

# fizikai szemle



2019/3

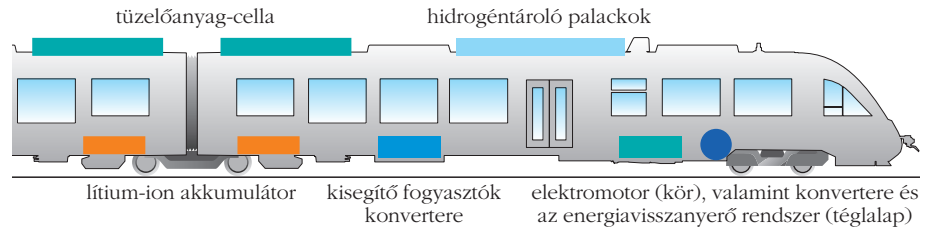
# HIDROGÉN SZILÁRD FÁZISÚ TÁROLÁSA

Révész Ádám, Gajdics Marcell

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai Intézet, Anyagfizikai Tanszék

Napjaink egyik legégetőbb problémája Földünk egyre nagyobb mértékű energiafelhasználása. Becslések szerint 2050-re az emberiség energiaigénye a 2000-es évhez képest megháromszorozódik, ezért az alternatív energiaforrások feltárása egyre égetőbbé és elengedhetlenné válik [1]. Noha az energiaforrások között ma már mind nagyobb hányadban vannak jelen a megújuló források, a világ energiatermelésének jelentős többségét a nem megújuló energiahordozók fedezik. A fosszilis energiaforrások közeljövőben várható, gyorsuló ütemben történő kiapadása következtében a jelenlegi formában egészen biztosan nem fogjuk tudni kielégíteni a növekvő szükségleteket [2]. Ezen okok miatt új, alternatív és környezetbarát technológiákra lesz szükség az energiagazdálkodás területén. Az egyik alapvető megoldandó probléma az üvegházhatást kiváltó  $\text{CO}_2$ -kibocsátás drasztikus csökkentése.

Az utóbbi két évtizedben nagy érdeklődés övezi a hidrogén energiaszektorba való beépítését, ami alapjául szolgálhat egy hidrogénalapú energiagazdaságnak. Az ehhez kapcsolódó kutatások jelentős része a hidrogén másodlagos energiahordozóként való felhasználásának lehetőségeire fókuszál, ami rövid távon enyhítheti, hosszú távon pedig megoldást nyújt



1. ábra. A Coradia iLint<sup>®</sup> hidrogénüzemelésű motorvonat sematikus rajza [4].

hat felvetett problémákra [3]. A hidrogén a fosszilis energiahordozókkal szemben több előnyös tulajdonsággal is rendelkezik, a Világegyetem leggyakoribb eleme, bár a Földön csak kötött állapotban, főleg szénhidrogének formájában van jelen. Elégetésekor káros égéstermék nem keletkezik, a felszabaduló energiasűrűség a nagy elektron/nukleon hányados miatt igen nagy, a hidrogén által tárolt, tömegegységre eső kémiai energia (142 MJ/kg) körülbelül háromszorosa a konvencionális üzemanyagokénak [2]. A koncepció szerint a különböző alternatív energiaforrások (napenergia, geotermikus, szél, biomassa stb.) segítségével előállított hidrogént lehet felhasználni a tüzelőanyag-cellákban, amelyekben egy elektrokémiai reakció során a hidrogén által tárolt kémiai energiát elektromos energiává alakítjuk át [3]. Mivel a felszabaduló hidrogén mind térben, mind időben távol eshet a felhasználási helytől, ezért azt mindenképp tárolni szükséges.

## A hidrogén tárolása

A legkézenfekvőbb módszer a nagynyomású palackokban való gázhalmazállapotú (komprimált) tárolás. Habár egyszerűsége miatt széles körben használják, nem elégíti ki a hidrogéntároló rendszerekkel szembeni követelményeket. Nagy hátránya a magas nyomásigény (~200–500 atm), valamint a térfogategységre eső alacsony kapacitás. Lehetőség van a hidrogén folyékony halmazállapotban való tárolására is. A hidrogén cseppfolyósítása ma már világszerte rutineljárásnak számít, de ennek hatásfoka egyelőre kicsi, hiszen a tárolt energia egy jelentős hányadát az alkalmazott alacsony hőmérséklet fenntartására kell fordítani [3]. Ilyen módon – a hosszú távú gazdasági igényeket figyelembe véve – valószínűleg ez a megoldás sem kielégítő, napjainkban ugyanakkor ezt a két módszert már ipari szinten is alkalmazzák, jelenleg több kontinensen is üzemelnek úgynevezett „zero emission” járművek (1. ábra). A mai hidrogénhajtású gépkocsi- és motorvonat-prototípusok (lásd a címlapot [4]) esetén – a legújabb fejlesztéseknek köszönhetően – már a 700 bar nyomást is kibíró, könnyű, szén-szálas kompozitból készülnek a tárolópalackok.

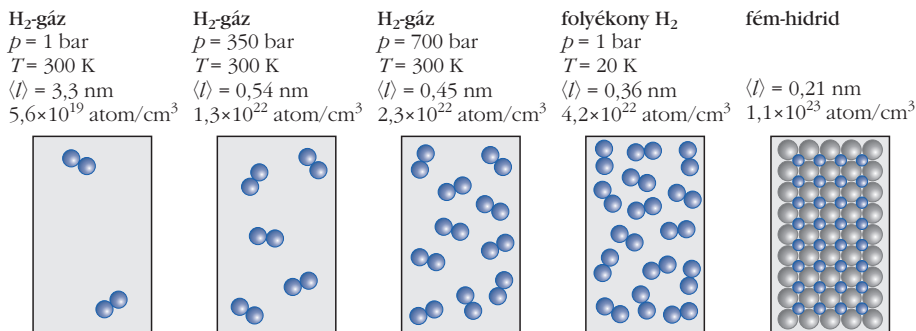
A kutatás az ELTE Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Program (1783-3/2018/FEKUTSRAT) keretében valósult meg az Emberi Erőforrások Minisztériuma támogatásával.



Révész Ádám fizikus PhD-fokozatát 2000-ben szerezte meg az ELTE-n. Disszertációjában golyósörölt porok mikroszerkezetének és termikus tulajdonágainak kapcsolatát vizsgálta. EU-posztdoktori ösztöndíj keretében Barcelonában tömbi amorf anyagokkal foglalkozott. HAESF ösztöndíjasként a marylandi egyetemen dolgozott. Az MTA kétszeres Bolyai-ösztöndíjasa. Jelenleg az ELTE Anyagfizikai Tanszékének habilitált docense, ahol elsősorban nemegyensúlyi anyagok hidrogéntárolásával foglalkozik.



Gajdics Marcell fizikus 2015-ben mesterfokozatot szerzett az ELTE-n. Jelenleg az ELTE Fizika Doktori Iskola doktorandusza. Érdeklődési területe a fém-hidridek hidrogéntárolási tulajdonságai, valamint ezek mikroszerkezettel való kapcsolatának kísérleti vizsgálata.



2. ábra. A hidrogénmolekulák, illetve -atomok közötti átlagos távolság és atomsűrűség különböző tárolási módszerek esetén [5].

Mindezzel párhuzamosan intenzív kutatások irányulnak új, szilárd fázisú hidrogéntároló rendszerek kifejlesztésére. Szilárd fázisú tárolás alatt – többek között – fém-hidridek formájában, vagy egyéb nanostrukturált anyagokon való megkötés értendő. A kötött formában való tárolás nagy előnye, hogy a térfogatességre vonatkoztatott hidrogénsűrűség, az összes módszer közül ezen rendszerek esetében a legnagyobb, lásd a 2. ábrát.

Azt, hogy a hidrogéntároló rendszernek milyen tulajdonságokkal, paraméterekkel kell rendelkeznie, alapvetően a felhasználás során felmerülő követelmények, valamint gyakorlati szempontok határozzák meg. Az egyik legfontosabb paraméter a rendszer hidrogéntároló kapacitása, azaz a tárolt hidrogén mennyisége térfogat-, illetve tömegességre vonatkoztatva. Alkalmazások szempontjából mindkét mennyiség fontos lehet, azonban szilárd fázisú hidrogéntárolás esetén az utóbbinak nagyobb szerepe van. Emellett meg kell különböztetni a hidrogéntároló rendszer egészére, valamint a hidrogéntároló anyagra vonatkoztatott kapacitást. Habár előbbi mennyiség gyakorlati alkalmazások szempontjából lényeges, anyagkutatásban – legtöbbször esetben – mégis az utóbbi mérőszám használatos. Az 1. táblázat néhány szilárd fázisú anyag elméleti hidrogéntároló kapacitását mutatja, összehasonlítva a másik két halmazállapotban elérhető értékkel.

A hidrogénfelvétel, illetve -leadás sebessége – összefoglaló néven a kinetika – szintén alapvető tulajdonsága a hidrogéntároló rendszereknek. Különböző

mobil alkalmazások, illetve járművek esetén különösen fontos, hogy az imént említett reakciók megfelelő sebességgel és jól kontrollált módon játszódjanak le, hiszen az ilyen alkalmazásoknál az aktuális energiaigény hirtelen változhat. A kinetikát számos tényező, mind az anyag tulajdonságai, mind környezeti paraméterek befolyásolják.

Ilyen paraméter a hőmérséklet és a nyomás, amelyek nem csak a kinetikára, hanem a kapacitásra is hatással vannak. Számos esetben a hőmérséklet emelkedésének hatására a hidrogénfelvétel (adszorpció vagy abszorpció), illetve hidrogénleadás (deszorpció) kinetikájában jelentős javulás tapasztalható [7], míg a felvett hidrogén mennyisége nagymértékben nő [8]. A hidrogén-abszorpció/deszorpció folyamatát befolyásolja az alkalmazott nyomás is, hiszen ezen reakciók adott nyomásviszonyok mellett játszódhatnak le. Általánosságban elmondható, hogy a nyomás növelésével, illetve csökkentésével a hidrogénfelvétel, illetve -leadás folyamata gyorsabban megy végbe. Érdemes azonban megjegyezni, hogy túl nagy hőmérséklet, illetve nyomás alkalmazása gyakorlati szempontokat figyelembe véve kerülendő.

A hidrogéntároló rendszerek fontos paramétere még a reverzibilis felvételi-leadási ciklusok száma, amelyek során az egyéb paraméterek (kapacitás és kinetika) nem romlanak jelentősen. Egy hétköznapi alkalmazás esetén a megkövetelt élettartam akár az 1000 ciklust is elérheti. A paraméterek romlásának okai között felsorolhatjuk a szennyezések és oxidáció hatását, az abszorpció/deszorpció során – például magas hőmérséklet hatására – bekövetkező szerkezeti változásokat [9], az átalakulások során lejátszódó irreverzibilis kémiai változásokat, valamint a nem teljesen végbemenő abszorpció/deszorpció folyamatokat [10].

Emellett említést kell tenni a biztonság és költség kérdésköréről is. Biztonsági szempontból alapvetően két tényezőt kell megvizsgálni, egyrészt azt, hogy az adott anyag mennyire tűzveszélyes, például baleset, vagy meghibásodás esetén milyen károkat okozhat, másrészt azt, hogy a hidrogéntároló rendszer mennyire mérgező. A költségek szempontjából a hidrogéntároló anyag ára mellett figyelembe kell venni a szükséges anyagmegmunkálási eljárások, valamint a teljes működéséhez szükséges egyéb alkatrészek árát is.

## Fiziszorpció, kemiszorpció

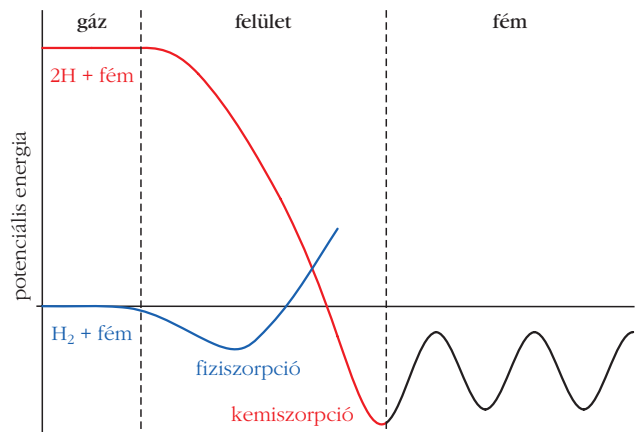
Szilárd fázisú hidrogén tárolása során a hidrogénmegkötés alapvetően kétféle mechanizmus szerint valósulhat meg. Az egyik ilyen mechanizmus a fiziszorpció, amely a hidrogénmolekulák és a szilárd

1. táblázat		
Gáz, illetve folyékony tárolás összehasonlítása néhány szilárd fázisú hidrogéntároló anyaggal [2, 6].		
anyag	hidrogénatom/cm <sup>3</sup> ( $\times 10^{22}$ )	hidrogén tömeg%-os aránya
H <sub>2</sub> -gáz, 20 MPa	0,99	100
folyékony H <sub>2</sub> , 20 K	4,2	100
MgH <sub>2</sub>	6,5	7,6
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	5,9	3,6
NaAlH <sub>4</sub>	4,8	7,5
TiFeH <sub>2</sub>	6,0	1,89

anyag felületi atomjai vagy molekulái között kialakuló van der Waals-kölcsönhatáson alapul (adszorpció). Mivel a van der Waals-kölcsönhatás viszonylag gyenge kötést eredményez a hidrogén és az adszorbeáló anyag között (tipikusan 1–10 kJ/mol kötési energia), ezért a legtöbb ilyen anyag szobahőmérsékleten meglehetősen alacsony hidrogéntároló kapacitással rendelkezik és csak kriogén hőmérsékletek közelében (77 K), valamint nagy nyomások (~10 MPa) mellett ér el elfogadható értéket [11]. A fiziszorpció jellegéből fakadóan, azaz hogy a hidrogén az adszorbeáló anyag felületéhez kötődik, a nagy fajlagos felülettel rendelkező anyagok tűnnek ideális választásnak. Ilyen anyagok lehetnek a különböző szén nanoszerkezetek, például a grafén, szén-nanocső, szén-nanoszál, fullerének, de akár a megfelelő pórusmérettel rendelkező aktivált szén is [12]. A felsoroltak mellett viszonylag ígéretesnek tűnnek az úgynevezett fémorganikus térhálók, amelyek olyan porózus kristályos szerkezetek, ahol a fémionokat organikus kapcsok kötik össze [13].

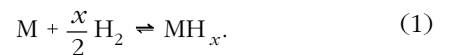
Sík felületen – a gyenge kölcsönhatásnak köszönhetően – a hidrogén általában csak monoréteg kialakítására képes [12]. Görbült felületeket használva azonban a sík felülethez képest nagyobb vonzó potenciál is kialakulhat. Szén-nanocsövek, illetve porózus anyagok (például: aktív szén) esetén – amennyiben a nanocső átmérője, illetve pórus mérete kellően kicsi – a szemközti falak által keltett potenciáterek átfednek. Ekkor a hidrogén akár több réteg vastagságban is kötődhet az adszorbenshez, amely végső soron a kapacitás növekedéséhez vezet. Így például szén-nanocsövek használatával, alacsony hőmérsékleten jelentősen több hidrogén tárolható, mint egy grafénsíkon [14].

A hidrogén azonban nem csak felületen való megkötés útján léphet kapcsolatba szilárd anyagokkal, bizonyos anyagcsaládokkal a van der Waals-kötésnél erősebbeket is képes kialakítani. A fiziszorpció mellett a hidrogén megkötésének másik gyakran előforduló mechanizmusa a kemiszorpció. A két folyamat között alapvető különbség, hogy míg az előbbi esetén



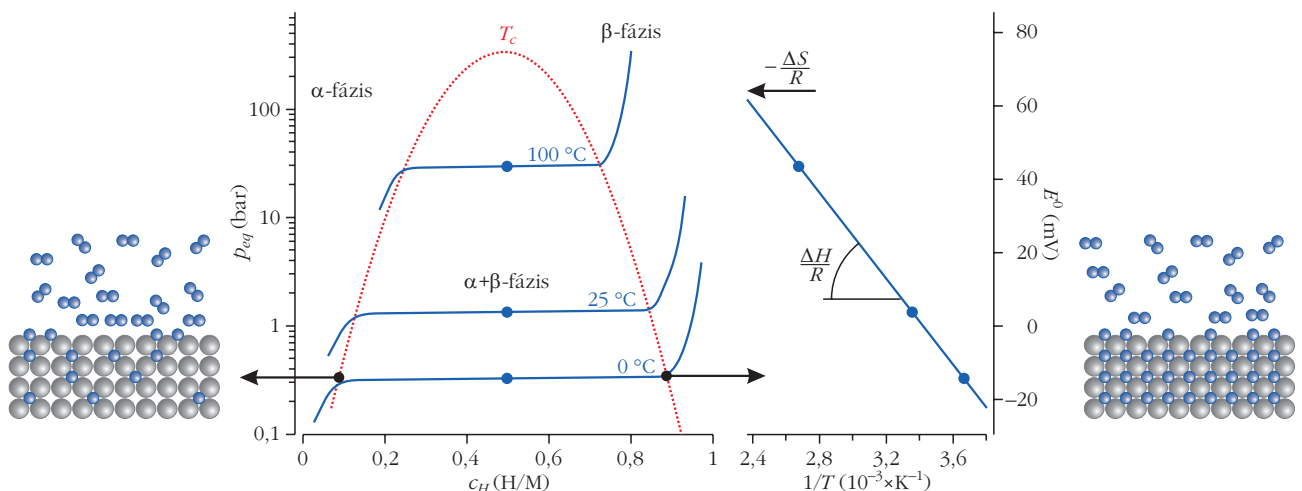
3. ábra. Hidrogén-fém határfelület egydimenziós potenciálgörbéje [15] alapján.

az adszorbens kötési energiái nem bomlanak fel és a hidrogén molekuláris állapotban van jelen a szilárd anyag felületén, addig az utóbbinál a megkötés atomosan történik az anyag térfogatában és új kémiai kötések alakulnak ki a szilárd anyag atomjai, illetve a hidrogénatomok között. Ezt a folyamatot abszorpciónak hívjuk. Az ilyen rendszer legegyszerűbb leírása, amikor egy fém (M) lép reakcióba a hidrogénnel és fémhidrid ( $MH_x$ ) képződik [13]:



E reakció végbemeneteléhez az eredetileg molekuláris formában létező hidrogénnek disszociálnia kell. Amikor a hidrogénmolekula megközelíti a fém felszínét először egy gyenge kötés alakul ki a fém és a hidrogénmolekula között, ami módosítja az eredeti H-H kötést. Ezt követően a hidrogénatomok és a fém atomjai közötti kölcsönös elektronmegosztás eredményeként a hidrogénkötés felbomlik és a fém-hidrogén kötés stabilizálódik [15]. A fém felületétől távol a hidrogén molekuláris állapotában stabil, majd közeledve a felülethez a fiziszorpció útján kialakult kötöt állapot lesz energetikailag kedvező. A felszínhez közel egy adott pont után ugyanakkor már a disszociált

4. ábra. Tipikus nyomás-összetétel izoterma és a hozzá tartozó Van't Hoff-egyenes fém-hidrogén rendszerben [15].



állapot lesz előnyösebb, azonban a hidrogénnek ehhez egy aktivációs energiagátat kell átugrania. Ezen energiagát nagysága a felületet alkotó anyagtól függ. A kemiszorpciót követően a disszociált hidrogénatomok a fémátrixra jellemző periodikus potenciáletteret érzékelnek (3. ábra).

Az (1) reakció termodinamikai leírására a nyomásösszetétel izoterma szolgál (4. ábra), ahol a nyomást a  $c_H$  hidrogénkoncentráció (H/M, vagyis hidrogénatom/fématom egységek) függvényében ábrázoljuk. A hidrogénfelvétel kezdeti szakaszában a fémátrixban még alacsony a hidrogénkoncentráció ( $c_H < 0,1$ ), ekkor a hidrogén oldott állapotban van jelen az anyagban, ez az  $\alpha$ -fázisnak nevezett szilárd oldat. A nyomás növelésével egyre több hidrogénatom oldható fel a mátrixban, egészen addig, amíg a hidrogénkoncentráció egy adott értéket elér. Ekkor elkezdődik a hidridfázis ( $\beta$ -fázis) nukleációja, amelyet egy vízszintes, vagy közel vízszintes plató jellemez az izotermán. A hidridfázis kialakulása után a nyomás ismét növekszik a koncentrációval, ebben a tartományban a hidrogénatomok rácsközi helyekre való beépülése dominál. A plató által jellemzett szakaszban az  $\alpha$ - és  $\beta$ -fázisok együttesen vannak jelen a rendszerben. A platóhoz tartozó nyomás azt mutatja meg, hogy adott hőmérsékleten milyen nyomás mellett tart egyensúlyt a hidrid a gáz halmazállapotú hidrogénnel. Ennél az egyensúlyinál nagyobb nyomás alkalmazásával hidrogénfelvétel érhető el, ha pedig a külső nyomás kisebb, akkor a hidridfázis instabil és hidrogénleadás játszódik le. A plató hosszából az anyag reverzibilis kapacitása állapítható meg.

A plató által jellemzett  $p_{eq}$  egyensúlyi nyomás hőmérsékletfüggő, a kapcsolatot a Van't Hoff-egyenlet írja le [15]:

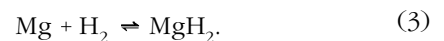
$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0}\right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (2)$$

A fenti összefüggésben az egyensúlyi nyomás mellett megjelenik egy  $p_{eq}^0$  referenciányomás is, amely tipikusan a standard légköri nyomás, valamint a  $T$  hőmérséklet, az  $R$  univerzális gázállandó, továbbá két termodinamikai mennyiség: az (1) egyenlet által leírt átalakuláshoz tartozó  $\Delta H$  entalpia-, illetve  $\Delta S$  entrópiaváltozás. Az utóbbi két mennyiség meghatározható a különböző hőmérsékleteken mért  $\ln(p_{eq}/p_{eq}^0)$   $1/T$  függvényében való ábrázolásával kapott Van't Hoff-egyenles meredeksége, illetve tengelymetszete segítségével (4. ábra). Mivel az entrópiaváltozás többnyire a hidrogén disszociációjához, illetve az azt követő oldódásához köthető, ezért a legtöbb fém-hidrogén rendszerre ez a mennyiség a hidrogén standard entrópiájával becsülhető, azaz  $\Delta S \approx -130 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2$  [15]. A  $\Delta H$  mennyiség a fém-hidrogén kötések, illetve azok erősségét jellemzi, ebből adódóan ez anyagként jelentősen eltérő lehet. A gyakorlati alkalmazásokkal szemben állított követelmények alapján megbecsülhető egy ideális entalpiatartomány, hidrogéntárolás szempontjából az ezen tartományba eső  $\Delta H$ -val

rendelkező anyagok lehetnek megfelelőek. A gyakorlatban is használt protonáteresztő membrános tüzelőanyag-cella elvárt működési tartománya szobahőmérséklet és  $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$  közötti, valamint  $p_{eq} = 0,3\text{--}1 \text{ MPa}$ , így az ideális entalpiatartomány körülbelül  $\Delta H = -30$  és  $-45 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$  közé esik [13, 16].

## A magnézium

Napjainkban számos kutatás irányul különböző szilárd fázisú hidrogéntároló anyagok kifejlesztésére. A fémek jelentős része képes reakcióba lépni a hidrogénnel, azonban különböző okok miatt csak kevés anyag alkalmas hidrogéntárolásra. Ezek közül az egyik legkiemelkedőbb a magnézium, amely 7,6 tömegszázalék hidrogént képes megkötni [17], ami magasabb, mint bármely más fém-hidrogén rendszer értéke. A magnézium hexagonális kristályszerkezettel rendelkezik, ami a hidrogénabszorpció során – az alábbi reakció szerint – tetragonális szerkezetű (5. ábra) magnézium-hidriddé ( $\beta\text{-MgH}_2$ ) alakul át:

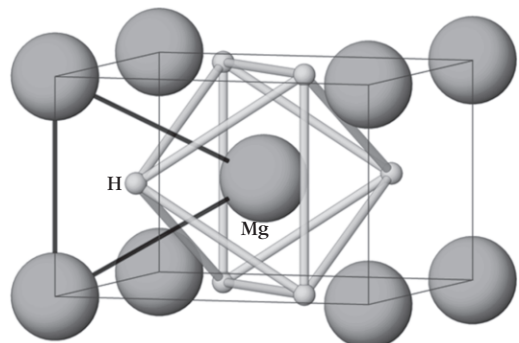


Nagy nyomás (néhány GPa) hatására a  $\beta\text{-MgH}_2$  metastabil, ortorombos szerkezetű  $\gamma\text{-MgH}_2$  fázissá alakul át.

A hidrogénkapacitásán túl a magnézium talán egyik legfontosabb előnyös tulajdonsága alacsony ára, valamint széles körű elérhetősége. Emellett – a többi hidrogéntároláshoz használt fémhez képest – kis sűrűségű, ami mobil alkalmazások szempontjából fontos. Hidrogéntárolás szempontjából – ezen tulajdonságok együttese miatt – ma talán a magnézium kecsegtet a legjobb reményekkel.

A fentebb említett pozitív tulajdonságok ellenére az elemi magnézium önmagában nem ideális hidrogéntároló anyag. Ennek oka, hogy előnye mellé néhány hátrányos tulajdonság is társul. A (3) kémiai reakciót termodinamikai oldalról megközelítve elmondható, hogy a  $\text{MgH}_2$  hidridfázis kialakulásához szükséges entalpia  $\Delta H = -75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ , a folyamat során bekövetkező entrópiaváltozás pedig  $\Delta S = -130 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2$  [16]. A magas  $\Delta H$ -érték azt jelzi, hogy a  $\text{MgH}_2$  meglehetősen stabil, az optimálisnál számottevően magasabb

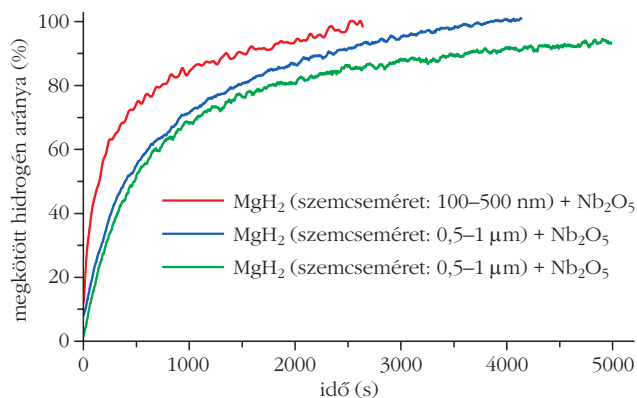
5. ábra.  $\text{MgH}_2$  tetragonális kristályszerkezete.



képződési entalpiával rendelkeznek. Ez az alkalmazhatóság szempontjából nyilvánvalóan hátrányos, hiszen a  $\text{MgH}_2$  képződéséhez tartozó entalpiát, illetve entrópiát összevetve a (2) Van't Hoff-egyenlettel, a hidrogéndeszorpcióhoz szükséges hőmérséklet 0,1 MPa nyomás mellett is meghaladja a 300 °C-ot. A termodinamikai akadály mellett az abszorpció és deszorpció folyamatok alacsony sebessége jelenti a legnagyobb problémát magnézium-alapú rendszerekben. A lassú kinetika több okból ered, egyrészt a hidrogén disszociációja a felületen meglehetősen lassú, továbbá a magnézium rendkívül reakcióképes az oxigén felé, felületén általában vékony (3–4 nm vastag) oxidréteg van jelen. Ez az oxidréteg jelentős gátat képvisel, számottevően lassítja a reakció sebességét [18]. A felületi  $\text{MgO}$ -rétegen történő hidrogén disszociációhoz közel kétszer nagyobb aktivációs energia társul, mint a tiszta  $\text{Mg}$ -felülethez, ami azt eredményezi, hogy a hidrogénmolekulák disszociációja nem, vagy csak nagyon lassú ütemben zajlik le a hibamentes oxidréteg jelenlétében.

A fenti problémák áthidalása céljából alapvetően két különböző módszer merült fel. Az egyik megoldás során a hidrogénmolekulák felületi disszociációs képességét növelhetjük úgy, hogy a szilárd fázisú rendszerhez fénoxid-, illetve átmenetifém-katalizátorokat adalékolunk. Megkötéskor a katalizátorok a H-H kötést (deszorpció során az abszorbeált anyag és a hidrogén atomok közötti kötést) erőteljesen gyengítik. A katalizátorrészecskék nemcsak hátráltatják a szemcsék felületén kialakuló oxidréteg kialakulását, hanem a szemcsehatárok mentén növelik a disszociált hidrogénatomok diffúzióját, ezáltal javítva az abszorpció/deszorpció sebességét. Jelenleg számos intézet végez alapkutatásokat a kapacitás további növelése mellett a gyors kinetikára, az alacsony abszorpció/deszorpció hőmérsékletre, a tartósságra és a hosszú élettartamra vonatkozóan. Az elmúlt évtizedben R. Bormann (GKSS Forschungszentrum, Hamburg) csoportjának  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -,  $\text{V}_2\text{O}_5$ -,  $\text{TiO}_2$ -katalizátorok segítségével jelentősen sikerült javítani a hidrogén leadás/felvétel kinetikáját [19].

Az igazi anyagkutatási áttörést azonban a nano- vagy ultrafinom-szemcsés anyagok robbanásszerű elterjedése jelenti, köszönhetően annak, hogy durvaszemcsés társaikhoz képest ezen rendszerek jelentősen eltérő tulajdonságokkal rendelkezhetnek. Nanokristályos anyagokban a 10–100 nm átmérőjű kristallitokat elválasztó szemcsehatárok térfogati hányada drasztikusan megnő a polikristályos anyagokéhoz képest, az azokat felépítő atomok gyengébben kötődnek a szemcséhez, mint a klaszter belsejében levő társaik. A nanokristályos rendszerekre jellemző nagy fajlagos felület a hidrogéndeszorpció entalpiájának csökkenését eredményezi [16]. A szemcseméret csökkentésével jelentősen javul a kinetika is, hiszen szemcsehatárok mentén a hidrogéndiffúzió aktivációs energiája kisebb, mint a (majdnem) tökéletes kristályrácsban. Ezek a szemcsehatárok végeredményben a hidrogénszorpció során az anyagtranszport legfontosabb csatornáiként szolgálnak [17, 18]. A nagyobb



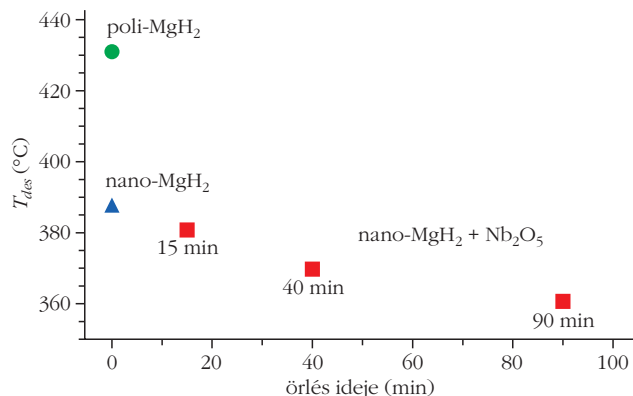
6. ábra.  $\text{MgH}_2$  H-abszorpció görbéi ( $T = 300$  °C,  $p = 8,5$  atm) katalizátor jelenlétében, különböző részecskemérettel [21].

fajlagos felület egyben azt is jelenti, hogy több olyan, a kemisorpció szempontjából aktív hely áll rendelkezésre, ahol a (3) reakció végbemehet.

## A nagyképlékeny deformáció hatása a H-tárolásra

Nanoszerkezetű hidrogéntároló anyagok előállításának egyik legelterjedtebben használt módszere a nagyenergiás golyós őrlés (HEBM), itt a kezdetben mikronos átmérőjű porszemcsék az edzett acél vagy wolframkarbid golyókkal való ütközéseik során nagymértékű képlékeny deformációt szenvednek el. A folyamat alatt egyrészt a porszemcsék is felaprózódnak, másrészt nagyszögű szemcsehatárok által elválasztott nanométeres kristallitok alakulnak ki bennük. Az ilyen képlékeny deformációs technikákkal előállított anyagokat a szemcsefinomodáson túl a rácshibák (diszlokációk, ikerhatárok) nagy sűrűsége is jellemzi. A különböző rácshibák mentén – a szemcsehatárokhoz hasonlóan – a diffúzió aktivációs energiája kisebb, mint a hibamentes rácsban, azaz a diszlokációk tovább gyorsíthatják a hidrogénatomok diffúzióját. Az ilyen, HEBM módszerrel előállított nanokristályos  $\text{MgH}_2$  porokban mind az abszorpció, mind a deszorpció jelentősen gyorsabban játszódik le, mint a referenciaként használt őrletlen minta esetén [20]. A 6. ábrán jól látható, hogy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  katalizátor hozzáadásával a megkötött hidrogén mennyisége időben gyorsabban nő, mint a tisztán nanokristályos  $\text{Mg}$  esetében, mi több, ha a porszemcsék mérete a 100–500 nm-es tartományig csökken, a kinetika tovább javul [21]. Ezzel párhuzamosan a hidrogén leadás/felvétel  $T_{des}$  hőmérséklete is előnyösen módosul, ha a kristallitok méretét a nanométeres tartományig csökkentjük (7. ábra). Jól látható, hogy a hagyományos polikristályos  $\text{MgH}_2$  deszorpció hőmérséklete több mint 40 °C-kal csökkent a golyós őrlés során kialakuló nanoszerkezet hatására, ami fénoxid-katalizátor hozzáadásával tovább javítható [22].

A hidrogéntárolás szempontjából az elmúlt években került az érdeklődés homlokterébe a tömbi minták előállítására is alkalmas extrém deformációs tech-



7. ábra. Poli- és nanokristályos MgH<sub>2</sub>, valamint különböző ideig őrlött MgH<sub>2</sub> + 2 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deszorpciós hőmérséklete [22].

nika, az úgynevezett nagy nyomású csavarás (HPT). A HPT során a korong alakú minta két üllő közé kerül, adott, néhány GPa nagyságú függőleges irányú terhelés mellett az alsó üllő forog, míg a felső üllő áll [23]. Az érintkező felületeken fellépő tapadási súrlódás következtében a korong alsó és felső síkja az üllőkkel együtt mozog, így az anyag a csavarás során hatalmas nyírás deformációt szenved el, mikroszerkezetében jelentős változások mennek végbe [24]. Ha magnéziumporhoz nikkelt adalékotunk, akkor a HEBM és HPT módszerek együttes alkalmazása során szilárd fázisú reakció révén nanokristályos intermetallikus Mg<sub>2</sub>Ni fázis jön létre [25, 26], amely a kisebb hidrogéntároló kapacitása ellenére alacsonyabb deszorpciós hőmérséklettel és hasonló kinetikával rendelkezik, mint a tiszta nanokristályos magnézium [27]. A HPT-folyamat során keletkezett hatalmas mennyiségű rácshiba révén a megkötött hidrogén mennyisége eléri az elméletileg meghatározott maximális értéket [24].

## Mit hozhat a jövő?

Az Európai Hidrogén és Tüzelőanyag-cella Platform jövőképe szerint 2025 és 2050 között a hidrogén piaci részesedése erőteljesen növekedni fog, amely speciális infrastruktúra kialakítását kívánja meg a hidrogén előállítása, tárolása és szállítása számára [28]. A folyékony és a gáz halmazállapotú hidrogént főként csővezetéseken szállítják, amelyek jelenlegi hossza Európában még alig haladja meg az 1500 km-t. A kialakítandó nagy kiterjedésű csővezeték-hálózatokba csatlakoznak majd a megújuló energiaforrásokon alapuló decentralizált hidrogéntermelő egységek, a nagyobb helyhez kötött felhasználók, töltő központok és üzemyagtöltő állomások, valamint a háztartási, ke-

reskedelmi és ipari végfelhasználók [3]. A vezetékek és a hidrogéntároló tartályok anyagaival kapcsolatos, a gazdaságosság és biztonság szempontjából legfőbb követelményeket teljesíteni fogják. A hidrogén szilárd anyagokban történő tárolására az eddigi alapkutató-sokra épülve gazdaságos és technikailag kiforrott eljárások jönnek létre. Az új anyagok előállítására, forgalmazására és újrahasznosítására új, speciális iparág fog születni.

## Irodalom

- International Energy Agency: *Key World Energy Statistics 2017*.
- I. P. Jain, C. Lal, A. Jain, *Int. J. of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5133–5144.
- Hidrogén és Tüzelőanyag-cella Nemzeti Technológiai Platform (HTC Platform): *A HTC Platform kutatási stratégiájának megvalósítási terve a hazai hidrogéngazdaság megalapozására*. 2010.
- <https://www.alstom.com/coradia-ilint-worlds-1st-hydrogen-powered-train>; <https://www.youtube.com/watch?v=O3bUE9uHkqM>
- R. von Helmolt, U. Eberle, *J. Power Sources* 165 (2007) 833–843.
- N. Z. A. K. Khafidz, Z. Yaakob, K. L. Lim, S. N. Timmiati, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 13131–13151.
- C. Lu, J. Zou, X. Shi, X. Zeng, W. Ding, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 2239–2247.
- C. Pohlmann, B. Kieback, L. Röntzsch, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 8331–8339.
- R. R. Shahi, A. Bhatnagar, S. K. Pandey, V. Dixit, O. N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 14255–14261.
- A. Grill, J. Horky, A. Panigrahi, G. Krexner, M. Zehetbauer, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 17144–17152.
- J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, S. Liao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 289–311.
- R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, *J. Power Sources*, 159 (2006) 781–801.
- J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 656–675.
- L. Schlappbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353–358.
- A. Züttel, *Materials Today* 6 (2003) 24–33.
- K-F. Aguey-Zinsou, J-R. Ares-Fernández, *Energy and Environmental Science* 3 (2010) 497–676.
- I. P. Jain, P. Jain, A. Jain, *J. Alloys Compounds* 503 (2010) 303–339.
- M. Krystian, M. J. Zehetbauer, H. Kropik, B. Mingler, G. Krexner, *J. Alloys Compounds* 509S (2011) S449–S455.
- W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compounds* 315 (2001) 237–242.
- Á. Révész, D. Fátay, T. Spassov, *J. Alloys Compounds* 434–435 (2007) 725–728.
- Á. Révész, D. Fátay, D. Zander, T. Spassov, *J. Metastable and Nanocrystalline Materials* 24–25 (2005) 447–450.
- D. Fátay, Á. Révész, T. Spassov, *J. Alloys Compounds* 399 (2005) 237–241.
- R. Z. Valiev, R. K. Ishlamgaliev, I. V. Alexandrov, *Progress Mater. Sci.* 45 (2000) 103–189.
- Á. Révész, Zs. Kánya, T. Verebélyi, P. J. Szabó, A. P. Zhilyaev, T. Spassov, *J. Alloys Compounds* 504 (2010) 83–88.
- Á. Révész, M. Gajdics, T. Spassov, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 8342–8349.
- M. Gajdics, M. Calizzi, L. Pasquini, E. Schaffler, Á. Révész, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 9803–9809.
- Á. Révész, M. Gajdics, *Mater. Science Forum* 885 (2017) 67–73.
- [http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/documents/hfp\\_ip06\\_final\\_20apr2007.pdf](http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/documents/hfp_ip06_final_20apr2007.pdf)