

A hidrogén alapú üzemanyagcellák gyenge pontjai

Összefoglalás: Az üzemanyagok közül a hidrogén a legígéretesebb a környezetvédelmi szempontokat is figyelembe véve. Az elméleti hatásfok is jónak mutatkozik. Vannak azonban az ilyen üzemanyagcellák elterjedésének kicsinynek tűnő, de tudományosan is megoldható nehézségei. A hidrogén-előállítás napjainkban is még nagyrészt fosszilis alapon történik, azaz így a CO₂ kibocsátás csökkentése maradéktalanul nem valósul meg. A hidrogén tárolása alacsony hőmérsékleten és nagy nyomáson történik. A legnagyobb gond azonban a katalizátorok, illetve elektródák megválasztása és a kellően tiszta hidrogéngáz használata. Az előbbi anyagok esetében nemesfém ötvözetet választhatunk annak érdekében, hogy a maximum 10 ppm koncentrációban jelen lévő CO-molekulák ne mérgezzék le a felületet. Ebben az összeállításban a lehetséges optimumok kiválasztásához szeretnék segítséget adni.

Kulcsszavak: H₂-adszorpció, CO, UPS, PROX, palladium membrán.

Abstract: Hydrogen offers the best energy carrier from environmental point of view. It is theoretically an efficient way to use hydrogen. There are some problems emerging which might be negligible which could be solved by scientific ways. Hydrogen is produced by fossil way and the reduction of CO₂ emission is not added. The storage of hydrogen needs a low temperature and high pressure. The greatest problem is how to choose the catalysts and electrode materials. Generally, they are noble metals and even working with clean hydrogen the CO concentration has to be kept as low as 10 ppm. Carbon monoxide on the noble metal surfaces has stronger bond than adsorbed hydrogen atoms, so it may poison the active catalysts surface. In the present paper we are going to support to find the optimal working conditions of fuel cells.

Keywords: H₂ adsorption, CO, UPS, PROX, palladium membrane.

** Dunaiújvárosi Egyetem, Műszaki Intézet*

Email: kovacsimre@uniduna.hu

ORCID: 0000-0003-2014-678X

Bevezetés

A hidrogén a periódusos rendszer első eleme, a legkönnyebb gáz. Az oxidja pedig a víz, azaz a nagy feleslegben rendelkezésre álló folyadék. A vizet elbontva a hidrogén könnyen előállítható és újra oxidálva visszatértünk a kiindulási anyaghoz is. Ez a körforgás tehát szennyező anyagok nélkül oldja meg az energetikai problémákat. A tapasztalatok azonban nem támasztják alá ezt az ideálisnak tűnő megoldást. – Nem látunk a környezetünkben a belsőégésű motorokat kiszorító H_2 -nel működő gépjárműveket. A probléma azonban nem észlelhető első ránézésre, mert az okok az alkalmanként csak kicsiny koncentrációban jelenlévő CO-ra vezethetők vissza.

Jelen munka keretében megvizsgáltuk a hidrogén és a szénmonoxid kölcsönhatását palládium egykristály felületén.

Eszközök és módszerek ismertetése

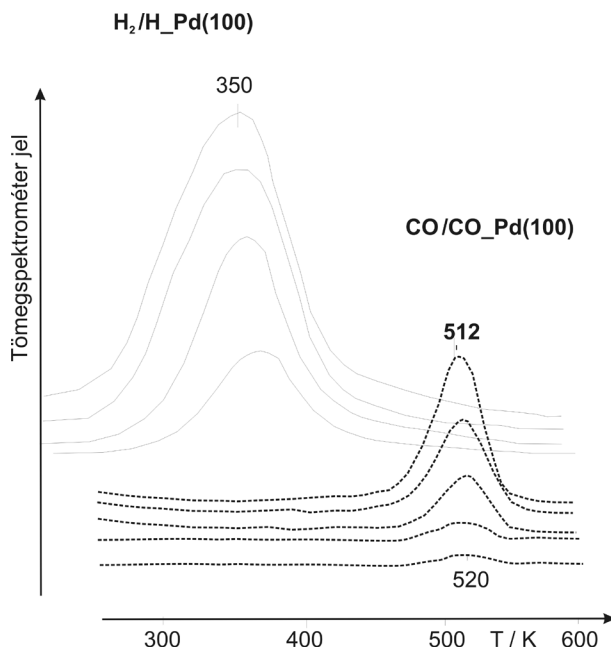
A kísérleteinket rozsdamentes acélból készült ultravákuum készülékben végeztük, ahol a nyomás kisebb volt mint 10^{-9} mbar. A nagytisztaságú palládium kristályból – orientálás után – egy (100) indexű lapot vágtunk le. Ezt a későbbiekben Pd(100)-ként jelölt lapkát tantál és molibdén lapkákhoz ponthegeztettük. Ezen elrendezés lehetővé tette, a mintát 90 és 1200 K között változtathassuk a tisztítás és regenerálás érdekében. A hűtést cseppfolyós nitrogén, LN2 segítségével valósítottuk meg. A hőmérsékletet a minta oldalához pontgesztett termoelemmel mértük. A minta felületéről az esetleges szennyező elemeket argon ion-bombázással távolítottuk el. A felületi szennyező anyagok, illetve módosító reagensek jelenlétét, illetve a pontos mennyiségét Auger-elektron spektroszkópiával (AES) vagy röntgenfotonelektron spektroszkópiával (XPS) határoztuk meg. A későbbiekben a Leybold-gyártmányú szekunderelektron-energia analizátor segítségével még a felület kilépési munkájának változását és gerjesztett hélium gázzal (vákuum) ultraibolya foton elektron spektroszkópiai (UPS) méréseket is végeztünk. A vizsgálatban használt gázokat kapillárison át vezettük a minta felületére. A gázok tisztaságát, illetve a felületről távozó gázok összetételét VG200-as kvadrupólusos tömegspektrométerrel elemeztük.

Kísérleti eredmények és értelmezésük

TERMÍKUS DESZORPCIÓS MÉRÉSEK

Az 1. ábrán a felületre előzetesen adszorbeáltatott, kiválasztott mennyiségű, hidrogén gáz adszorpcióját követően a mintát a tömegspektrométer elé fordítva majd egyenletesen felfűtve kapott TDS-spektrumokat láthatjuk. A H_2 deszorpciója másodrendű kinetikát követ, azaz a felületi borítottsággal a deszorpciós csúcs hőmérséklete csökken. Ugyanezen ábrán tüntettük fel a CO-dal végzett kísérlet eredményét is. Jól látható, hogy ez a deszorpciós folyamat nem mutat eltolódást, elsőrendű kinetikát követ, és a mintegy 150–170 K-nel magasabb deszorpciós hőmérsékleten.

1. ábra. A Pd(100) felületről távozó hidrogén (bal oldalon) és szénmonoxid (jobb oldalon) termikus deszorpcióját mutatja

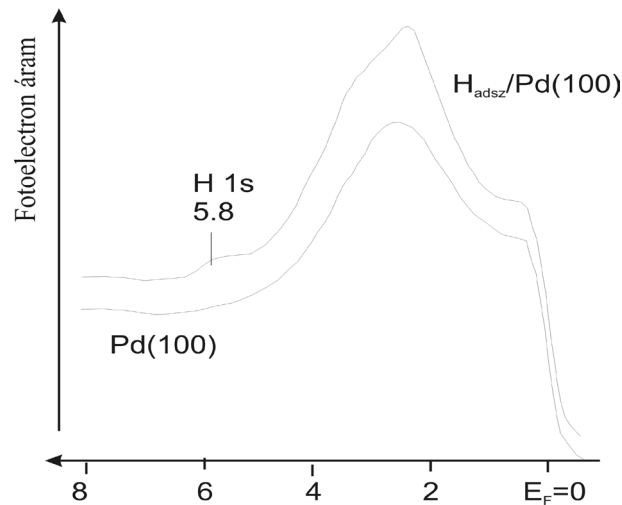


[1] Conrad, G. Ertl
–Latta, E. E. (1974):
Adsorption of hydro-
gen on palladium
Single crystal surfaces.
Surface Science, 41., pp.
435–480.

UPS MÉRÉSEK

A 2. ábrán a Pd(100) tiszta és a hidrogénnel borított felületéről kapott HeI-fotonokkal gerjesztett spektrumokat látjuk. Az energia skálát a Pd(100) felület ún. Fermi-szintjéhez igazítottuk. A 0.0 és 4.5 eV közötti csúcsok a palládium d-elektronpályáit képezik le. Az adszorbeált hidrogén hatására megjelenő kis csúcs a hidrogén elektronjának jelenlétét mutatja.

2. ábra. A Pd(100) felület és a hidrogénnel fedett felület HeI gerjesztéssel készített spektrumai.



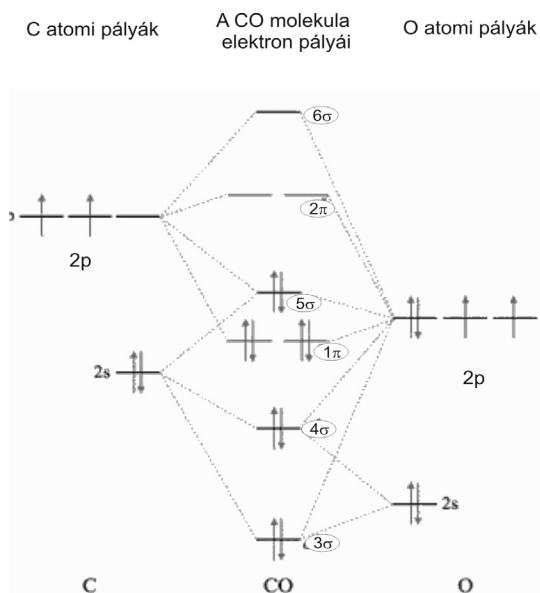
Diszkusszió

Az 1. és 2. ábrán bemutatott kísérleti eredmények megfelelnek a szakirodalomban található eredményeknek [1]. Mivel a témában a szénmonoxid szerepe kiemelkedő ezért az adszorpcióját külön tárgyaljuk.

A SZÉNMONOXID ÉS JELENLÉTE

A szénmonoxid molekuláról meg kell jegyeznünk, hogy a szén és oxigén atomok közötti kötés, hogyan jön létre. A 3. ábra a létrejövő molekulapályákat mutatja be [2].

3. ábra. A gázfázisú CO molekula elektronpályái

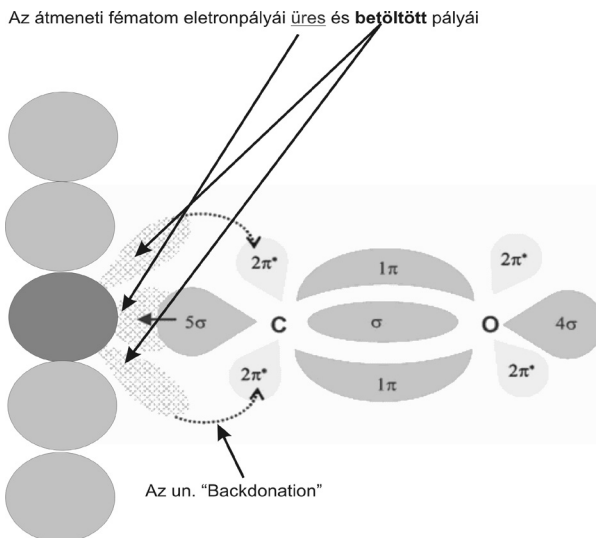


A 4. ábrán látható az elektronpályák térbeli helyzete. A fémek – jellemzően átmeneti fémek – d pályáin még a Pd esetén is (d^{10} -es konfiguráció) van olyan hely, ahova a CO molekula az 5σ pályájáról elektront tud küldeni a fém felé [2]. Ugyanakkor a fém a betöltött elektronpályáiról a $2\pi^*$ MO pályákra tud elektront küldeni. Ebből a kettős hatásból következik, hogy a létrejövő datív kötés egy erős kötés. A szén és oxigén közötti pályák kötésrendje a folyamat eredményeként változhat. Ezt a megkötött molekula felületi koncentrációja, geometriai elrendezése és a fém felület állapota is befolyásolja.

[2] Guzzi, L.–Margitfalvi, J.–Schay, Z (1988): A szénmonoxid katalitikus aktiválása. *A kémia újabb eredményei.* Budapest: Akadémiai.

[3] Guzzi, L.–Beck, A.–Frey, K. (2009): Role of promoting oxide morphology dictating the activity of Au/SiO₂ catalyst in CO oxidation. *Gold Bull*, 42., pp. 5–12.

4. ábra. A szénmonoxid molekula megkötődésének szemléltetése



A CO HATÁSÁNAK CSÖKKENTÉSI LEHETŐSÉGEI

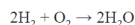
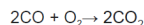
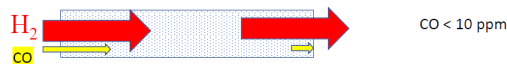
A tárgyalt felületi sajátságok vizsgálatából következik, hogy a CO erősebben kötődik a Pd-felülethez, mint az atomosan kötött hidrogén. Tehát ha jelen van a gázban akkor az üzemanyagcella normál működése közben felhalmozódhat az elektródákon és a felületi koncentrációja csak növekszik.

Mivel a hidrogéntároló berendezések általában olyan anyagból készülnek, ami átmeneti fém vagy ötvözetek minden egyes kinyitása „fellevegőzés” alkalmával CO-t tud a rendszerbe keverni a „falhatás következtében” CO eltávolítására is kell gondolni. Lehetőségek:

– A CO-t parciális oxidációval távolítsuk el [3].

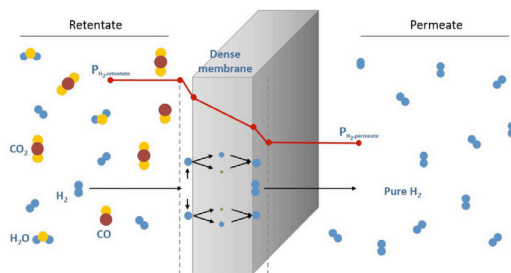
5. ábra. A CO parciális oxidációja a H₂ jelenlétében, katalizátorral.

PROX eljárás



- Használjunk membránt azaz olyan palládium-alapú fóliát, amin a hidrogén át tud menni, de az egyéb gázok így a CO nem [3, 4].
- Használjunk olyan ötvözetet, aminél a CO megkötődése jelentősen csökken, ilyen anyagok az ún. S-típusú fémek pl. Ag, Cu vagy Zn.

6. ábra. A hidrogén gáz tisztításának elemi folyamatai



Korábbi munkánk során megállapítottuk, hogy a felületre vitt Zn-atomok hatására a CO megkötődése jelentősen [5, 6] lecsökkent és szobahőmérséklet felett már elhagyta a felületet. Ez a megoldás csak az irányt helyeselte, de tartós alkalmazása nem lehetséges ui. a levegő hatására a Zn oxidálódott.

[3] Petriev, I. S.–Baryshev, M. G.–Voronin, K. A.–Lutsenko, I. S.–Pushankina, P. D.–Kopytov, G. F. (2020): Gas transmission properties of pd-ag membranes coated with modifying layer. *Russian Physics Journal*, 63., (3.).

[4] Svenum, Ingeborg-Helene–Jeffrey A. Heron–Manos Mavrikakis–Hilde J. Venvik (2020): Pd3Ag(111) as a Model System for Hydrogen Separation Membranes: Combined Effects of CO Adsorption and Surface Termination on the Activation of Molecular Hydrogen, *Topics in Catalysis*, 63., pp. 750–761.

[5] Bayer, A.–Flechtner, K.–Denecke, R.–Steinrück, H. P.–Neyman, K. M.–Rösch, N. (2006): Electronic properties of thin Zn layers on Pd(111) during growth and alloying. *Surface Science*, 600., pp. 78–94

[6] Kovács, I.–Kiss, J.–Solymosi, F. (2007): The adsorption properties of PdZnx alloy on Pd(100): Preparation and characterization. *Vacuum*, 82., (2.), pp. 182–185.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki Prof. Dr. Kiss Jánosnak (SZTE), hogy használhattam az ő Leybolt–Heraus gyártmányú félgömb szekunder elektron energia-analizátorát és az eredmények értelmezéséhez is hozzájárult.

