

VAKUUMSKI SISTEM ZA MERJENJE VPLIVA KATALITSKE REAKCIJE NA PERMEACIJO VODIKA

Lara Planinc¹, Vincenc Nemanič²

Znanstveni članek

¹Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Večna pot 113, 1000 Ljubljana

²Institut »Jožef Stefan«, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Novi teoretični izračuni nakazujejo, da se izbrane kovine v katalitski reakciji med kisikom in vodikom pri določenih pogojih prekrijejo s tanko plastjo oksida. Novonastala površina predstavlja tanko 2D-strukturo, ki ima lahko poleg katalitskih še druge zanimive lastnosti. V članku je predstavljen vakuumski sistem za spremljanje katalitske reakcije na nadtlačni strani segrete kovinske membrane, pri čemer na podtlačni strani spremljamo njeno prepustnost za vodik. Opisani so ključni sestavni deli in postopki za doseganje izjemno nizke detekcijske meje. Zgled doseženih lastnosti so rezultati meritev pri 400 °C z začetnim razmerjem 95 % vodika in 5 % kisika skozi dvoplastno membrano, ki ima površino prekrito s 100 nm paladija.

Ključne besede: heterogena kataliza, permeacijski test, difuzivnost za vodik

Vacuum system for measuring the effect of the catalytic reaction on hydrogen permeation

ABSTRACT

New theoretical calculations suggest that selected metals are covered with a thin layer of oxide in the catalytic reaction between oxygen and hydrogen under certain conditions. The newly formed surface represents a thin 2D structure, which may have interesting catalytic and other attractive properties. The paper presents a vacuum system for monitoring the catalytic reaction on the upstream side of a heated metal membrane. Simultaneously, its permeability to hydrogen is monitored on the downstream side. The key components and procedures for achieving extremely low detection limits are described. An example of the properties achieved are the measurements at 400 °C with an initial ratio of 95 % hydrogen and 5 % oxygen through a two-layer membrane, with 100 nm of palladium applied as a catalyst.

Keywords: heterogeneous catalysis, permeation test, diffusivity for hydrogen

1 UVOD

1.1 Hidroksidi

Odkritje grafena kot nove 2D-strukture ogljika je omogočilo vrsto izjemnih lastnosti, med katerimi je tudi izjemna zapornost za večino plinov [1]. Nedavno je bila objavljena študija, ki s teoretičnim izračunom in eksperimentom pokaže, da že monoplast grafena predstavlja skoraj popolno zaporo tudi za vodik [2]. Vodik sicer prodre v večino kovin in jim lahko spremeni lastnosti, zato jih je za kritične primere uporabe treba prekriti z zaporno plastjo. Danes poznane zapore na osnovi oksidov ali nitridov postanejo učinkovite šele pri debelini v območju okoli 1 μm [3]. Odprto ostaja vprašanje, ali obstaja kakšna struktura, ki je enako zaporna in enostavnejša za potencialno uporabo kot grafen? Doslej opažene lastnosti so merili na dimenzijah membrane premera

pod 1 μm [2]. Obetavne spojine utegnejo biti glede na izračunane in napovedane lastnosti tanke 2D-strukture hidroksida [4].

Hidroksid je kemična spojina, ki vsebuje eno ali več funkcionalnih skupin, od katerih vsaka vsebuje en atom kisika in vodika, ki sta povezana skupaj in deluje kot negativni ion OH⁻. Pozitivno nabiti del spojine je običajno ion kovine (npr. natrija, magnezija ali alumina), čeprav je lahko tudi organska skupina. Spojina ima splošno formulo M(OH)_n, kjer M predstavlja kovino. Hidroksidi so podmnožica spojin, ki vsebujejo hidroksilno skupino in se kemijsko razlikujejo od močno bazičnih, amfoternih (kisle in bazične lastnosti) kot tudi bistveno kislih spojin. Hidroksidni ion ima elektronsko strukturo z zaprto lupino in enojnim osnovnim stanjem (Σ⁺) [5].

1.2 Osnovni opis kemijske reakcije kisika in vodika

Molekula vodika disociira na dva atoma (H₂ → 2 H⁺), ko je dovedena energija, ki je enaka ali večja od disociacijske energije (435 kJ/mol). Dovolj energije dobimo na primer, ko pride plin v stik z vročo volframovo nitko ali ko se v plinu pojavi električna razelektritev. Atomarni vodik je zelo reaktiven. Kombinira se z večino kovin in tvori hidride (npr. natrijev hidrid, NaH) ter reducira kovinske okside. Površine kovin, ki se ne povezujejo z vodikom v stabilne hidride (npr. platina), katalizirajo rekombinacijo vodikovih atomov v molekule vodika in se tako segrejejo do žarjenja z energijo, ki se sprosti pri tej reakciji.

Molekularni vodik lahko reagira s številnimi elementi in spojinami, vendar so hitrosti reakcij pri sobni temperaturi običajno tako nizke, da so zanemarljive. Ta navidezna inertnost je povezana z zelo visoko disociacijsko energijo molekule. Pri povišanih temperaturah pa so reakcije hitre in potečejo eksplozivno, bodisi spontano ali z električno iskro, kot v motorju z notranjim zgorevanjem.

Reakcijo lahko uravnavamo s katalizatorjem. Ta zmanjša aktivacijsko energijo snovi in s tem omogoči indirektni potek reakcije. Katalizator v reakcijo ne vstopa in po reakciji ostane nespremenjen. Natančnejši vpogled v samo reakcijo nakaže, da ta poteka preko metastabilnih stanj, saj se ob trku molekul elektroni prerazporedijo po določenih mehanizmih [6].

Ko molekularni vodik (H_2) in kisik (O_2) reagirata, se sprosti energija, pri čemer lahko nastane voda ali vodikov peroksid. Obe reakciji sta eksotermni, kar nam povesta njuni reakcijski entalpiji:

$$\Delta H_f(H_2O_{(g)}) = -242 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f(H_2O_{2(l)}) = -188 \text{ kJ/mol}$$

Ta dva procesa sta spodaj predstavljena z dvema kemijskima enačbama. Pri obeh prikazanih reakcijah se molekule vodika oksidirajo, atomi kisika pa reducirajo [7].

Kemijski reakciji s prosto entalpijo reakcije in oksidacijskimi števili najdemo v [8]:



Polovična redoks reakcija za oksidacijo vodika je razmeroma preprosta. Pri tej oksidaciji se molekula vodika ionizira na dva elektrona in dva protona. Zapis polovične reakcije za redukcijo kisika je bolj zapleten, saj se lahko kisik reducira z enim, dvema ali štirimi elektroni. Popolna redukcija O_2 s štirimi elektroni ustvari dva ekvivalenta vode, medtem ko ustrezna redukcija z dvema elektronoma povzroči nastanek vodikovega peroksida. Tako dvo- kot štiri elektronske redukcije O_2 imajo negativne standardne Gibbsove tvorbenne energije, kar pomeni, da so reakcije spontane. Nastanek enega mola vodikovega peroksida nanese $-120,42 \text{ kJ/mol}$, nastanek enega mola vodne pare pa $-228,62 \text{ kJ/mol}$. Ko skupaj reagirata H_2 in O_2 , se zato favorizira reakcija nastanka vode v primerjavi z vodikovim peroksidom, saj je njena Gibbsova energija bolj negativna [9].

Pri povišani temperaturi, ko vodik v prisotnosti kisika gori, se sprosti velika količina energije in kot glavni produkt se tvori voda. Alternativna reakcija je eksplozija v plinski fazi, v kateri deleža vodikovega peroksida ni moč zaznati. V bolj kontroliranem okolju s pomočjo katalizatorja (paladij, platina) pa lahko reakcija med vodikom in kisikom poleg tvorbe vode privede tudi do hkratne tvorbe tekočega vodikovega peroksida.

Na površini katalizatorja nastane v izbrani mešanici pri izbranem razmerju kisika in vodika ter dani temperaturi tanka oksidna plast. Nanjo se nalaga vedno več O^{2-} , kar povzroči vedno težje prehajanje železovih ionov na površino, zato kinetika rasti plasti s časom pada. Odvisno od pogojev se ustvari na površini oksidna ali hidroksidna plast. Po teoretičnih izračunih je limitna koncentracija monoplast, ko lahko pride do zaprtja membrane, saj predstavlja nova 2D-struktura izjemno stabilno plast s potencialno zanimivimi katalitičnimi lastnostmi [4]. Domnevno je lahko zaporna tudi za vodik.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Namen eksperimenta je bil prilagoditev univerzalnega visokovakuumskega sistema za meritev permeacije vodika za hkratno spremljanje katalitske reakcije med vodikom in kisikom na nadtladni strani segrete membrane. S paladijem prekrita membrana je za prve teste primerna zato, ker je paladij dober katalizator in je potek nadtlaka dokaj predvidljiv. Namen nadaljnjih eksperimentov je preučevati, ali mešanica vpliva na tvorbo tanke površinske strukture, ki lahko vpliva na hitrost permeacije. Glede na dejstvo, da je zaradi močno eksotermne reakcije začetna mešanica eksplozivna, smo se omejili na varno območje, ko je začetni delež kisika pod 10 %, presežni vodik pa omogoča spremljanje permeacije do konca reakcije.

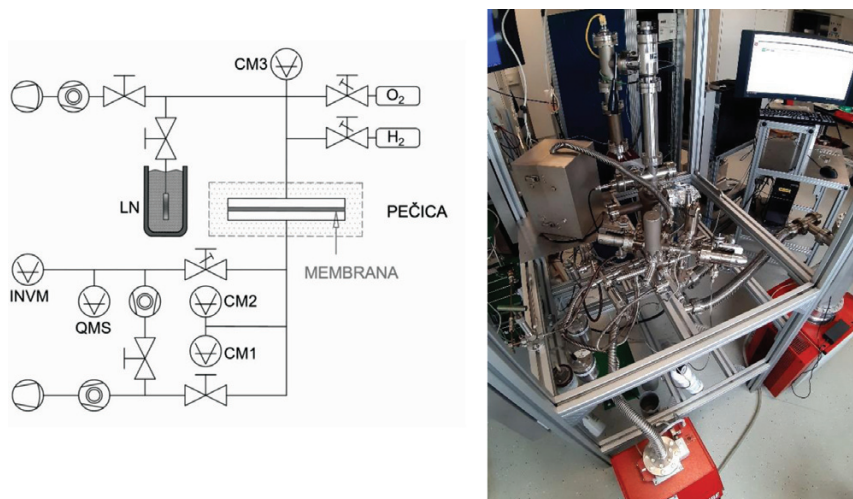
2.1 Shema aparature

Eksperimentalni visokovakuumski sistem iz nerjavnega jekla je sestavljen iz nadtladne in podtladne strani, ki ju ločuje testirana membrana. Ta je vgrajena v permeacijsko celico, katere temperaturo uravnavamo v območju $100\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 1). Membrana s premerom 40 mm je na obeh straneh zatesnjena z zlatim tesnilom, kar ji določa efektivno površino okoli $8,5 \text{ cm}^2$. Segreto celico z membrano povezujeta dva meha, ki omogočata izenačevanje tlaka v nadtlalnem in podtlalnem delu, kjer so merilniki.

Aparatura vsebuje tri kapacitivne manometre – enega na nadtladni strani in dva na podtladni oz. vakuumski strani. V nadtlalnem delu sta tlaka vodika in kisika nastavljiva od 1 do 1000 mbar. V podtlalnem delu je območje meritve tlaka od $1 \cdot 10^{-5}$ do 1 mbar. Sistem je na podtladni strani opremljen z merilnikom totalnega tlaka, to je invertni magnetronski merilnik s hladno katodo (INVM), z obsegom $10^{-4}\text{--}5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Bistveni del sistema je tudi kvadrupolni masni spektrometer (QMS), ki omogoča preverjanje tesnosti spojev s helijem in kvantitativno merjenje ionskih tokov plinov na podtladni strani [10].

2.2 Opis eksperimenta

Na membrano iz specialnega martenzitnega jekla (Eurofer) debeline 0,5 mm je bila z vakuumskim naprševanjem nanesena plast kroma ($3 \text{ }\mu\text{m}$), nanj pa še plast paladija (100 nm). Priprava eksperimenta je zahtevna, saj je treba membrano na sobni temperaturi zatesniti pod detekcijsko mejo, ki jo doseže QMS. Prvi del testa je namenjen zniževanju parcialnega tlaka vode, kar opravimo med črpanjem preko noči. Sledi segrevanje celice po programu z linearnim in dokaj nizkim prirastkom temperature okoli $1,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Test tesnosti s helijem ponovimo še na povišani temperaturi in ko ionskega toka helija ne zaznamo, to



Slika 1: Shematski prikaz permeacijskega sistema (levo) in fotografija sistema (desno). Membrana ločuje zgornji nadtladni in spodnji podtladni prostor. CM1, CM2 in CM3 – kapacitivni manometri, INVM – invertni magnetronski merilnik, QMS – kvadrupolni masni spektrometer, LN – past s tekočim dušikom.

pomeni, da je puščanje nižje od okoli 10^{-10} mbar L/s. Naslednji korak je določitev ozadja podtladne strani, ki ga predstavlja sproščanje vodika iz sten celice in ostalih komponent sistema. Ventile do črpalk zapremo in spremljamo naraščanje tlaka s CM1 in CM2.

V primeru, da je prispevek ozadja nizek, preidemo k prvemu delu eksperimenta, ko na nadtladni strani nastavimo želeni tlak vodika. Naraščanje tlaka na podtladni strani beležimo s CM1 in CM2. Glede na to, da je volumen na podtladni strani poznan, lahko naraščanje tlaka, potem ko odštejemo prispevek ozadja, prevedemo v velikost permeacijskega toka. Če ponovimo meritve pri različnih nadtlakih, lahko določimo zakonitost, ki potrjuje, ali je difuzija omejitveni proces migracije protonov skozi membrano.

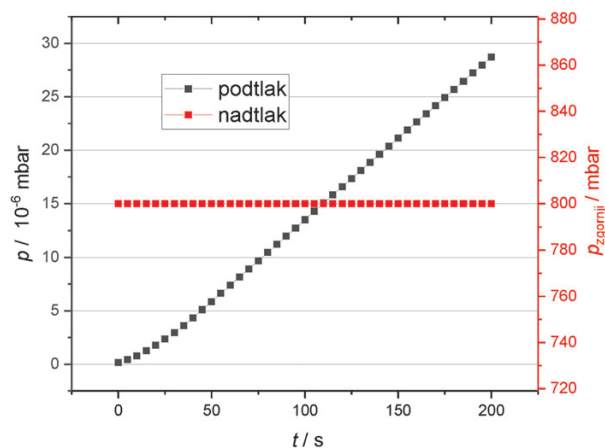
V drugem delu eksperimenta namesto čistega vodika uporabimo mešanico plinov H₂ (95 %) in O₂ (5 %). Ioni O²⁻ in H⁺ se na površini paladijevega katalizatorja pretvorijo v vodo, kar zaznamo na nadtladni strani kot padanje tlaka, saj iz treh molov reaktantov nastane dva mola vode. Zaradi velikega presežka vodika je tudi ob koncu reakcije še vedno možno meriti permeacijski tok, oz. ugotoviti, ali ima katalitska reakcija na površini vpliv na permeacijo. Omeniti velja še naslednji detajl. Vodik iz nadtladnega dela izgublja tudi skozi preostali segret del meha. Ta prispevek je komaj opazen, saj predstavlja pri 1 bar nadtlaka spremembo za okoli 10 mbar v 24 urah in tako praktično ne vpliva na rezultat meritev.

3 REZULTATI

Prvi ključen podatek je hitrost naraščanja tlaka zaradi ozadja, ki nakaže detekcijsko mejo našega sistema. Po 20 urah črpanja smo dosegli vrednost, ki omogoča določiti najmanjši tok vodika

$j_{\text{ult}}(400 \text{ } ^\circ\text{C}) \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$. Prvi podatek o membrani je njena prepustnost za vodik. Zgled posamične meritve je na **sliki 2**. Takoj ko nastavimo tlak na nadtladni strani, začne naraščati tlak na podtladni strani. Asimptota linearnega naraščanja tlaka dp/dt , pomnožena z volumnom in deljena s površino membrane izraža permeacijski tok vodika j . Merilnik nadtlaka v tem času otekanja ne zazna, saj predstavlja zanemarljiv del okoli $1 \cdot 10^{-7}$.

Preizkus zakonitosti, ali je j določen z difuzijo, opravimo pri več nadtlakih, ki jih izrazimo na x -osi s kvadratnim korenom tlaka v razponu med 50 mbar in 1000 mbar (**slika 3**). Ujemanje imenujemo Sievertsov zakon. Ključni del eksperimenta je beleženje hitrosti katalitske reakcije na 400 °C z začetnim razmerjem 5 % kisika in 95 % vodika (**slika 4**). Beleženje permeacijskega toka smo morali med eksperimentom večkrat prekiniti, da smo nabrani vodik odčrpali, saj bi sicer tlak narasel izven merilnega območja obeh kapacitivnih merilnikov.

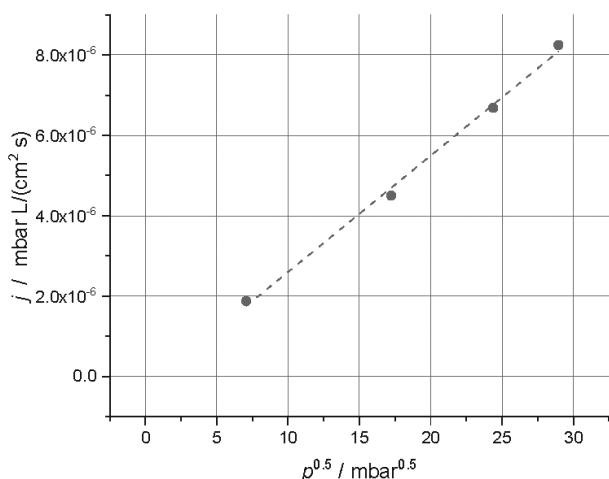


Slika 2: Potek tlaka na podtladni in nadtladni strani pri 400 °C. Padec nadtlaka zaradi permeacijskega toka ni zaznaven.

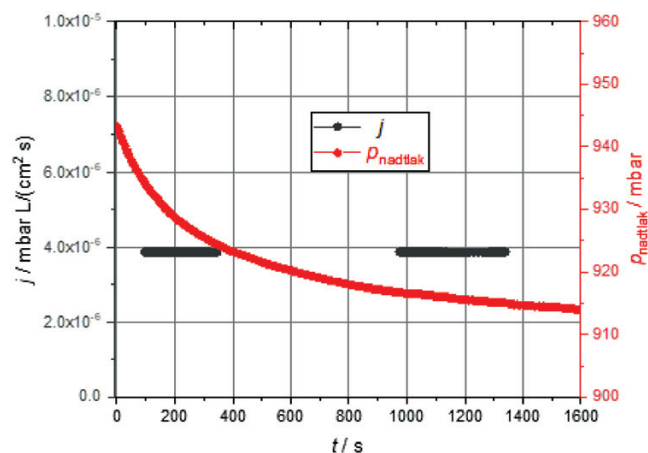
4 DISKUSIJA

Čisti vodik je skozi membrano, prekrito s paladijem, prehajal v skladu s Sievertsovim zakonom, saj točke s **slike 3** ležijo na premici. Čeravno je membrana sestavljena iz treh plasti, je vpliv paladija zaradi majhne debeline na tok vodika neznamen, njegov pomen pa je ta, da ščiti površino kroma pred oksidacijo ali tvorbo oksida. **Slika 3** torej izraža, da je tok vodika skozi jeklo Eurofer in krom določen z difuzivnostjo protonov skozi obe plasti.

Potek tlaka na nadtladni strani s **slike 4** zahteva pojasnilo, katera funkcija opiše krivuljo in kakšna je asimptota vrednosti tlaka, kateremu se približamo ob koncu katalitske reakcije. Začetni potek tlaka lepo opiše eksponentna funkcija, kar je v skladu s pričakovano vlogo paladija kot idealnega katalizatorja. Deficitarni kisik in prevladujoči vodik reagirata, dokler prvega ne zmanjka. Pričakovali bi asimptoto, ki



Slika 3: Permeacijski tok $j(400\text{ }^\circ\text{C})$ v odvisnosti od korena tlaka izkazuje Sievertsovo odvisnost.



Slika 4: Časovni potek katalitske reakcije na površini paladija na $400\text{ }^\circ\text{C}$ zmesi kisik/vodik z začetnim razmerjem 5 at. % kisika in 95 at. % vodika: tok (leva y-os), tlak na nadtladni strani (desna y-os).

je začetni totalni tlak, znižan za začetni tlak kisika. Dejanska asimptota pa leži nižje, kar pojasnimo z nasičenim parnim tlakom vode. Ta je v večjem delu sistema, kjer je tudi merilnik CM3, na sobni temperaturi. Voda se nahaja v plinasti fazi le do točke nasičenja, višek pa se kondenzira ali absorbira na stene.

5 SKLEP

Obstoječi vakuumski sistem je zasnovan za natančno meritev tlaka na nadtladni strani od 1 mbar do 1000 mbar in podtladni strani od 10^{-5} mbar do 1 mbar. Merilniki so umerjeni na absolutni tlak. V sistemu lahko po ustaljeni proceduri črpanja dosežemo tlak v območju okoli $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Čeprav med meritvami opazujemo spremembe tlaka, ki se več redov velikosti višje, so meritve kredibilne le, ko je dosežena nizka vrednost razplinjevanja, ki določa prispevek ozadja in posredno najnižji tlak. Kritična dela sta vroča celica in meh iz nerjavnega jekla, na katerem prav tako lahko poteka katalitska reakcija. V prvem delu eksperimenta smo določili ozadje oz. detekcijsko mejo metode, ki omogoča meritev permeacijskega toka vodika $j_{\text{ult}}(400\text{ }^\circ\text{C}) \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$. Na testni membrani, ki je imela na površini nanosenih 100 nm paladija, smo najprej merili permeacijski tok čistega vodika pri $400\text{ }^\circ\text{C}$. V naslednjem koraku smo eksperiment ponovili z mešanico, ki je imela na začetku 5 % kisika. V nadtlacnem delu smo opazovali eksponentno pojemanje tlaka kisika, ki izraža hitrost katalitske reakcije. Permeacijski tok vodika zaradi inertnosti paladija ni odvisen od deleža kisika v mešanici.

6 LITERATURA

- [1] S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F. C. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R. R. Nair, E. W. Hill, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, R. A. W. Dryfe, I. V. Grigorieva, H. A. Wu, A. K. Geim, *Nature*, 516 (2014), 227–230
- [2] P. Z. Sun, Q. Yang, W. J. Kuang, Y. V. Stebunov, W. Q. Xiong, J. Yu, R. R. Nair, M. I. Katsnelson, S. J. Yuan, I. V. Grigorieva, M. Lozada-Hidalgo, F. C. Wang, A. K. Geim, *Nature*, 579 (2020), 229–232
- [3] V. Nemanič, *Nuclear Materials and Energy*, 19 (2019), 451–457
- [4] H. Yin, Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016), 4873–4891
- [5] T. J. Meade: Hydroxide. McGraw-Hill Education, July 25, (2022), 1.
- [6] B. V. L'vov, A. K. Galwey, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 112 (2013), 815–822
- [7] W. L. Jolly, Reactivity of Hydrogen, *Encyclopedia Britannica*. (2022)
- [8] J. G. Speight, Lange's Handbook of Chemistry, 17th edition, McGraw-Hill Education, New York, 2017
- [9] Why does combining hydrogen and oxygen typically produce water rather than hydrogen peroxide? <https://www.scientificamerican.com/article/why-does-combining-hydrog/>
- [10] V. Nemanič, B. Zajec, M. Žumer, *Vakuumist*, 29 (2009), 26–29