolejności do elektrody kondensatora, z którego ładunek będzie w sposób ciągły przekazywany do bardziej pojemnej masy elektrodowej stopu AB5. Konieczne jest tu przeprowadzenie szeregu badań podstawowych nad tym systemem.
Gdyby przedstawiona w projekcje koncepcja hybrydowego ogniwa wodorkowego została wykorzystana w praktyce w postaci nowych akumulatorów wodorkowo-niklowych przedstawione pionierskie wyniki badań w postaci publikacji mogą stanowić podstawowe źródło wiedzy i odniesienia literaturowego dla przyszłych badaczy i konstruktorów.
LITERATURA
1. A. Czerwiński, Akumulatory, baterie i ogniwa, WKŁ Warszawa, 2005.
2. G. Wójcik, M. Kopczyk, H. Drulis, M. Bełtowska-Brzezinska, Wiad. Chemiczne, 49 (1995) 5.
3. A.Czerwiński, Z. Rogulski, J. Dłubak, A. Gumkowska, M. Karwowska „Perspektywy ogniw wodorkowych (Ni-MH)”, Przemysł Chemiczny, 88/6 (2009) 642
4. A. Czerwiński, A. Żurowski, M. Łukaszewski, „Electrode for electrochemical capacitor”
Patent RP 204948, 2010
5. J. Wróbel, K. Wróbel, J. Lach, J. Dłubak, P. Podsadni, Z. Rogulski, I. Paleska, A. Czerwiński, „Application of reticulated vitreous carbon in electrochemical power sources” Przemysł Chemiczny, 93/3(2014) 1000