

Adszorpciós hidrogéntárolás

Gyorsan fejlődő társadalmunkban központi probléma az energiaigény nagymértékű fokozódása, emellett azonban a környezetvédelmi szempontok is egyre fontosabbá válnak. A fosszilis energiaforrásoktól rendkívül nagymértékben függünk, legfőképpen a közlekedésből kifolyólag, amely szinte teljes mértékben erre épül. A fosszilis energiaforrások azonban korlátozott mennyiségben vannak jelen, és a környezetre is negatív hatással vannak az égésük során keletkező szén-dioxid és egyéb káros gázok miatt. Emiatt szükség van alternatív, zöld energiaforrásokra, amelyek hasonló mennyiségű energiát képesek biztosítani, könnyen hozzáférhetőek, és nincsenek káros hatással környezetünkre.

Az utóbbi évtizedekben a hidrogén is előkerült mint potenciálisan zöld energiaforrás, mind helyhez kötött, mind mobilis energiaforrásként. Előnye, hogy előállításakor víz keletkezik, így teljes mértékben károsanyag mentes, valamint víz bontásával elő is állítható. Súlyra viszonyított energiasűrűsége nagy, közel háromszor nagyobb mint a megfelelő, üzemanyagként használt szénhidrogéneknek. Ez alapján megfelelő lehetne mobilis energiahordozóként például gépjárművekben, hiszen kisebb tömeget kellene szállítani, miközben azonos energiamennyiséget képviselne.

Nagy nehézséget okoz azonban a hidrogén tárolása. Bár tömeg szerinti energiasűrűsége nagy, térfogatra vonatkoztatva korántsem, így a megfelelő szénhidrogénekhez viszonyítva, azonos mennyiségű energia esetén tárolásához jóval nagyobb, nehezebb tartály szükséges. Ezért a legfőbb célja a kutatásoknak a hidrogén tárolásához szükséges térfogat minimalizálása.

A fő elvárások az adott hidrogéntárolási technológiával szemben [1], hogy legyen biztonságos és gazdaságos, nagy energiasűrűség legyen elérhető vele, a használt tárolóegység legyen ellenálló külső hatásokkal szemben (mechanikai hatás, nyomás, hőmérséklet), valamint hosszútávú alkalmazása után se változzon nagymértékben a kapacitása.

A gázok kritikus hőmérsékletük felett nem cseppfolyósíthatóak. A hidrogén kritikus hőmérséklete azonban rendkívül alacsony (32,98 K), így átlagos körülmények közötti tárolása csak gáz formájában lehetséges. Folyadékhoz közeli sűrűség eléréséhez nagyon nagy nyomás szükséges, amely csak megfelelő, nagy nyomásnak is ellenálló tartályokban lehetséges [2]. A jelenleg rendelkezésre álló tartályok súlya relatíve kicsi, valamint 700 bár nyomást is kibírnak, azonban áruk jelentős, valamint a rendszerben uralkodó nagy nyomás miatt külső hatásokkal szembeni ellenállásuk nem megfelelő mobilis használat esetén.

Megoldás lehet a kritikus hőmérséklet alatti, folyadék halmazállapotban történő tárolás. Ennek nagy előnye, hogy a folyékony hidrogén sűrűsége nagyságrendekkel nagyobb a szobahőmérsékleti hidrogéngáznál (Gáz: $0,09 \text{ kg/m}^3$; folyadék: $70,8 \text{ kg/m}^3$). Legnagyobb hátránya, hogy a hidrogén cseppfolyósításához nagy energia szükséges, drága folyamat, valamint az előállított cseppfolyós hidrogén megfelelő tárolásáról is gondoskodni kell. Emellett a folyékony hidrogén folyamatos hűtését is meg kell oldani, valamint párolgásával is számolni kell: amennyiben egy folyékony hidrogénnel működő gépjárművet egy hétig magára hagyunk, a teljes üzemanyagmennyiség elpárolog.

Másik megoldás lehet a hidrogén tárolása vegyületeiben. Erre példa a fém-hidridek, amelyek megfelelő nyomáson és hőmérsékleten képződnek fém és hidrogén reakciójából. A szükséges körülmények a fém anyagi minőségétől függenek. Természetesen itt általában nem tiszta fémről van szó, inkább intermetallikus vegyületekről, ötvözetekről. Előnyük, hogy a hidrogén tárolása ebben az esetben reverzibilis, felszabadításához megfelelő hőmérséklet szükséges. Mivel magas hőmérséklet szükséges a hidrogén képződéséhez, ezért ez a tárolási mód biztonságos, hiszen a hidrogén véletlen keletkezésének esélye alacsony. Ezek a fém-hidridek könnyen hozzáférhetőek, azonban drágák, és nagy súlyuk ellenére a belőlük felszabaduló energia mennyisége alacsony, mivel a hidrogén felszabadításához magas hőmérséklet, így energia befektetése szükséges. Megoldás lehet a komplex hidridek használata (pl: NaBH_4 , LiAlH_4), amelyek hidrogéntároló kapacitása nagyobb, mint az említett fém-hidrideké, nem igényelnek nagy hőmérsékletet, csupán vizet és megfelelő katalizátort a hidrogén felszabadításához, emellett ezek is nagy mennyiségben hozzáférhetőek.

A hidrogén térfogatának csökkentésére alkalmas további lehetőség a hidrogéngáz adszorpciója. Előnyük az adszorpció/deszorpció gyors sebessége, valamint a reverzibilitásuk. Ahhoz, hogy az így történő tárolás effektív legyen, nagy mennyiségű gáz adszorpciója szükséges a pórusokban. A hidrogénmolekulák gyenge kölcsönhatása miatt, valamint számos porózus anyag felületének vizsgálata alapján azonban azt lehet megállapítani, hogy nagy kapacitás jelenleg csak 80 K alatt érhető el [3]. Jelenleg úgy látják, hogy a ma elterjedt nagy fajlagos felületű adszorbensekkel szobahőmérsékleten nagy hidrogéntárolási kapacitás elérése nehézkesen megvalósítható a kötőhelyek kis energiája, valamint a felületek heterogenitása miatt. Ilyen például az aktív szén, ahol a kis kötési energia szab határt a kapacitásnak. Történtek kutatások kivételesen nagy fajlagos felületű adszorbensekkel is, ezek esetében nagy kapacitást szintén csak alacsony hőmérsékleten értek el, feltehetőleg a kis adszorpciós entalpia következtében. A cél ezért olyan porózus anyagok kifejlesztése, amelyek nagy fajlagos felület

mellett a hidrogén számára nagy energiájú kötőhelyekkel is rendelkeznek. Ilyen adszorbenssel feltehetőleg elérhetővé válna a kívánt nagyságú hidrogénadszorpciós kapacitás szobahőmérsékleten. Az adszorpciós entalpia növekedésével azonban a deszorpció mértéke csökken, így a megfelelő alkalmazhatóság érdekében az optimum megtalálása szükséges. A következőkben a nagyszámban kutatott adszorbensek közül néhány bemutatása következik, a teljesség igénye nélkül.

Szén alapú adszorbensek kutatása a legnagyobb volumenű. Ennek oka ezen anyagok alacsony sűrűsége, a nagy fajlagos felülete és pórus térfogata, a nagy termikus és kémiai stabilitásuk valamint a nagy mennyiségben való előállítás lehetősége. Emellett fontos még a kötésiállapotainak széleskörű varianciája (sp^3 , sp^2 , sp), és allotróp módosulatainak nagy száma, ide értve például a fullerént, grafitot, grafént, szén-nanocsöveket. A szén alapú vegyületek pórusmérete igen változatos, széles határok között mozog, mikropórustól (<2 nm), mezopórusokon keresztül (2-50 nm), egészen a makropórusokig (>50 nm) terjed. Mivel a pórusos szén alapú adszorbensek pórusmérete leggyakrabban mikropórusos, így kis molekulák adszorpciójára, így hidrogénre is jól alkalmazható.

Aktív szén esetében az adszorbeált hidrogén mennyisége 0,2-5,5 tömegszázalék közötti tartományba esik. Alacsony hőmérsékleten (77 K), és viszonylag alacsony nyomáson (1-10 bár) 2,5 tömegszázalék, míg magasabb nyomáson (60 bár) 5,5 tömegszázalék az adszorbeált hidrogén mennyisége. Ez az érték azonban a hőmérséklet növekedésével nagymértékben lecsökken, szobahőmérséklet közelében és 100 bár nyomáson csupán 1 tömegszázalék. A szén alapú aerogélek nagy fajlagos felülettel, és az aktív szénhez képest nagyobb adszorpciós entalpiával rendelkeznek, amelynek köszönhetően nagyobb mértékben képesek hidrogén adszorpciójára. A nagyobb adszorpciós képesség azonban szintén alacsony hőmérsékleten jelentős csupán, 77 K-en és 20 bár nyomáson 5,3 tömegszázalék hidrogén adszorpciójára képesek.

Kutatások alapján az adszorbenseknél nem csupán a teljes fajlagos felület befolyásolja a hidrogéntárolási kapacitást, hanem a megfelelő méretű ($\sim 0,7$ nm) mikropórusok fajlagos térfogata is, amely pórusokon a hidrogén adszorpciója jelentős. A megfelelő zeolitok nagyszámban tartalmaznak mikropórusokat, amelyek mérete ezen tartományba esik, így ezeket széntartalmú adszorbensek templátjaként felhasználva, megfelelő méretű mikropórusban gazdag szén alapú adszorbenshez juthatunk. Béta-zeolit templátként való felhasználásával nagy rendezettséget mutató, zeolitszerű mikropórusos széntartalmú adszorbenst állítottak elő, amely

hidrogéntárolási kapacitása 20 K hőmérsékleten és 20 bár nyomáson 6,9 tömegszázalék. Az így előállított adszorbensek fajlagos felülete legfeljebb $3200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, amelynek jelentős része (legfeljebb 76%-a) mikropórus. A szén alapú adszorbensek adszorpciós kapacitásának további növeléséhez megpróbálkoztak a mezopórusok aktiválásával további mikropórusok előállítása érdekében. Ez az aktiválás történhet mind fizikai, mind kémiai úton. A fizikai aktiválást főként szén-dioxiddal, kémiai aktiválást pedig kálium-hidroxiddal végezték. Mindkét módszerrel figyelemre méltó kapacitásbeli növekedést tapasztaltak. Különösen a kémiai aktiválás nagyon ígéretes a folyamathoz szükséges alacsony hőmérséklet, a kapott adszorbens jól definiált mikropórus eloszlása és a nagy mikropórus térfogata miatt.

A teljes fajlagos felület, valamint a mikropórusok felületének nagysága mellett fontos faktor még a hidrogén adszorpciós entalpiája is, amely nagymértékben befolyásolja a hidrogéntároló rendszerek teljesítményét, hiszen ez határozza meg, hogy milyen hőmérsékleten játszódik le az adszorpció. Az adszorpciós entalpia nagyságát a hidrogén és a felület közti kölcsönhatás határozza meg. Nagy entalpia esetén a tárolóegység töltési folyamata effektív, míg kis entalpia értéken a hidrogénleadási képessége. A cél az egyensúly megtalálása, tehát a nagy hidrogéntárolási kapacitás elérése, valamint közel szobahőmérsékleten az adszorbeált hidrogén jelentős részének visszanyerhetősége.

A széntartalmú adszorbens és a hidrogén között gyenge kölcsönhatás alakul ki, általában 4-8 kJ/mol nagyságú, amely kriogén hőmérsékleten lehetővé teszi a hidrogén reverzibilis tárolását, azonban szobahőmérséklet közelében alacsony hidrogéntárolási kapacitást eredményez. Ez alapján megállapítható, hogy a kis kötési energia az, amely korlátozza a széntartalmú adszorbensek hidrogéntárolási kapacitását. Mind elméletben, mind gyakorlatban demonstrálták már, hogy az adszorpciós entalpia értékére nagy hatással van a pórusméret: az adszorpciós entalpia jelentősen nő a pórusméret csökkenésével. Beszámoltak karbidból származtatott porózus széntartalmú adszorbensekről, amelyek kisméretű mikropórusai 11 kJ/mol nagyságú adszorpciós entalpiával rendelkeznek. Úgy gondolják, hogy a kis pórusméret miatt a hidrogén képes egyszerre több pórusfállal is kölcsönhatásba lépni, amely következménye a nagy adszorpciós entalpia érték.

A nagy fajlagos felületű széntartalmú adszorbensek felületi funkcionálizálása fokozhatja a szénváz polaritását, amely hatására növekedhet az adszorbens-hidrogén kölcsönhatás nagysága, ez pedig nagyobb hidrogéntárolási kapacitást eredményez. Megállapítható, hogy a különböző minőségű heteroatomok különböző mértékben befolyásolják a váz polaritását, így eltérő mértékben növelik a kölcsönhatás nagyságát. Az irodalomban sokfajta kis mólsúlyú

heteroatom, például a lítium, bór hatását vizsgálták. Az így kapott dópolt adszorbensek hidrogéntárolási kapacitása potenciálisan megközelítheti a kutatók által kitűzött célt, amely felett a hidrogén mobilis energiahordozóként is versenyképes lehet.

A bórral való dópólást tekintik a legeffektívebb opciónak arra, hogy erős hidrogén-szén kölcsönhatás alakuljon ki, és ezzel magas hidrogénadszorpciós kapacitást érjenek el. Az elméleti számolások azt mutatták, hogy a szén-hidrogén kölcsönhatás 4-8 kJ/mol értékét a bórral való dópólás nagymértékben megnövelheti, 15-35 kJ/mol adszorpciós entalpiát eredményezve. Ennek oka feltételezhetően a hidrogén telített σ orbitáljának és a bór üres p_z orbitáljának kölcsönhatása. Az irodalomban azonban kevés olyan közleményt találunk, amelyben valamilyen bórral dópolt széntartalmú adszorbens kísérleti szintézisét megvalósították, és ezen kísérletek között is csak néhány járt sikerrel. Az egyik közleményben például bór tartalmú polimer prekursorokat fejlesztettek ki, amellyel sikeresen dópolták a mikropórusos széntartalmú adszorbenst, 7,2% bórtartalmat elérve. Ennek hatására a kölcsönhatás energiája 12,47 kJ/mol-ra növekedett az első adszorbeált réteg esetében, és a további rétegek esetében is erős kölcsönhatás alakult ki, 10,8 kJ/mol energiával. Ez a dópólásmentes adszorbensek hidrogén adszorpciós entalpiájánál jelentősen nagyobb. A legnagyobb nehézsége a bórral való dópólásnak az, hogy megfelelően diszpergált réteget hozzunk létre az adszorbens felületén anélkül, hogy nagyobb bór klaszterek alakulnának ki, valamint a dópólás hatására a fajlagos felület csökkenésének minimalizálása.

A lítiummal való dópólás is jó megoldás lehet elektrosztatikus kölcsönhatások indukálására a hidrogén és szén között, ezzel növelve a hidrogén adszorpciós készségét. Itt azonban ugyanolyan problémákba ütközünk, mint bór esetében. Előállításukról kevés közlemény jelent meg, szintézisük során a lítium aggregátumok kialakulását nehéz megakadályozni. A kötési energiák a dópólás hatására nagymértékben megnöttek, így amennyiben a szintézis során felmerülő problémákat ki tudják küszöbölni, megfelelő megoldást nyújthatnak az így készült adszorbensek is.

Másik megoldást kínál az, hogy az adszorpció módját változtatjuk meg [4]. Az adszorbenshez kötött megfelelő fémkatalizátor felületén a hidrogén disszociáció közben adszorbeálódik, majd a megkötött hidrogén diffúzióval az adszorbensváz felületéhez vándorol, és azon kötődik meg. Természetesen ahhoz, hogy ez a folyamat lejátsszódjon, a hidrogénnek képesnek kell lennie a vándorlásra a katalizátor és az adszorbens között. A használt fémkatalizátor lehet például platina, palládium, nikkel, vagy ruténium. Az ilyen formájú dópólás akkor lehet igazán

hatékony, ha kisméretű fém részecskéket diszperz módon oszlatjuk el a felületen, hiszen így a fém fajlagos felülete maximális, és a hidrogén nagyobb felületen képes megkötődni, majd disszociálni. Emellett a fém-szén határfelület is így a legnagyobb, elősegítve a hidrogén diffúzióját a szén felületére. Mivel a szén jelen esetben mint hidrogén akceptorként (receptor) van jelen a rendszerben, így túl nagy mértékű dópolás esetén a hidrogén adszorpciót korlátozó tényező a szabad szén mennyisége lesz. Az ezt vizsgáló kísérlet során 5 tömegszázalékban platinával dópolt széntartalmú adszorbenst keverték össze dópolatlan széntartalmú adszorbenssel különböző arányában, és vizsgálták a hidrogénadszorpciós kapacitást. Arra az eredményre jutottak, hogy a nem dópolt szén - dópolt szén tömegarányának el kell érnie a 20:1 arányt ahhoz, hogy a korábban említett limitáló faktor megszűnjön.

A katalizátor fém minősége is természetesen befolyásolja a hidrogénadszorpciós kapacitást. Összehasonlítva a ruténiumot, platinát és nikkelt, megállapítható, hogy a hidrogéntárolási kapacitás a felsorolt sorrendben csökken, tehát a legnagyobb kapacitást ruténium-szén esetében érték el, míg a legkisebbet nikkel-szén esetében. Ennek oka valószínűleg a különböző fémek felületén egyensúlyban megkötött hidrogén mennyiségében való eltérés.

A szén fajlagos felületének növelésével is növekvő hidrogéntárolási kapacitást figyelhetünk meg a molekuláris hidrogénadszorpcióval megegyező módon. Tiszta, nagy fajlagos felületű ($\sim 2500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) széntartalmú adszorbens esetén 298 K-en és 10 MPa nyomáson 0,6 tömegszázalék hidrogén adszorbeálódott. Az adszorbenst 6 tömegszázalék platinával dópolva a hidrogéntárolási kapacitás 1,2 tömegszázalékra emelkedett. Nagyobb fajlagos felületű ($\sim 3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) széntartalmú adszorbens vizsgálata esetén a dópolásmentes adszorbens hidrogén mennyisége 0,7 tömegszázaléknak, míg dópolt esetben 1,3 tömegszázaléknak adódott. Ennek magyarázata az, hogy a nagyobb fajlagos felületű adszorbens több adszorpciós kötőhelyet biztosít a keletkező disszociált hidrogének részére.

Az említett dópolással párhuzamosan használható a korábban leírt anyagokkal történő dópolás is, például bórral vagy lítiummal, ezzel tovább erősítve a hidrogén és a szén (receptor) közötti kölcsönhatást. Megjegyzendő, hogy a dópolás nem csupán a hidrogén - szén kölcsönhatást erősíti meg, hanem a szén - katalizátor kölcsönhatást is, amely a hidrogén fémkatalizátor felületéről a szén felületére történő átlépését is megkönnyíti. Több közlemény alapján az állapítható meg, hogy a nitrogénnel történő dópolás is jótékony hatással van az adszorpciós folyamatokra, csökkenti a hidrogén disszociációjához szükséges energiát, valamint növeli a fémkatalizátor felületi eloszlását.

A porózus szén adszorbensek mellett megvizsgálták a grafit alapú rendszereket is [5]. Ebben az esetben a grafitrétegek közé juttatnak be megfelelő heteroatomokat ezáltal interkalációs vegyületeket létrehozva, amelyek pozitív hatással lehetnek a grafit hidrogénadszorpciós kapacitására. Ilyen heteroatomok lehetnek például az alkálifémek, legfőképpen a kálium, a rubídium és a cézium, azonban történtek kísérletek fluorral is.

A grafit fluorral képzett interkalációs vegyülete a kutatások alapján igen ígéretes eredményeket mutatott, hiszen a hidrogén adszorpciós energiája ebben az esetben 12 kJ/mol szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten. Alkálifémeknél cézium esetében a hidrogén adszorpciós energiája a mérések alapján 14,9 kJ/mol-nak adódott, amely szintén erős kölcsönhatásra utal. A grafit alapú adszorbensek esetében a hidrogénadszorpciót azonban nem a kötési energia korlátozza, hanem a hidrogén diffúziójának sebessége. A hidrogén kezdetben gyorsan adszorbeálódik, azonban a sebessége az adszorpció előrehaladtával nagymértékben lelassul. A diffúziós együtthatója a hidrogénnek a grafit esetében egy nagyságrenddel kisebb, mint egyéb szén alapú adszorbenseknél, és leginkább a molekula nagyságú pórusokkal rendelkező zeolitokhoz hasonló. Emiatt alacsony hidrogéntárolási kapacitás érhető el a jelenleg kutatott grafit alapú adszorbensekkel.

További lehetőség lehet a szén nanocsövek felhasználása hidrogén adszorbensként. A kezdeti biztató eredmények nagyszámú kutatást inspiráltak, azonban ezen eredményekről később kiderült, hogy pontatlanok voltak. A pontatlanságot több tényező is okozhatta: a szén nanocsövek nem megfelelő tisztasága, az adszorbeált hidrogén víztartalma, a mérés pontatlansága, és a hidrogén adszorpciós mechanizmusának nem megfelelő ismerete. A mai kutatások alapján a szén nanocsövek magas hőmérsékleten csupán kismennyiségű hidrogén adszorpciójára képesek. Ezek az anyagok általában kisebb fajlagos felülettel és pórustérfogattal rendelkeznek, mint más széntartalmú adszorbensek. Ennek következtében hidrogénadszorpciós kapacitásuk is alacsonyabb, szobahőmérsékleten és 100 bár nyomáson az 1 tömegszázalékot sem érik el. Ez az érték természetesen növekszik a hőmérséklet csökkenésével: 77 K-en 2,4 tömegszázalék hidrogén adszorpciójáról számoltak be nagy tisztaságú, egyfalú szén nanocső esetében. A kutatások eredményei azonban nagymértékben szórnak, és sok esetben ellentmondásokat is tartalmaznak, ennek oka feltehetőleg a különböző tisztaságú, és pórusméretű szén nanocsövek alkalmazása. Az elméleti kutatások sokkal koherensebb eredményt adnak, és ezek alapján megállapítható, hogy szobahőmérsékleten a szén nanocsövek feltehetőleg nem lesznek versenyképesek az egyéb adszorbensekkel szemben.

Azonban a szén nanocsövek felszíne is módosítható, amely hatására nagymértékben növekedhet a hidrogénadszorpció kapacitása. Egy kutatásban titán atomok adszorpcióját modellezték egyfalú nanocsövek felületére [6]. Ezen titán atomok elméletben képesek atomonként maximálisan négy hidrogénatom erős kölcsönhatással való megkötésére. A számolások alapján kapott kötési energia nagysága alapján arra következtettek, hogy a kölcsönhatás kemisorpció és fizisorpció kombinációjából alakul ki. Ez alapján nagy felületi borítottság esetén elméletben közel 8 tömegszázalék hidrogén adszorbeálható a felületen. A kutatás során megvizsgálták a rendszer hőstabilitását elméleti számolások segítségével, amelyből azt az eredményt kapták, hogy bár a rendszer hőstabil, azonban a hidrogén deszorpciója csupán 800 K-en játszódik le, amely alapján gyakorlati hasznosíthatóságuk kétséges.

A szén alapú rendszerek mellett más adszorbensekben vizsgálata is folyik. Ilyen például a „fém-szerves keretek” (metal-organic frameworks) [7], amelyre megfelelő magyar fordítást sajnos nem találtam. Ezekre az anyagokra koordinációs polimerként tekinthetünk. A fém ion vagy klaszter formájában van jelen, és a szerves fázishoz kötődik. Ideális esetben képesek további kötés létrehozására, amelynek jelentős szerepe van a gázadszorpció folyamatoknál.

Fajlagos felületük kiemelkedően nagy, a kísérletileg elért maximális érték $7140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, amely elméletben $14600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ értékig növelhető. Porozitásuk is rendkívül nagy, a szabad térfogatuk elérheti akár a 90%-ot is, emellett pórusméretük szabályozható, és felületük módosítható. Felsorolt tulajdonságaik alapján elméletben gázok adszorpciójára jól felhasználhatóak

Alacsony hőmérsékleten (77 K), és közepesen magas nyomáson (56 bár) 9 tömegszázalék adszorbeált hidrogénmennyiségről számoltak be, amely rendkívül jó eredménynek számít. Szobahőmérséklet közelében azonban ugyanolyan problémába ütköztek, mint a széntartalmú adszorbensek esetében, az adszorbens és a hidrogén között kialakuló gyenge kölcsönhatás miatt a hidrogén csak kismértékben adszorbeálódik.

A vázban jelenlévő fémek jelentős hányada nem képes kötés kialakítására, mivel a rendszerben jelenlévő oldószermolekulákkal vannak kölcsönhatásban. Ilyen esetben azonban a jelenlévő fémek elhanyagolható mértékben járulnak hozzá a hidrogén adszorpciójához. Az oldószermolekulák eltávolítása különböző eljárásokkal lehetséges, például vákuumos hőkezeléssel, esetlegesen szuperkritikus szén-dioxiddal való szárítással. Az oldószermolekulák eltávolítása után a mért hidrogéntárolási kapacitásokra eltérő eredményt kaptak különböző adszorbensek esetében. Egyes adszorbenseknél nagymértékben nőtt a hidrogénadszorpció

kapacitás, míg például egy réz tartalmú adszorbensnél a szárítás után elért kapacitás csupán 0,74 tömegszázaléknak adódott kriogén hőmérsékleten. Esetleges magyarázat lehet erre az, hogy a fémionok helyzete nagymértékben befolyásolja, hogy milyen mértékben képes kölcsönhatás kialakítására. Egy kutatás során összehasonlították az azonos struktúrával rendelkező adszorbensek hidrogéntárolási kapacitását különböző minőségű fémionok jelenlétében. A domináns kölcsönhatás az elektrosztatikus vonzóerő volt a hidrogén és a „szabad” (kötés létrehozására képes) fémionok között. Azonos töltésű, különböző méretű fémionokat vizsgáltak, a kapott kötési energia 8,5 – 12,9 kJ/mol érték között változott, és a kapott érték a fémionok relatív méretével volt arányos.

A hidrogénadszorpciós kapacitás megnövelhető „vendég” fémionok hatására is. Itt a „vendég” fémion alatt érthetünk a szerkezetben eredetileg jelenlévő fémion helyett beépülő fémiont, vagy az adszorbensben eredetileg is jelenlévő (esetlegesen töltéskompenzáló) kation helyére belépő fémiont. Ezek a fémionok kötés kialakítására képesek, és hatással lehetnek az egyéb kölcsönhatásokra is, emellett befolyásolhatják a felület nagyságát és a pórustérfogatot is, amely miatt a hidrogéntárolási kapacitást is befolyásolják. Az irodalomban sokféle fémiont vizsgáltak, például a kobalt, a cink, és az alkálifémek hatását. Azt figyelték meg, hogy megfelelő mennyiségben növelhetik a hidrogénadszorpciós kapacitást, azonban nagy mennyiségben való alkalmazásuk a vendégion-mentes adszorbensnél is rosszabb kapacitást eredményezett.

Mint a széntartalmú porózus adszorbenseknél, itt is megpróbálkoztak a palládium felületre való felvitelével. A palládium felületén a hidrogén disszociáció közben adszorbeálódik, amely után lejátszódhat az atomos hidrogén adszorbens felületére való diffúziója. A palládium hatására csökken a fajlagos felület, azonban megfelelő mennyiségben alkalmazva megnő a hidrogéntárolási kapacitás. Egy kutatásban összehasonlították a dópoltatlan és dópolt adszorbens fajlagos felületét, és hidrogénadszorpciós kapacitását 77 K-en. A dópoltatlan adszorbens esetében a fajlagos felület $2885 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, az adszorbeált hidrogén tömegszázaléka pedig 1,15-nek adódott. Ezzel szemben a dópolt adszorbens fajlagos felülete $958 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ -re csökkent, míg az adszorbeált hidrogén tömegszázaléka 1,86-ra növekedett.

A szerves fázisban jelenlévő ligandumok is alkalmasak lehetnek a hidrogéntárolási kapacitás növelésére. A ligandumok befolyásolhatják a porozitást és a fajlagos felületet, valamint a hidrogénnel való kölcsönhatást is. Hosszabb ligandum nagyobb pórustérfogatot és specifikus adszorbens felületet eredményezhet. Aromás gyűrű jelenlétében a hidrogénnel való kötése erősség a nagy elektronsűrűség miatt megnő, amely tetrazin esetében még erőteljesebben megfigyelhető. Halogének hatására azonban a hidrogénadszorpciós kapacitás lecsökkent,

amelynek feltételezhető oka a halogének elektronszívó tulajdonsága. Ezen tulajdonságuk miatt a szén-fém koordinációs kötést is destabilizálhatják, amely miatt hőre érzékenyebbé válhatnak az adszorbensek.

Konklúzió

A hidrogén potenciális zöld energiaforrásnak tekinthető nagy tömeg szerinti energiasűrűsége, és károsanyagmentes égése miatt. Térfogatra viszonyított energiasűrűsége azonban kicsi a hidrogénmolekulák között fellépő gyenge kölcsönhatás miatt, ezért ahhoz, hogy versenyképes lehessen mobilis energiaforrásként, kis térfogatban való tárolásának megoldása szükséges. Erre több megoldás is született, azonban jelenlegi formájukban mindegyiknek megvannak a megfelelő hátrányai. Potenciális megoldást kínál a hidrogén adszorpciója is. Az erre felhasználható adszorbensek kutatása során nagyrészt szén alapú rendszerek kerülnek elő, azonban történtek kutatások egyéb összetételű adszorbensekre is. Ahhoz, hogy ez a megoldás használhatóvá váljon a hidrogén mobilis tárolására, megfelelő mennyiségű hidrogén adszorpciója szükséges szobahőmérséklet közelében. Ennek a megvalósításához azonban nagy fajlagos felület, legfőképpen a megfelelő méretű pórusok nagy felülete, valamint megfelelő erősségű kölcsönhatás szükséges az adszorbens és a hidrogén között. Erre több megoldás is kínálkozik, azonban ezek megvalósítása nehézkes, és emiatt a mobilis hidrogéntárolás versenyképes módon még nem megvalósítható.

Irodalomjegyzék

1. Moises Bastos-Neto, Christin Patzschke, Marcus Lange, Jens Möllmer, Andreas Möller, Sven Fichtner, Christian Schrage, Daniel Lässig, Jörg Lincke, Reiner Staudt, Harald Krautscheidec és Roger Gläser (2012): *Assessment of hydrogen storage by physisorption in porous materials*, **Energy & Environmental Science**, 5, 8294
2. David Langohr (2004): *A study on hydrogen storage through adsorption in nanostructured carbons*, **Engineering Sciences [physics]**. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, English
3. Yongde Xia, Zhuxian Yang és Yanqiu Zhu (2013): *Porous Carbon-based Materials for Hydrogen Storage: Advancement and Challenges*, **Journal of Materials Chemistry A**, 1, 9365-9381
4. Lifeng Wang, Ralph T. Yang (2010): *Hydrogen Storage on Carbon-Based Adsorbents and Storage at Ambient Temperature by Hydrogen Spillover*, **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, 52:4, 411-461
5. Purewal, Justin (2010): *Hydrogen Adsorption by Alkali Metal Graphite Intercalation Compounds*. Dissertation (Ph.D.), **California Institute of Technology**
6. T. Yildirim, S. Ciraci (2005): *Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium*, **Physical Review Letters**, 94, 175501

7. Henrietta W. Langmi, Jianwei Ren, Brian North, Mkhulu Mathe, Dmitri Bessarabov (2014): *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review*, **Electrochimica Acta**, 128, 368-392