

Vodíkové hospodářství a chemie

BrNOC 2025

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

IUPAC Periodic Table of the Elements

The table includes the following sections:

- Periodic Table Grid:** Shows elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og) across 18 groups.
- Notable Features:** Includes the **Alkali metals**, **Alkaline earth metals**, **Transition metals**, **Noble gases**, **Post-transition metals**, **Metals**, **Non-metals**, and **Post-transition non-metals**.
- Periodic Trends:** Shows increasing atomic radius, ionization energy, and electronegativity from left to right across a period and down a group.
- Properties:** Lists density, melting point, boiling point, and other physical constants for each element.
- Notes:** Provides information on element discovery and naming.

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC. The International Union of Pure and Applied Chemistry.

Osnova

1. Vodík
2. Vodíkové hospodářství
3. Výroba vodíku
4. Skladování vodíku
5. Využití vodíku



Výbuch vodíku.¹

¹Zdroj: Maxim Bilovitskiy/Commons

Vodík

- ▶ Nejjednodušší prvek. V přírodě se vyskytuje ve formě tří izotopů:²
 - ▶ ^1_1H – protium, nejběžnější, zastoupení v přírodě 99,9885 %.
 - ▶ $^2_1\text{H} \equiv \text{D}$ – deuterium, zastoupení v přírodě 0,0115 %.
 - ▶ $^3_1\text{H} \equiv \text{T}$ – tritium, nestabilní izotop, $T_{\frac{1}{2}} = 12,32$ let.
 - ▶
$$^3_1\text{H} \xrightarrow{12,32 \text{ let}} ^2_2\text{He} + \beta^-$$
- ▶ Plynný prvek, vytváří dvouatomové molekuly H_2 .
- ▶ Je to nejrozšířenější prvek ve vesmíru.
- ▶ Díky své nízké hustotě se dříve využíval ve vzducholodích, nyní se už využívá jen v meteorologických a pouťových balónech.
- ▶ Dnes se využívá jako redukční činidlo v organické syntéze a metalurgii.³
- ▶ Je také výchozí látkou při Haberově–Boschově syntéze amoniaku.⁴
- ▶ Se vzduchem tvoří výbušnou směs.⁵

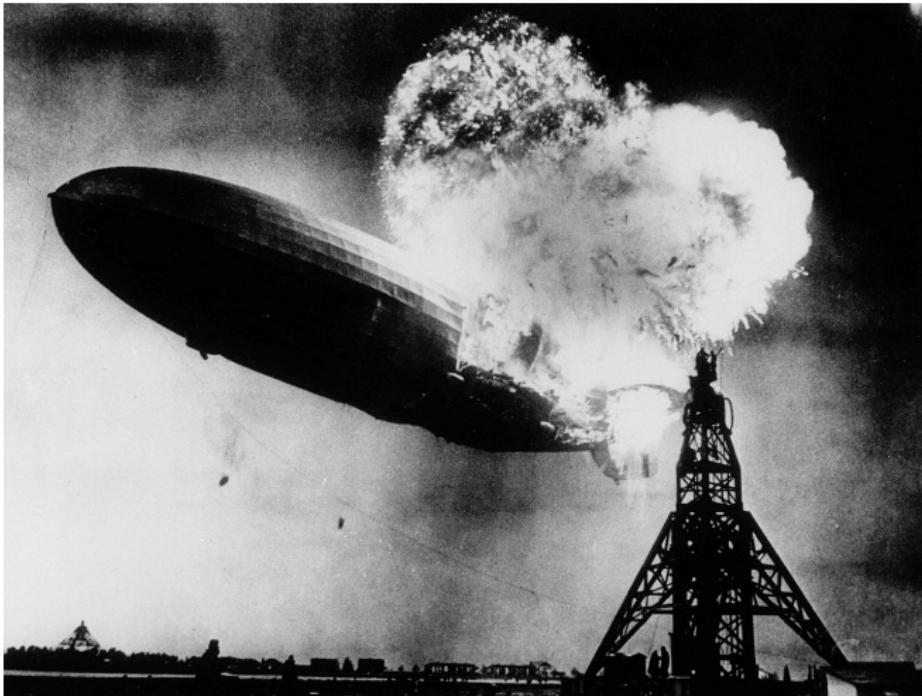
²The Isotopes of Hydrogen

³Nascent Hydrogen

⁴Fritz Haber and Carl Bosch – Feed the World

⁵Hydrogen/Oxygen Balloon Explosions

Vodík



Výbuch vzducholodi Hindenburg, 1937. 36 mrtvých, 62 zraněných osob.⁶

⁶Zdroj: Sam Sphere/Commons

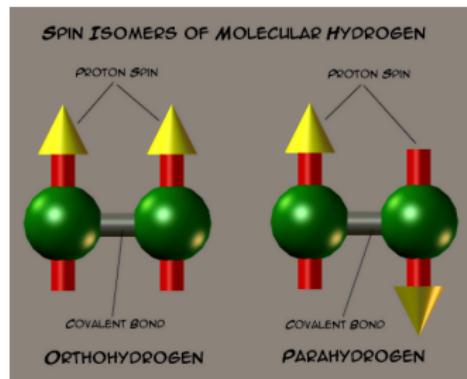
Vodík

Spinové izomery divodíku

- ▶ U molekul H_2 byla zjištěna existence *spinových izomerů*, ty se liší vzájemnou orientací *jaderných spinů*.⁷
- ▶ Pokud mají obě jádra spiny orientovány paralelně, jde o *ortho*-vodík, v opačném případě jde o *para*-vodík.
- ▶ Za laboratorní teploty je obsah *ortho*-izomeru zhruba 75 %.
- ▶ Snižováním teploty stoupá koncentrace *para*-izomeru.
- ▶ Při nízkých teplotách lze získat čistý *para*-vodík, ale zahříváním nelze získat vyšší koncentraci *ortho*-izomeru než 75 %.

⁷Ortho and Para hydrogen

⁸Zdroj: Xaa/Commons

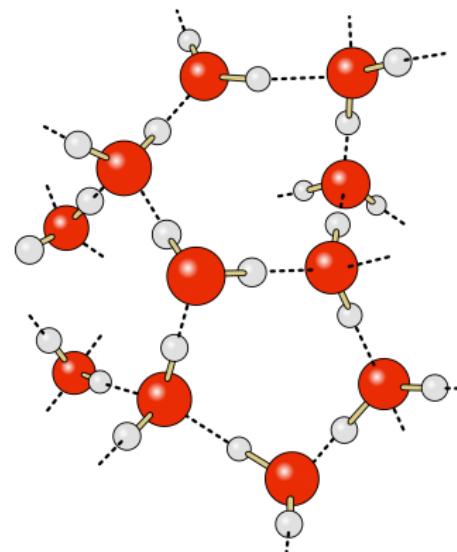


Spinové izomery divodíku.⁸

Vodík

Vodíková vazba

- ▶ Intermolekulární i intramolekulární vazba.
- ▶ Pokud je atom vodíku vázán k elektro-negativnímu atomu (F, N, O), dojde k velkému snížení elektronové hustoty v jeho okolí a tím i k zesílení jeho interakce se zápornými náboji v systému.
- ▶ Vodíková vazba je odpovědná za vysokou teplotu vody a také za strukturu ledu.
- ▶ Má velmi důležitou úlohu v biochemii, setkáme se s ní např. v DNA, proteinech, atd.



Vodíková vazba ve vodě.⁹

⁹Zdroj: Raimund Apfelbach/Commons

Vodík

Redukční činidlo

- ▶ Vodík se využívá jako účinné redukční činidlo.

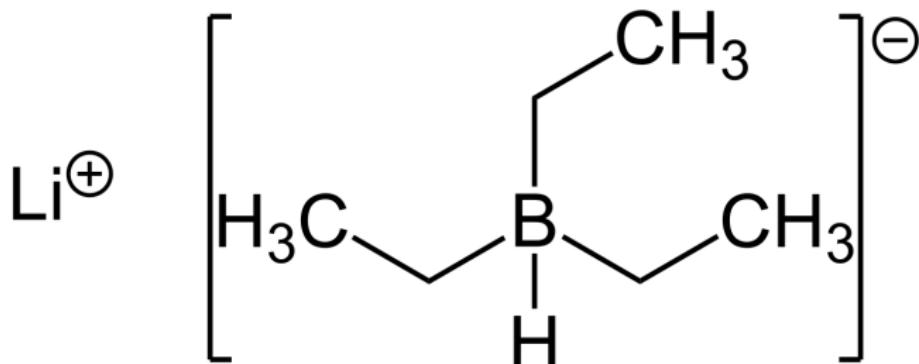


Redukce oxidu bismutitěho vodíkem.

Vodík

Redukční činidlo

- ▶ Nejvyšší účinnosti se dosahuje s využitím tzv. *nascentního vodíku*.
- ▶ Mezi účinné redukční činidla patří i komplexní hydridy, např. NaBH_4 nebo tzv. *superhydrid*, triethylborohydrid lithný.¹⁰
- ▶ $\text{LiH} + \text{Et}_3\text{B} \longrightarrow \text{LiEt}_3\text{BH}$



¹⁰Lithium triethylborohydride, LiTEBH, Superhydride

Vodík

Redukční činidlo

Raneyův nikl

- ▶ Šedý prášek, složený převážně z niklu, vyrábí se ze slitiny niklu s hliníkem.¹¹
- ▶ Ta je rozpuštěna v hydroxidu sodném, hliník se rozpustí za vývoje vodíku, který se nasorbuje na povrch zrn niklu.
- ▶ $2 \text{Al} + 2 \text{NaOH} + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3 \text{H}_2$
- ▶ Díky obsahu vodíku je Raneyův nikl pyroforický a musí se uchovávat tak, aby se zabránilo kontaktu se vzdušným kyslíkem.¹²



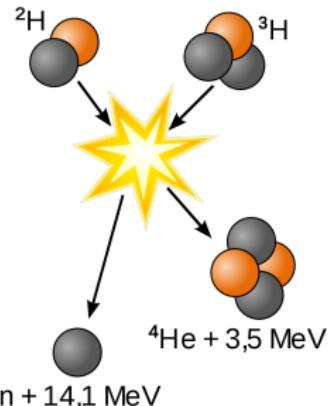
¹¹Reagent Friday: Raney Nickel

¹²Raney Nickel spontaneous combustion

Vodík

Jaderná fúze

- ▶ Jedno z možných využití vodíku v energetice, resp. deuteria a tritia je *jaderná fúze*.
- ▶ Místo štěpení těžkých jader, dochází ke slučování lehkých jader.
- ▶ Nejvhodnější je využití izotopů vodíku, které se slučují za vzniku jader helia a uvolnění energie.
 - ▶ ${}_1^2\text{H} + {}_1^3\text{H} \longrightarrow {}_2^4\text{He} + {}_0^1\text{n}$
- ▶ Aby ke slučování mohlo dojít, je nutné v místě reakce vytvořit plasma o teplotě 100 miliónů °C.¹³
- ▶ Gram směsi deuteria s tritem by měl být schopen generovat výkon 500 MW po dobu asi jedné minuty.



Jaderná fúze deuteria s tritem.¹⁴

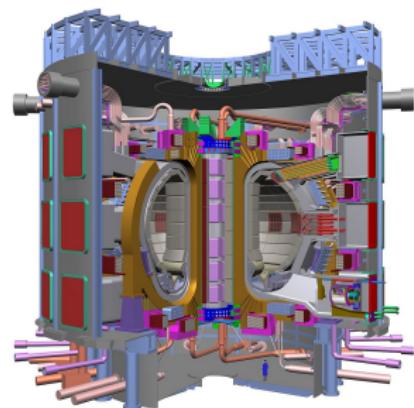
¹³Zapálíme Slunce na Zemi?

¹⁴Zdroj: Wykis/Commons

Vodík

Jaderná fúze

- ▶ *ITER – International Thermonuclear Experimental Reactor.*¹⁵
- ▶ Stavba probíhá na francouzském území, začala v roce 2007.
- ▶ Mezinárodní projekt, jehož cílem je konstrukce reaktoru, který bude schopen vyrábět elektřinu pomocí jaderné fúze.
- ▶ Aby bylo možné vodíkové plazma udržet uvnitř reaktoru je nutné využít supravodivé magnety, které jsou schopné generovat dostačně silné magnetické pole. To bude zabráňovat kontaktu plazmatu s povrchem reaktoru.
- ▶ Očekávaný termín spuštění je v roce 2025, plného výkonu by měl dosáhnout o deset let později.



Model reaktoru ITERu.¹⁶

¹⁵ITER

¹⁶Zdroj: U.S. Department of Energy/Commons

Vodík

Jaderná fúze

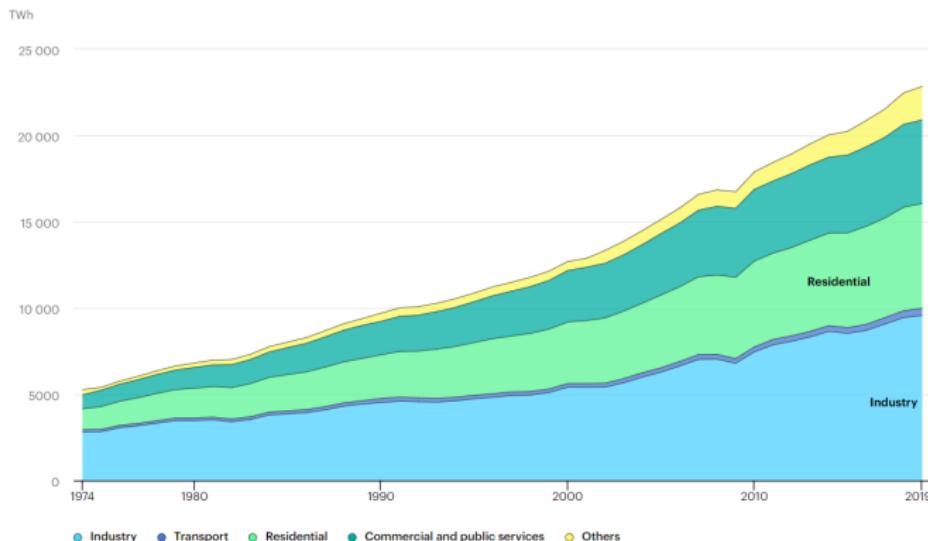


Pohled na staveniště ITERu v říjnu 2024.¹⁷

¹⁷Zdroj: ITER

Vodíkové hospodářství

- ▶ Celosvětová spotřeba energie neustále narůstá.
- ▶ V roce 2019 dosáhla celková světová spotřeba elektřiny 22 848 TWh, což je o 1,7 % více než v roce 2018.



Celosvětová spotřeba elektrické energie.¹⁸

¹⁸Zdroj: IEA

Vodíkové hospodářství

- ▶ V roce 2022 bylo v ČR vyrobeno téměř 79 TWh elektrické energie.¹⁹

Zdroj	Vyrobeno [GWh]	Zastoupení [%]
Jaderné	29 311	37,22
Parní	37 288	47,35
Paroplynové	2 499	3,17
Plynové a spalovací	3 683	4,68
Vodní	2 077	2,64
Přečerpávací	977	1,24
Větrné	633	0,80
Fotovoltaické	2 280	2,90
Celkem	78 747	100,00

- ▶ Výkon větrných a fotovoltaických elektráren je závislý na počasí a ročním období, proto je při navýšování jejich podílu v energetickém mixu nutné myslet i na ukládání přebytečné energie.

¹⁹Roční zpráva o provozu elektroenergetické soustavy ČR pro rok 2022

Vodíkové hospodářství

- ▶ Snaha o snížení množství uhlíku v ekonomice.²⁰
- ▶ Zásoby vodíku na Zemi jsou prakticky nevyčerpatelné.
- ▶ Vodík se následně přeměňuje na ekologicky nezávadnou(?) vodu.
- ▶ I když se už vodík v praxi využívá, je stále spousta problémů nevyřešená.

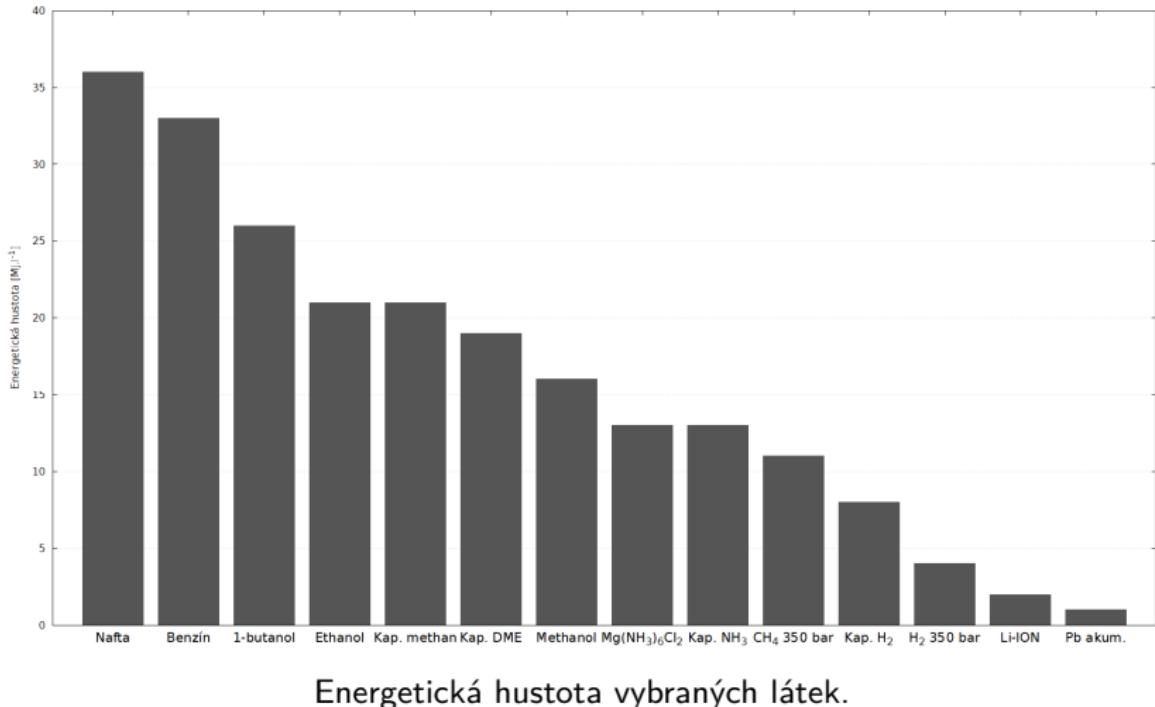


Vodíkové hospodářství.²¹

²⁰Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

²¹Zdroj: Mion/Commons

Vodíkové hospodářství



Vodíkové hospodářství

Barvy vodíku

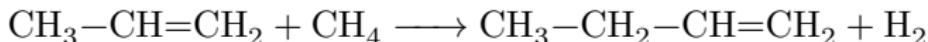
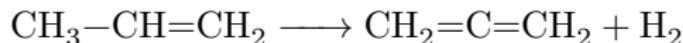
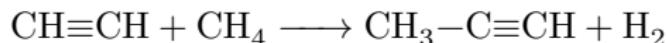
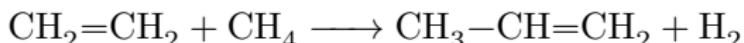
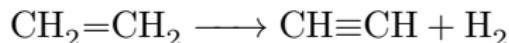
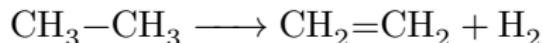
- ▶ Šedý vodík – nejběžnější a nejlevnější vodík, získává se rozkladem zemního plynu, zároveň vzniká velké množství CO₂.
 - ▶ CH₄ + H₂O → CO + 3 H₂
 - ▶ CO + H₂O → CO₂ + H₂
- ▶ Modrý vodík – stejný jako šedý, ale CO₂ je zachycován a ukládán.
- ▶ Černý a hnědý vodík – vyrábí se zplyňováním uhlí nebo biomasy.
 - ▶ C + 2 H₂O → CO₂ + 2 H₂
- ▶ Zelený vodík – vyrábí se elektrolyticky, s využitím čisté energie, tzn. energie generované obnovitelnými zdroji – solárními panely, větrnými elektrárnami, atd.
- ▶ Žlutý vodík – zelený vodík, zdrojem energie je slunce.
- ▶ Růžový vodík – stejný jako zelený, ale energie pochází z jaderných elektráren.
- ▶ Bílý vodík – získává se z geologických ložisek vodíku.
- ▶ Tyrkysový vodík – získává se pyrolýzou methanu, při které nevznikají žádné uhlíkové emise.

Vodíkové hospodářství

Výroba vodíku

Pyrolyza methanu²²

- ▶ Jeden z možných mechanismů produkce vodíku bez emisí CO₂.
- ▶ Z ekologického hlediska to není neoptimálnější metoda, protože je závislá na zemním plynu.
- ▶ Jako katalyzátory se využívají kovy (Ni, Co, Fe) nebo uhlík.



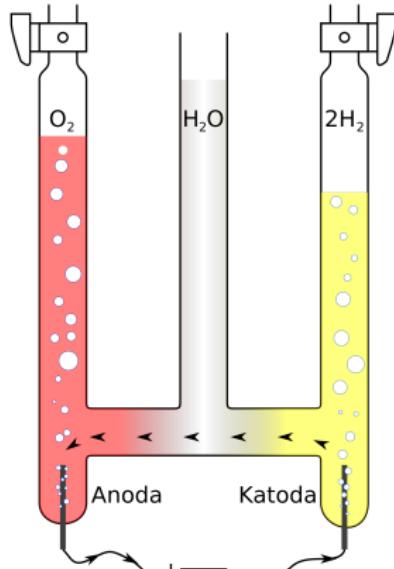
²²Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy

Vodíkové hospodářství

Výroba vodíku

Elektrolýza vody

- ▶ $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$
- ▶ Čistá voda obsahuje velmi málo iontů (vodivost $0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- ▶ $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- ▶ $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$
- ▶ Aby mohla elektrolýza probíhat je nutné přidat vhodný elektrolyt.
- ▶ Minimální napětí je 1,23 V.
- ▶ $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+, E^0 = +1,23 \text{ V}$
- ▶ $2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2, E^0 = 0,00 \text{ V}$



Elektrolýza vody.²³

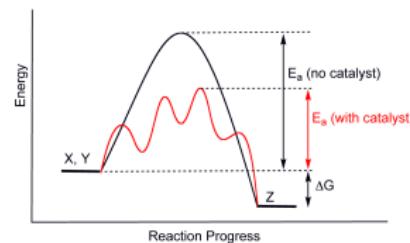
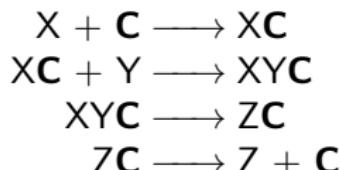
²³Zdroj: HeNRyKus/Commons

Vodíkové hospodářství

Výroba vodíku

Fotokatalytický rozklad vody

- ▶ **Katalyzátory** jsou látky, které mění reakční mechanismus a tím i rychlosť probíhající reakce.
- ▶ Katalyzátor není během reakce spotřebováván, i když se reakce účastní. Proto není nutné používat stechiometrické množství.
- ▶ Rozlišujeme homogenní a heterogenní katalýzu.
- ▶ Reakce: $X + Y \longrightarrow Z$ může v přítomnosti katalyzátoru **C** probíhat takto:



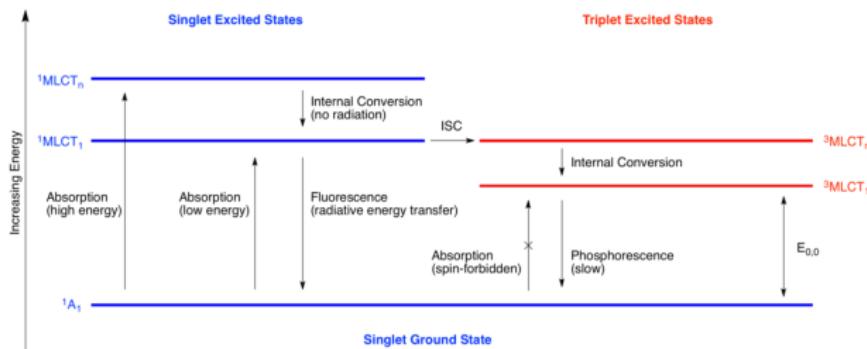
Reakční koordináta nekatalyzované a katalyzované reakce.²⁴

²⁴Zdroj: Smokefoot/Commons

Vodíkové hospodářství

Výroba vodíku

- ▶ **Fotochemie** je obor chemie, který se zabývá vlivem záření na průběh chemických reakcí.
- ▶ V přírodě se setkáváme např. s fotosyntézou vyvolanou slunečním zářením, v laboratoři zpravidla používáme umělé zdroje záření v oblastech:
 - ▶ UV (100–400 nm)
 - ▶ VIS (400–750 nm)
 - ▶ IR (750–2500 nm)



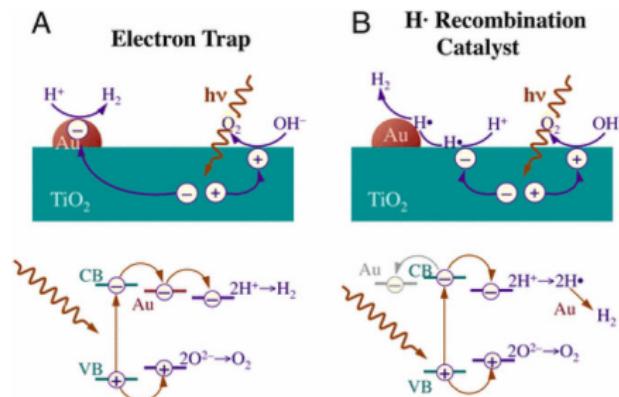
Jablonskoho diagram.²⁵

²⁵Zdroj: Organicoboist/Commons

Vodíkové hospodářství

Výroba vodíku

- ▶ **Fotokatalyzátor** je látka která katalyzuje fotochemické reakce.
- ▶ Rozlišujeme opět homogenní a heterogenní katalyzátory.
- ▶ Fotokatalytický rozklad vody je velmi účinná a zajímavá metoda převodu solární energie na chemickou.²⁶



Fotokatalytický rozklad vody.²⁷

²⁶Zdroj: Photocatalytic Hydrogen Production

²⁷Zdroj: Wiley

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

- ▶ Vodík lze skladovat v čistém stavu nebo jako vázaný ve sloučeniích.
- ▶ Plynný vodík je možné skladovat pod nízkým i vysokým tlakem (30–70 MPa).
 - ▶ Problémem jsou malé rozměry molekuly H_2 a tím i její snadné pronikání těsnícími materiály
 - ▶ Ke skladování lze využít zásobníky pro zemní plyn
 - ▶ Pro skladování velkých množství lze využít podzemní jeskyně nebo staré doly
- ▶ Kapalný vodík vyžaduje velmi nízké teploty, jeho teplota varu je $-252,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20,4 K).
- ▶ V chemickém stavu je možné vodík ukládat ve formě:
 - ▶ hydridů kovů (Pd, Pt, ...)
 - ▶ komplexních hydridů (např. NaAlH_4)
 - ▶ MOFů, příp. COFů
 - ▶ $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

- ▶ Palladium dokáže absorbovat velká množství vodíku za tvorby nestechiometrického hydridu PdH_x ($x < 1$).
- ▶ Tato schopnost byla poprvé popsána už v roce 1866, kdy Thomas Graham zjistil, že palladium dokáže absorbovat vodík o objemu odpovídající více než 900 násobku jeho vlastního objemu.²⁸
- ▶ Tento proces je reverzibilní, proto je palladium využitelné pro skladování vodíku²⁹ v rámci vodíkového hospodářství.³⁰
- ▶ Během absorpce vodíku dochází ke změnám fyzikálních vlastností kovu:
 - ▶ Na rozdíl od jiných kovů neztrácí palladium kujnost.
 - ▶ Vodivost klesá s rostoucí koncentrací vodíku, až do vzniku fáze $\text{PdH}_{0.5}$, kdy se hydrid stává polovodičem.
 - ▶ Susceptibilita se silně mění v závislosti na obsahu vodíku.

²⁸On the relation of hydrogen to palladium

²⁹Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen

³⁰Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

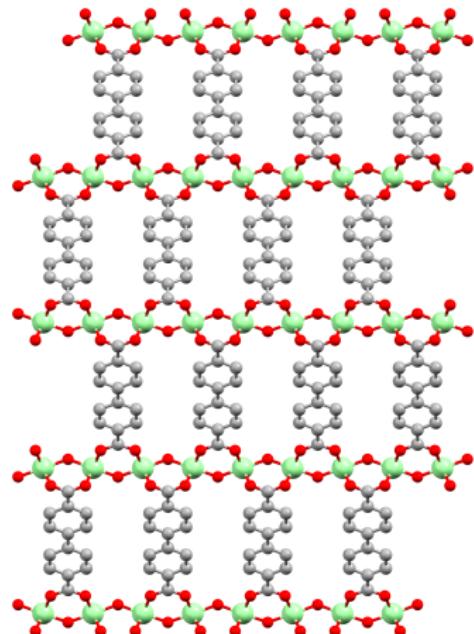
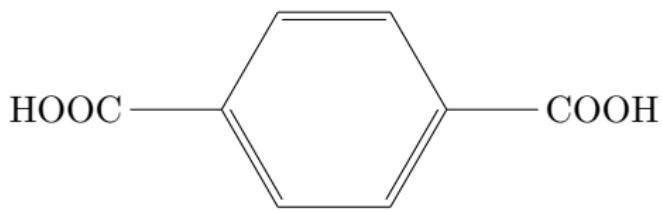
- ▶ Hydrid také vykazuje supravodivost, kritická teplota je 9 K pro stechiometrii PdH.
- ▶ U nestechiometrických fází byla také pozorována vysokoteplotní supravodivost (až 273 K)³¹ za nízkého tlaku (na rozdíl od hydridů lanthanu).
- ▶ Schopnost absorpce vodíku (H_2 i D_2) je silně specifická, palladium nesorbuje ani helium, proto jej lze použít pro průmyslové čištění plynného vodíku.
- ▶ Pro tyto účely je nutné zabránit tvorbě β , která způsobuje tvrdnutí materiálu a tím silně omezuje difuzi.
- ▶ Obě fáze jsou kubické s plošně centrovánou mřížkou.
- ▶ Při vzniku fáze α dochází jen k malým objemovým změnám, nárůst objemu při vzniku β fáze je až 10 %.

³¹Possibility of high temperature superconducting phases in PdH

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

- ▶ Jako další materiály pro skladování vodíku jsou perspektivní např. *grafen* a *MOFy*.
- ▶ MOF (Metal–Organic Framework) – anorganicko–organické hybridní materiály s porézní strukturou.
- ▶ Jsou tvořeny kovovými ionty propojenými organickými linkery, např. komplexy zinečnatých iontů s kyselinou tereftalovou.
- ▶ Jejich měrný povrch může být vyšší než $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.³²

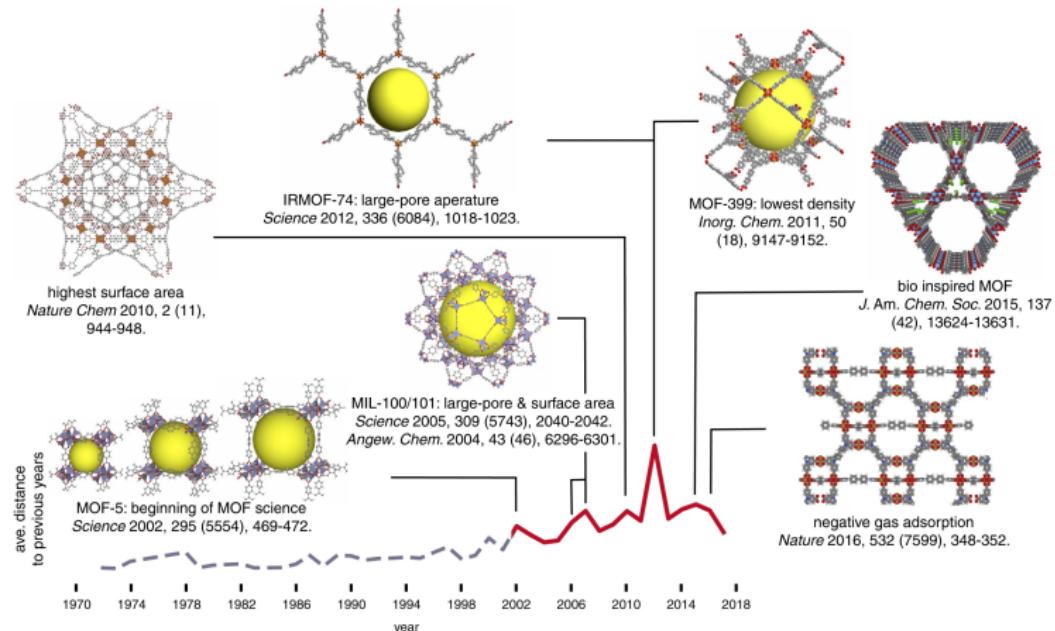


³²Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks

³³Zdroj: Canucksplayer/Commons

Vodíkové hospodářství

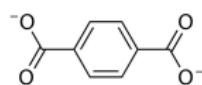
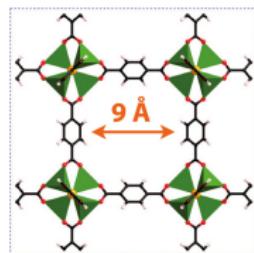
Skladování vodíku



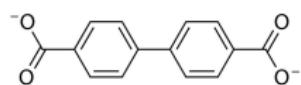
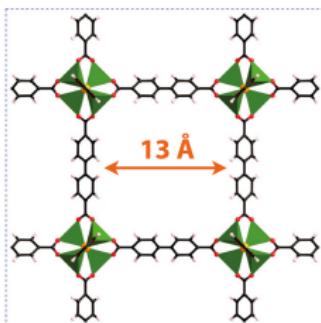
³⁴Zdroj: Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem

Vodíkové hospodářství

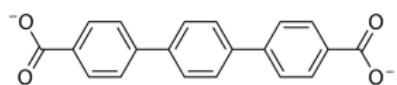
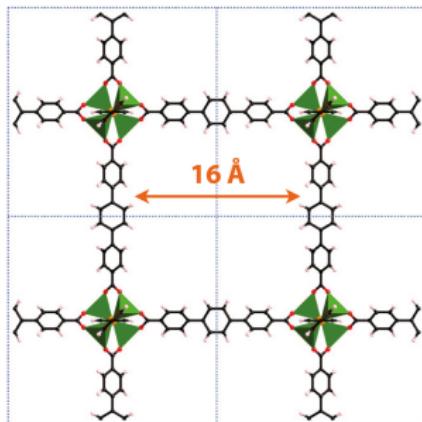
Skladování vodíku



IRMOF-1



IRMOF-10



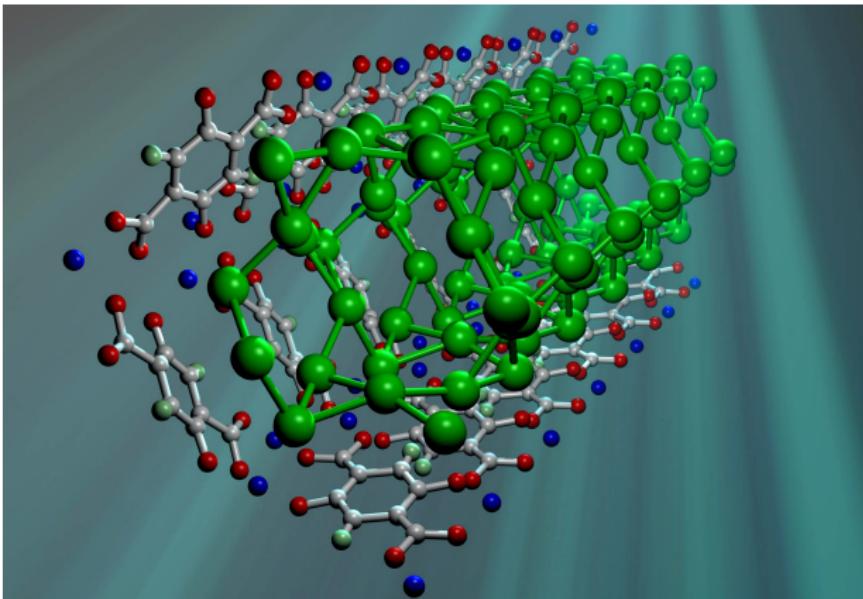
IRMOF-16

Struktury MOFu.³⁵

³⁵Zdroj: François-Xavier Coudert/Commons

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku



Struktura MOF-74³⁶, dokáže absorbovat methan i vodík.³⁷

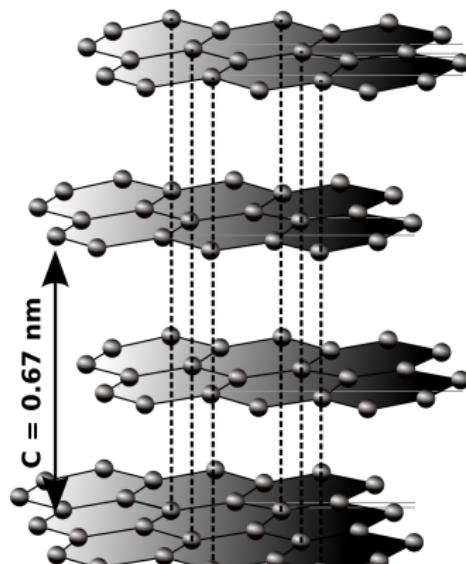
³⁶ MOF-74-type frameworks: tunable pore environment and functionality through metal and ligand modification

³⁷ Zdroj: NIST/Commons

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

- ▶ **Grafen** – monovrstva tvořená uhlíky v hybridizaci sp^2 .
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 2004 exfoliací grafitu pomocí lepící pásky.³⁸ V roce 2010 byla za tento objev udělena Nobelova cena za fyziku.³⁹
- ▶ Grafen se vodíkem hydrogenuje na grafan.
- ▶ Následným zahřátím na 450 °C je možné vodík uvolnit.



Struktura grafitu.⁴⁰

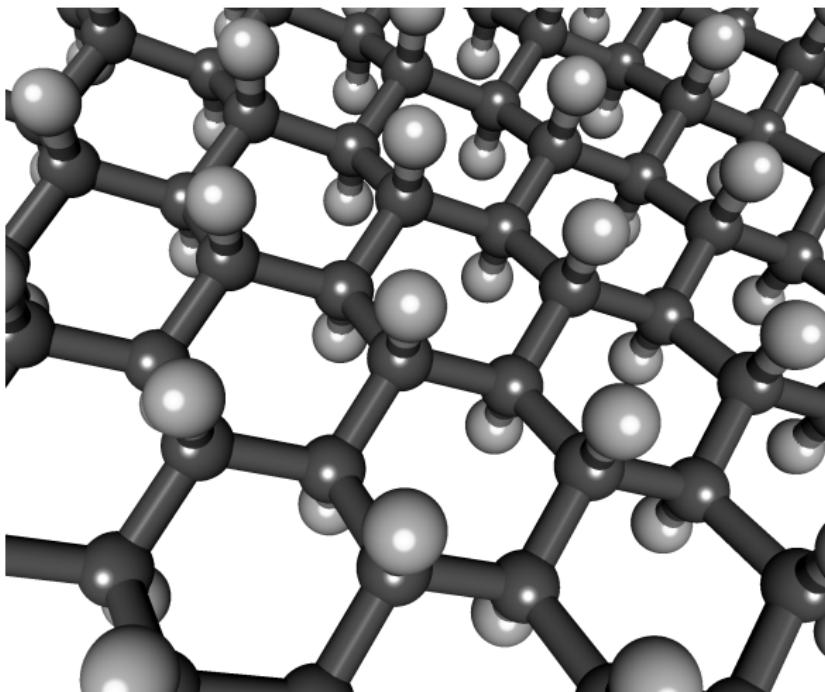
³⁸ Nobelovu cenu za fyziku dostali vědci za výzkum supertenkého uhlíku

³⁹ The Nobel Prize in Physics 2010

⁴⁰ Zdroj: Anton/Commons

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku



Struktura grafanu.⁴¹

⁴¹Zdroj: Edgar181/Commons

Vodíkové hospodářství

Využití vodíku

Využití vodíku

- ▶ Spalování vodíku s kyslíkem je technicky obtížně proveditelné, proto se příliš nevyužívá.⁴²
- ▶ $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$



Vodíkový plamen.⁴³

⁴²Hydrogen burner ignition test

⁴³Zdroj: Pań w żółtym kapeluszu/Commons

Vodíkové hospodářství

Využití vodíku

Využití vodíku

- ▶ Spalování vodíku s kyslíkem je technicky obtížně proveditelné, proto se příliš nevyužívá.
- ▶ Častější je využití přeměny vodíku v elektrochemických palivových článcích.
- ▶ Známe mnoho různých typů článků, liší se jak provedením elektrod, tak i samotným mechanismem elektrochemické reakce.

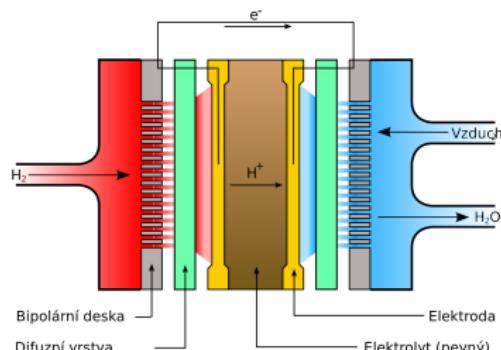


Schéma palivového článku.⁴⁴

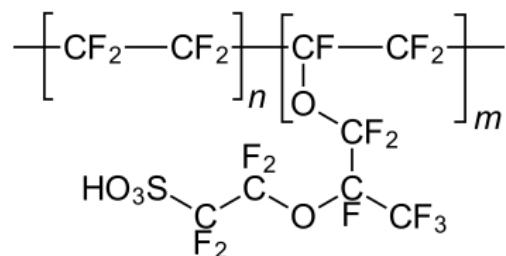
⁴⁴Zdroj: Nécropotame/Commons

Vodíkové hospodářství

Využití vodíku

Palivové články s protonově vodivou membránou

- ▶ PEMFC – Proton-exchange membrane fuel cell
- ▶ Na anodě dochází k oxidaci vodíku:
- ▶ $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- ▶ Vzniklé ionty H^+ procházejí speciální membránou ke katodě, kde dochází k redukci kyslíku a vzniku vody:
- ▶ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Membrána je zpravidla vyrobena z Nafionu, kopolymeru tvořeného perfluorovaným kopolymerem se sulfonovými skupinami.

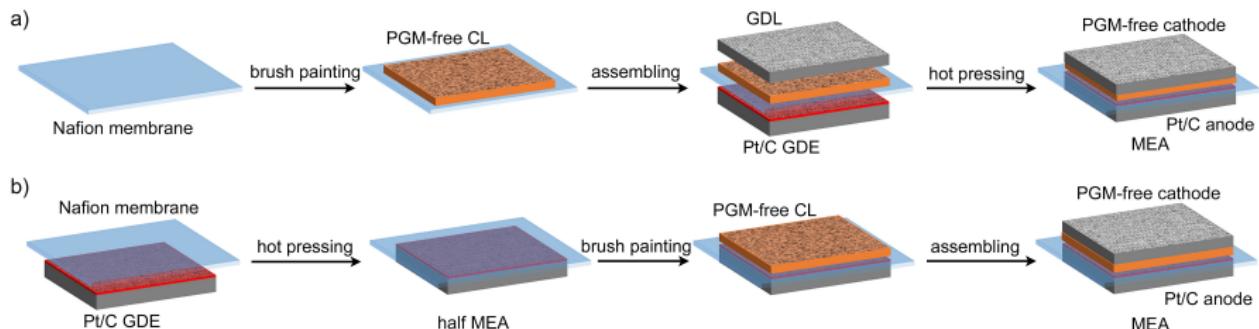


Nafion.⁴⁵

Vodíkové hospodářství

Využití vodíku

Palivové články s protonově vodivou membránou



Výroba PEMFC.⁴⁶

⁴⁶Zdroj: Xi Yin/Commons

Vodíkové hospodářství

Využití vodíku

Proton exchange membrane fuel cell

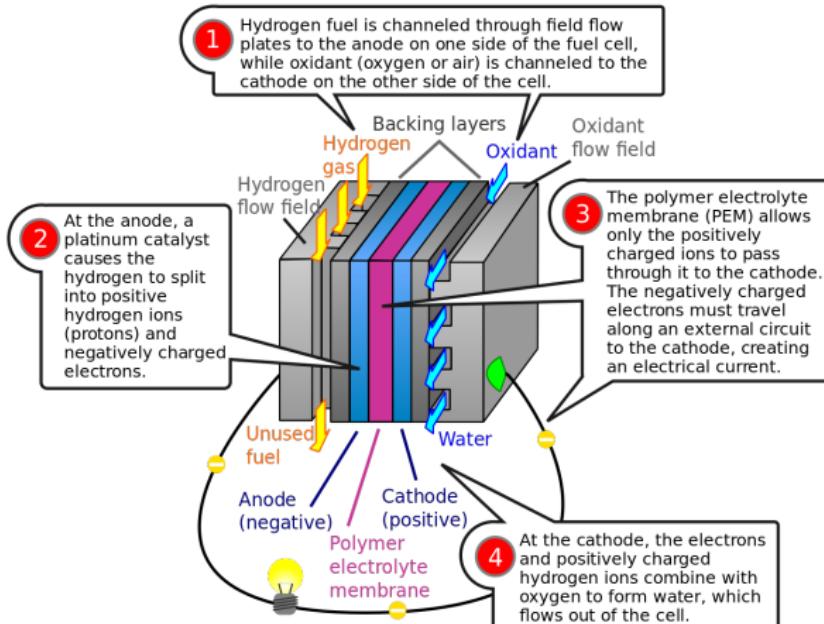


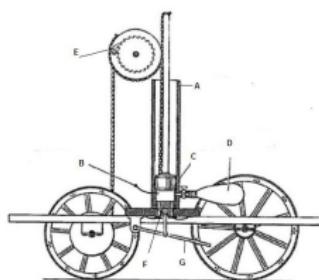
Schéma vodíkového článku.⁴⁷

⁴⁷Zdroj: Jafet/Commons

Vodíkové hospodářství

Využití vodíku

- ▶ První vodíkový automobil byl v provozu již v roce 1806.⁴⁸
- ▶ Současné vodíkové motory využívají jak spalování vodíku, tak i palivové články.
- ▶ V současnosti se intenzivně řeší přechod automobilové dopravy z fosilních paliv na elektřinu nebo vodík.



Vodíkový motor z roku 1806.⁴⁹



Mazda RX-8 Hydrogen.⁵⁰

⁴⁸ History of Hydrogen Cars

⁴⁹ Zdroj: Commons

⁵⁰ Zdroj: IFCAR/Commons

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec
is.muni.cz/www/moravec/brnoc/
hugo@chemi.muni.cz

