

# Vodíkové hospodářství a chemie

## BrNOC 2025

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

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

# Úvod

## Osnova

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



Výbuch vodíku.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Zdroj: Maxim Bilovitskiy/Commons

# Vodík

- ▶ Nejjednodušší prvek. V přírodě se vyskytuje ve formě tří izotopů:<sup>2</sup>
  - ▶  $^1_1\text{H}$  – 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.  
$$^3_1\text{H} \xrightarrow{12,32 \text{ let}} ^3_2\text{He} + \beta^-$$
- ▶ Plynný prvek, vytváří dvouatomové molekuly  $\text{H}_2$ .
- ▶ 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.<sup>3</sup>
- ▶ Je také výchozí látkou při Haberově–Boschově syntéze amoniaku.<sup>4</sup>
- ▶ Se vzduchem tvoří výbušnou směs.<sup>5</sup>

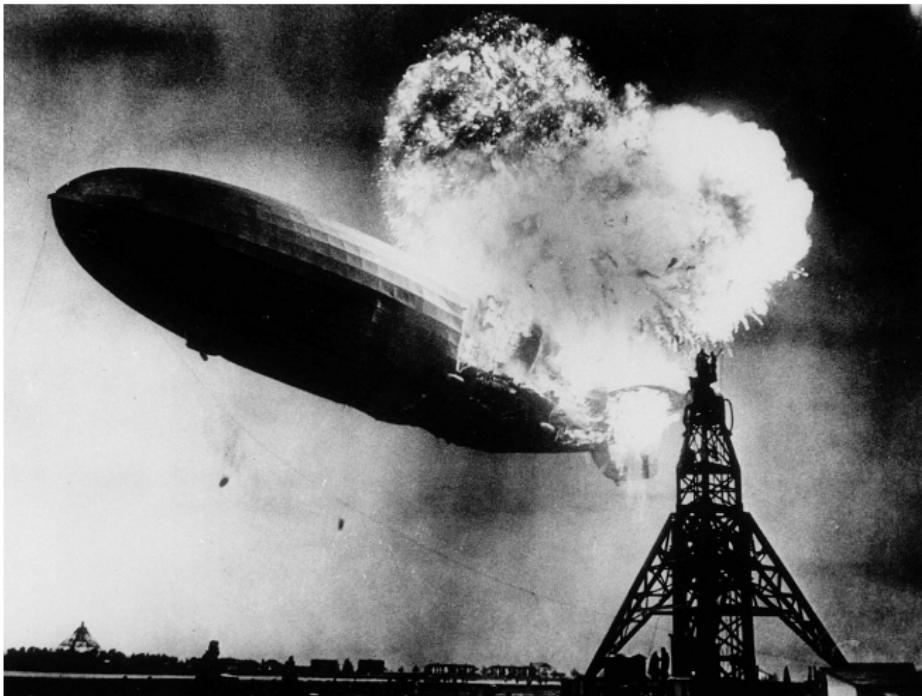
<sup>2</sup>The Isotopes of Hydrogen

<sup>3</sup>Nascent Hydrogen

<sup>4</sup>Fritz Haber and Carl Bosch – Feed the World

<sup>5</sup>Hydrogen/Oxygen Balloon Explosions

# Vodík



Výbuch vzducholodi Hindenburg, 1937. 36 mrtvých, 62 zraněných osob.<sup>6</sup>

---

<sup>6</sup>Zdroj: Sam Sphere/Commons

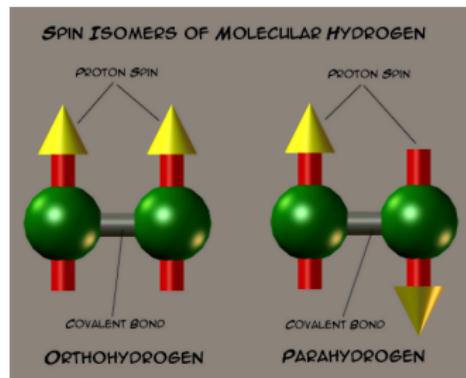
# Vodík

## Spinové izomery divodíku

- ▶ U molekul  $H_2$  byla zjištěna existence *spinových izomerů*, ty se liší vzájemnou orientací *jaderných spinů*.<sup>7</sup>
- ▶ 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 %.

<sup>7</sup>Ortho and Para hydrogen

<sup>8</sup>Zdroj: Xaa/Commons

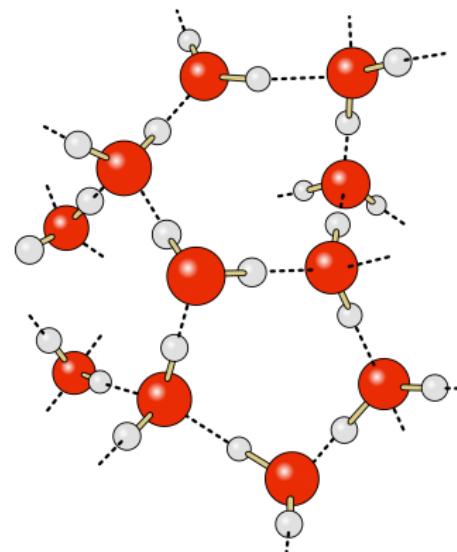


Spinové izomery divodíku.<sup>8</sup>

# 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.<sup>9</sup>

<sup>9</sup>Zdroj: Raimund Apfelbach/Commons

# Vodík

## Redukční činidlo

- ▶ Vodík se využívá jako účinné redukční činidlo.

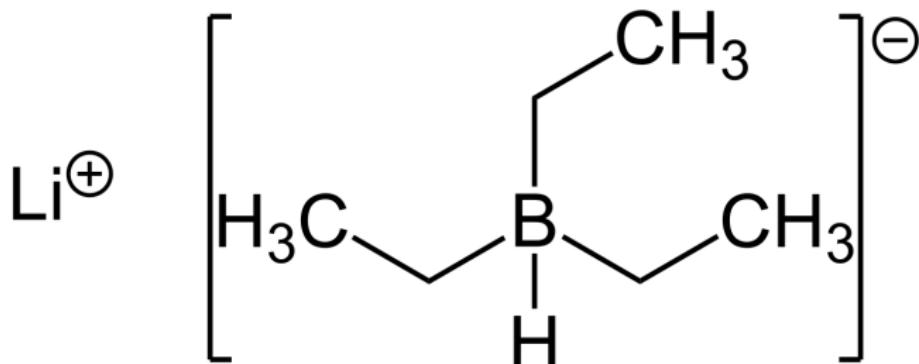


Redukce oxidu bismutitěho vodíkem.

# Vodík

## Redukční činidlo

- ▶ Nejvyšší účinnosti se dosahuje s využitím tzv. *nascentního vodíku*.
- ▶ Mezi účinné redukční činidla patří i komplexní hydridy, např.  $\text{NaBH}_4$  nebo tzv. *superhydrid*, triethylborohydrid lithný.<sup>10</sup>
- ▶  $\text{LiH} + \text{Et}_3\text{B} \longrightarrow \text{LiEt}_3\text{BH}$



<sup>10</sup>Lithium triethylborohydride, LiTEBH, Superhydride

# Vodík

## Redukční činidlo

### Raneyův nikl

- ▶ Šedý prášek, složený převážně z niklu, vyrábí se ze slitiny niklu s hliníkem.<sup>11</sup>
- ▶ 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.<sup>12</sup>



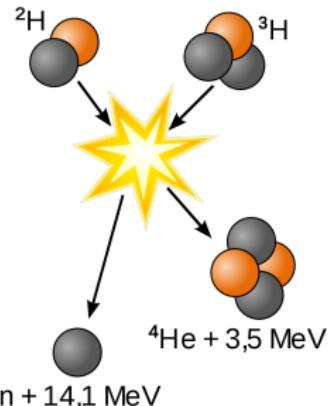
<sup>11</sup>Reagent Friday: Raney Nickel

<sup>12</sup>Raney 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.<sup>13</sup>
- ▶ Gram směsi deuteria s tritem by měl být schopen generovat výkon 500 MW po dobu asi jedné minuty.



Jaderná fúze deuteria s tritem.<sup>14</sup>

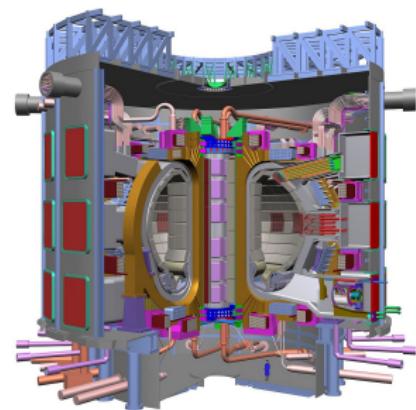
<sup>13</sup>Zapálíme Slunce na Zemi?

<sup>14</sup>Zdroj: Wykis/Commons

# Vodík

## Jaderná fúze

- ▶ *ITER – International Thermonuclear Experimental Reactor.*<sup>15</sup>
- ▶ 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.<sup>16</sup>

<sup>15</sup>ITER

<sup>16</sup>Zdroj: U.S. Department of Energy/Commons

# Vodík

## Jaderná fúze

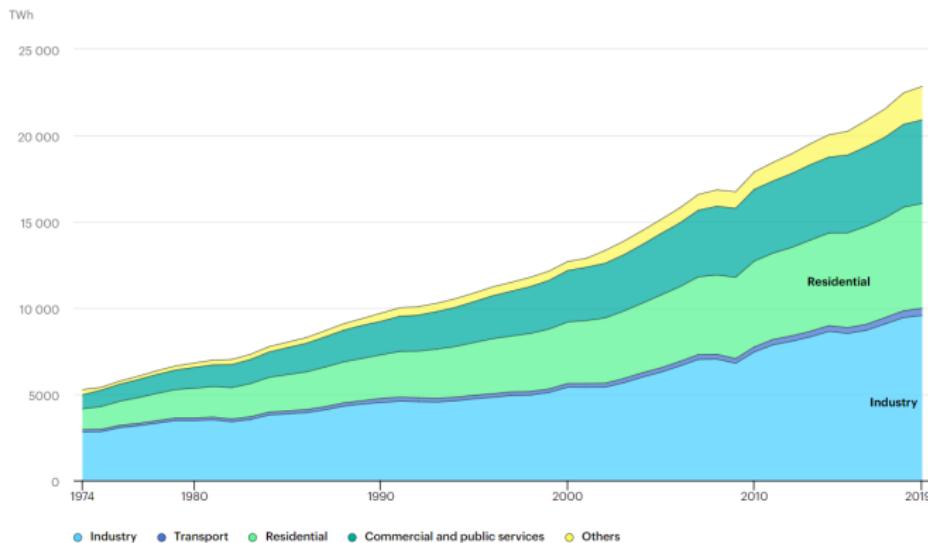


Pohled na staveniště ITERu v říjnu 2024.<sup>17</sup>

<sup>17</sup>Zdroj: 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.<sup>18</sup>

<sup>18</sup>Zdroj: IEA

# Vodíkové hospodářství

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

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
<b>Celkem</b>	<b>78 747</b>	<b>100,00</b>

- ▶ 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.

<sup>19</sup>Roční zpráva o provozu elektroenergetické soustavy ČR pro rok 2022

# Vodíkové hospodářství

- ▶ Snaha o snížení množství uhlíku v ekonomice.<sup>20</sup>
- ▶ 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.

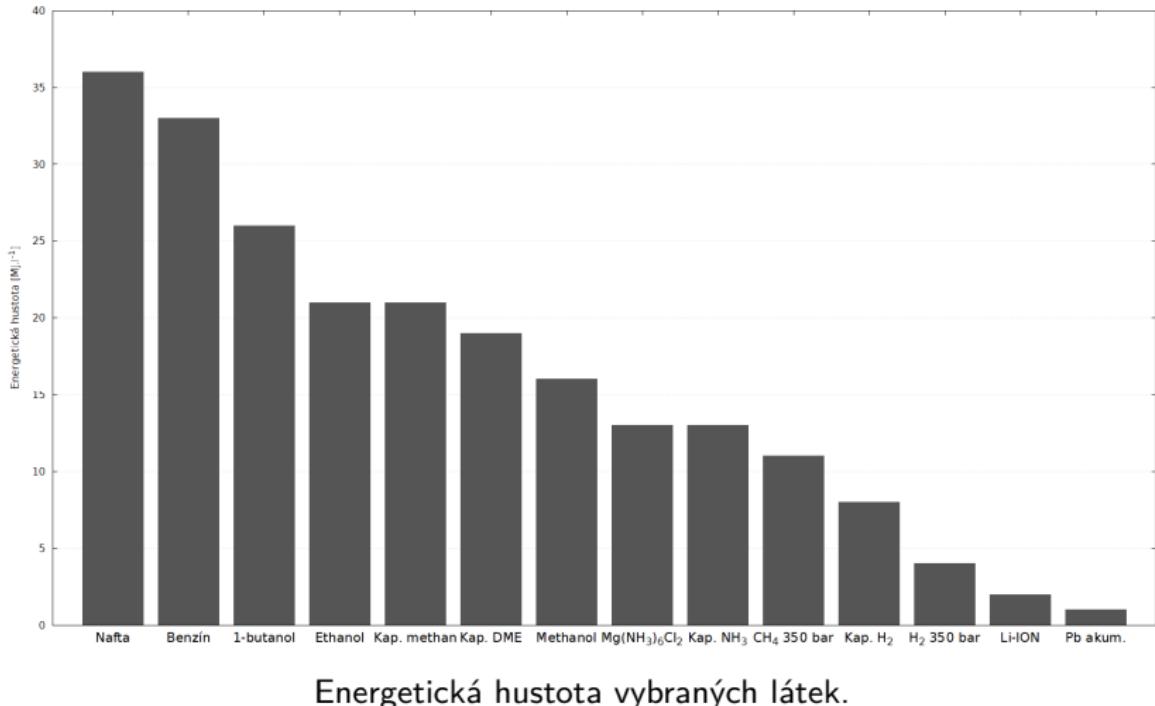


Vodíkové hospodářství.<sup>21</sup>

<sup>20</sup>Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

<sup>21</sup>Zdroj: Mion/Commons

# Vodíkové hospodářství



# Vodíkové hospodářství

## Barvy vodíku

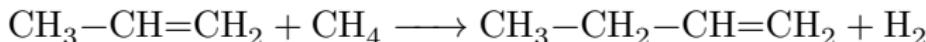
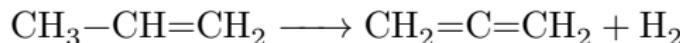
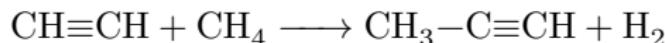
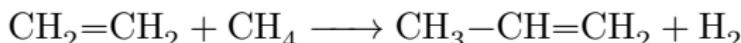
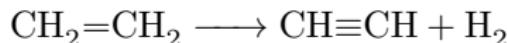
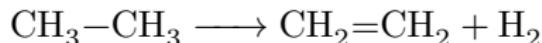
- ▶ Šedý vodík – nejběžnější a nejlevnější vodík, získává se rozkladem zemního plynu, zároveň vzniká velké množství CO<sub>2</sub>.
  - ▶ CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → CO + 3 H<sub>2</sub>
  - ▶ CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>
- ▶ Modrý vodík – stejný jako šedý, ale CO<sub>2</sub> je zachycován a ukládán.
- ▶ Černý a hnědý vodík – vyrábí se zplyňováním uhlí nebo biomasy.
  - ▶ C + 2 H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>
- ▶ 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 methanu<sup>22</sup>*

- ▶ Jeden z možných mechanismů produkce vodíku bez emisí CO<sub>2</sub>.
- ▶ Z ekologického hlediska to není neoptimálnější metoda, protože je závislá na zemním plynu.
- ▶ Jako katalyzátory se využívají kovy (Ni, Co, Fe) nebo uhlík.



---

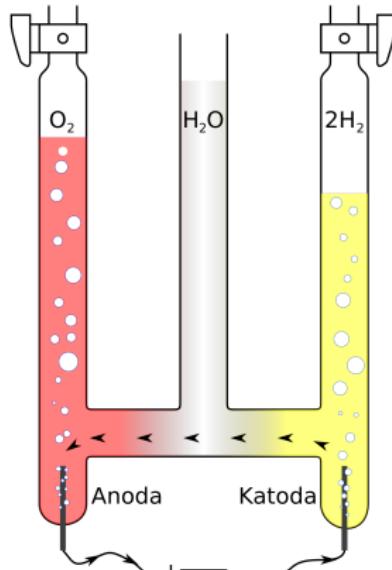
<sup>22</sup>Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy

# 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.<sup>23</sup>

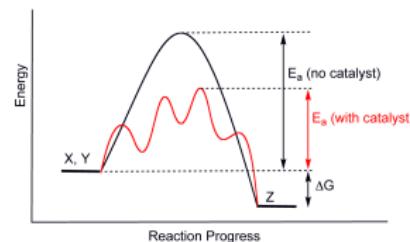
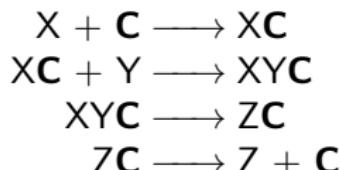
<sup>23</sup>Zdroj: HeNRyKus/Commons

# 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:



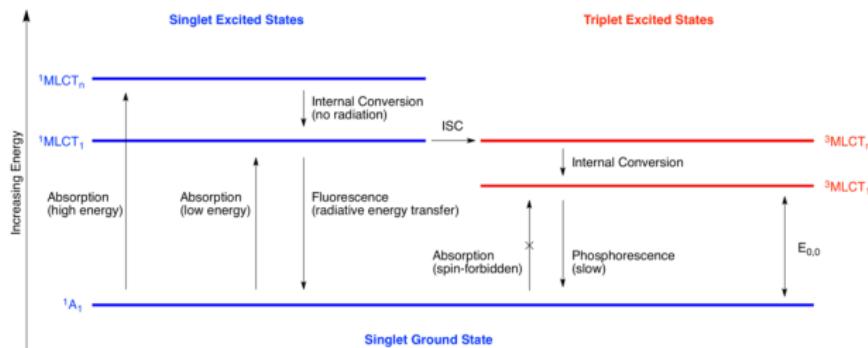
Reakční koordináta nekatalyzované a katalyzované reakce.<sup>24</sup>

<sup>24</sup>Zdroj: 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)



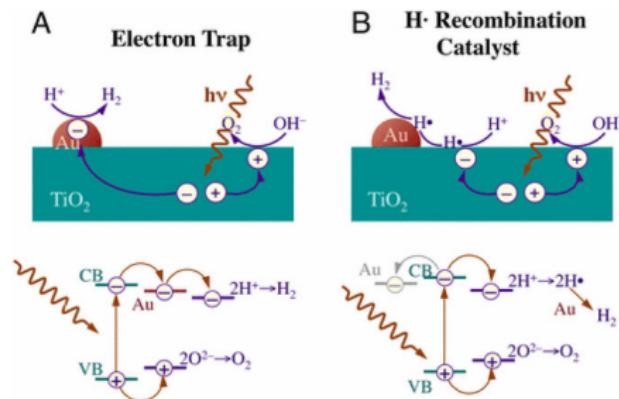
Jablonskoho diagram.<sup>25</sup>

<sup>25</sup>Zdroj: 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.<sup>26</sup>



Fotokatalytický rozklad vody.<sup>27</sup>

<sup>26</sup>Zdroj: Photocatalytic Hydrogen Production

<sup>27</sup>Zdroj: 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).
  - ▶ 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.  $\text{NaAlH}_4$ )
  - ▶ MOFů, příp. COFů
  - ▶  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$

# Vodíkové hospodářství

## Skladování vodíku

- ▶ Palladium dokáže absorbovat velká množství vodíku za tvorby nestechiometrického hydridu  $\text{PdH}_x$  ( $x < 1$ ).
- ▶ 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.<sup>28</sup>
- ▶ Tento proces je reverzibilní, proto je palladium využitelné pro skladování vodíku<sup>29</sup> v rámci vodíkového hospodářství.<sup>30</sup>
- ▶ 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.

<sup>28</sup>On the relation of hydrogen to palladium

<sup>29</sup>Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen

<sup>30</sup>Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

# Vodíkové hospodářství

## Skladování vodíku

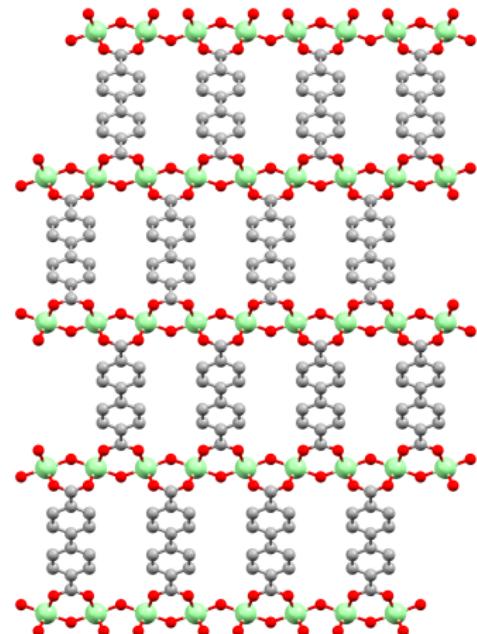
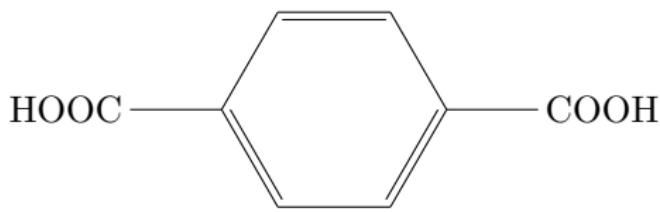
- ▶ Hydrid také vykazuje supravodivost, kritická teplota je 9 K pro stechiometrii PdH.
- ▶ U nestechiometrických fází byla také pozorována vysokoteplotní supravodivost (až 273 K)<sup>31</sup> za nízkého tlaku (na rozdíl od hydridů lanthanu).
- ▶ Schopnost absorpce vodíku ( $H_2$  i  $D_2$ ) je silně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

<sup>31</sup>Possibility 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  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>32</sup>



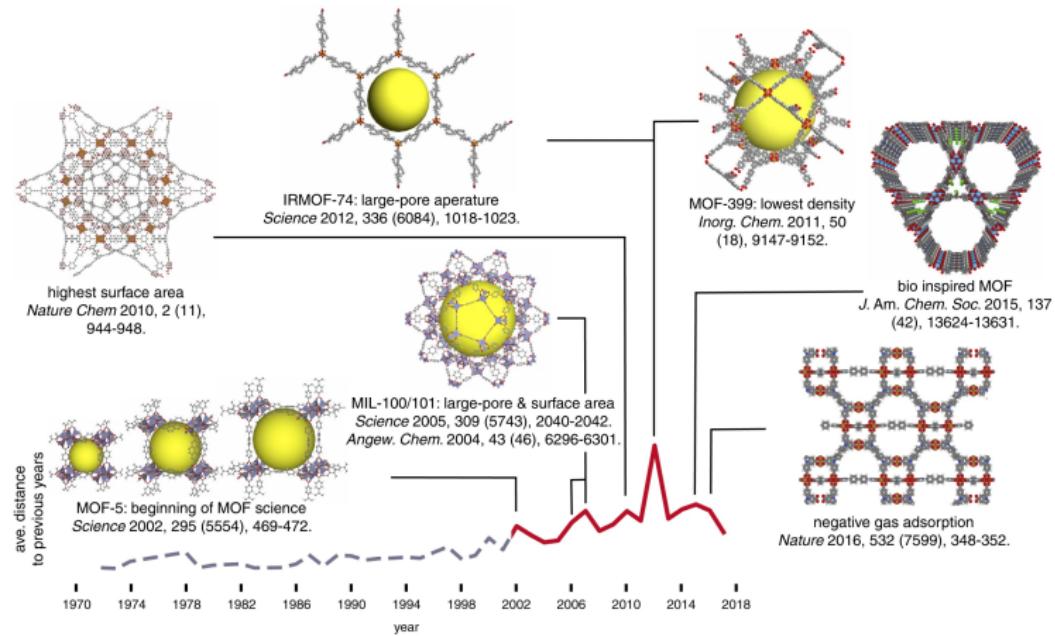
Krystalová struktura MOFu  
DUT-5.<sup>33</sup>

<sup>32</sup>Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks

<sup>33</sup>Zdroj: Canucksplayer/Commons

# Vodíkové hospodářství

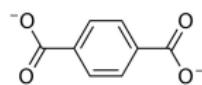
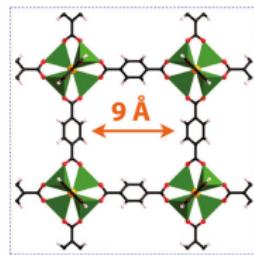
## Skladování vodíku



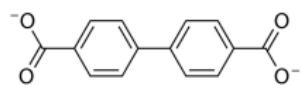
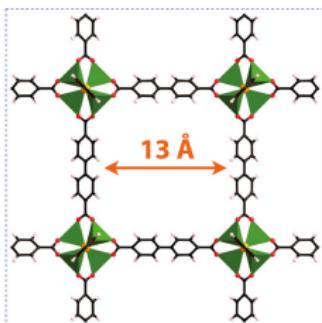
<sup>34</sup>Zdroj: Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem

# Vodíkové hospodářství

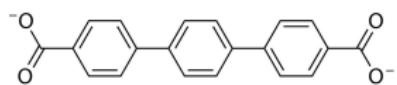
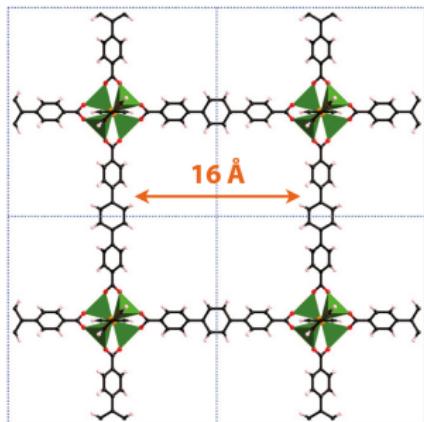
## Skladování vodíku



IRMOF-1



IRMOF-10



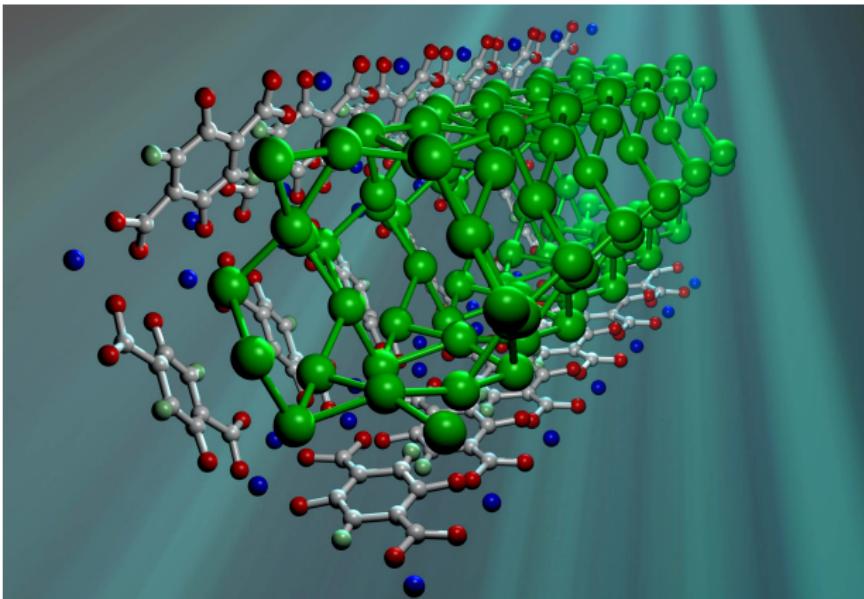
IRMOF-16

Struktury MOFu.<sup>35</sup>

<sup>35</sup>Zdroj: François-Xavier Coudert/Commons

# Vodíkové hospodářství

## Skladování vodíku



Struktura MOF-74<sup>36</sup>, dokáže absorbovat methan i vodík.<sup>37</sup>

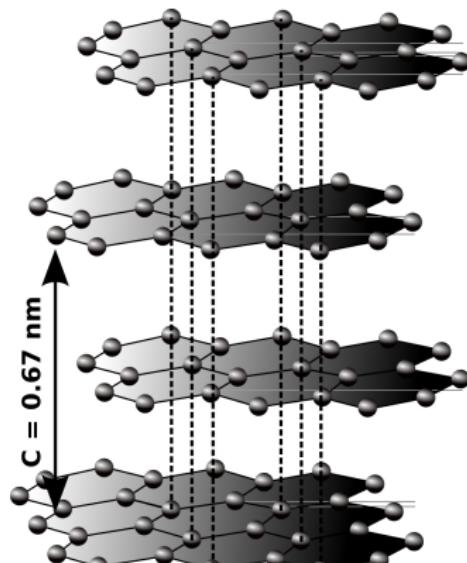
<sup>36</sup> MOF-74-type frameworks: tunable pore environment and functionality through metal and ligand modification

<sup>37</sup> 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.<sup>38</sup> V roce 2010 byla za tento objev udělena Nobelova cena za fyziku.<sup>39</sup>
- ▶ Grafen se vodíkem hydrogenuje na grafan.
- ▶ Následným zahřátím na 450 °C je možné vodík uvolnit.



Struktura grafitu.<sup>40</sup>

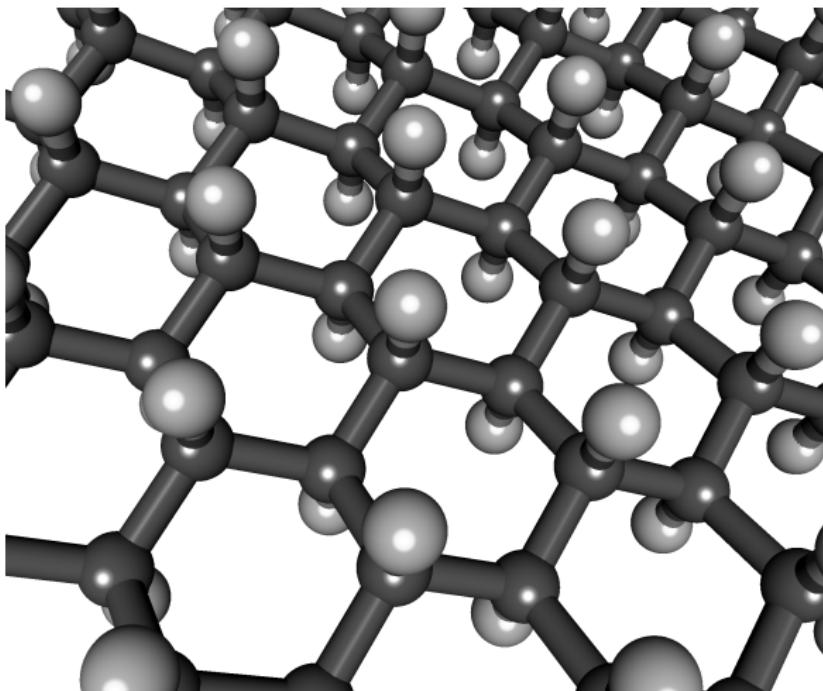
<sup>38</sup> Nobelovu cenu za fyziku dostali vědci za výzkum supertenkého uhlíku

<sup>39</sup> The Nobel Prize in Physics 2010

<sup>40</sup> Zdroj: Anton/Commons

# Vodíkové hospodářství

## Skladování vodíku



Struktura grafanu.<sup>41</sup>

<sup>41</sup>Zdroj: Edgar181/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.

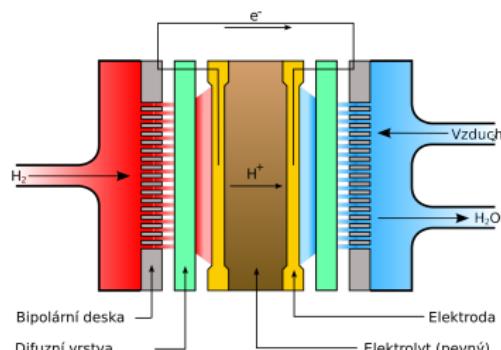


Schéma palivového článku.<sup>42</sup>

<sup>42</sup>Zdroj: Nécropotame/Commons

# Vodíkové hospodářství

## Využití vodíku

### Proton exchange membrane fuel cell

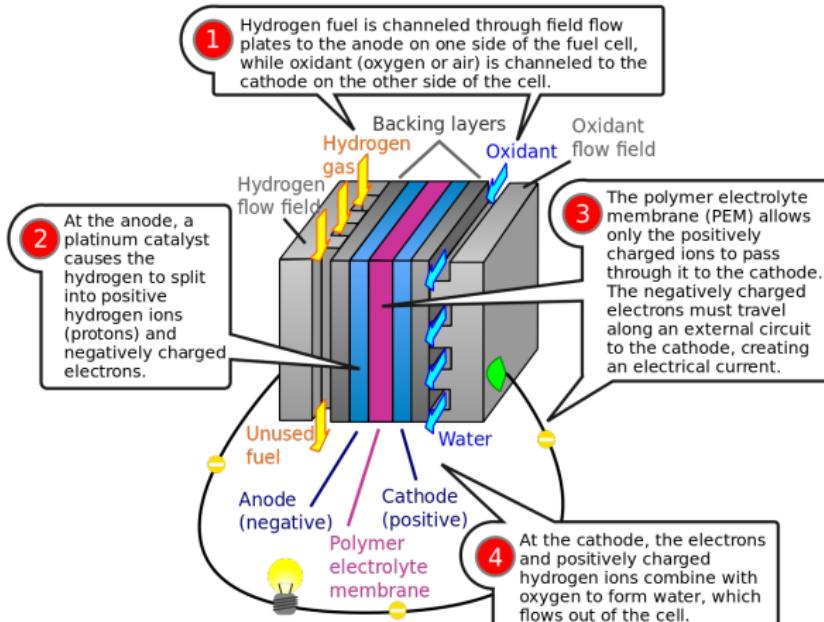
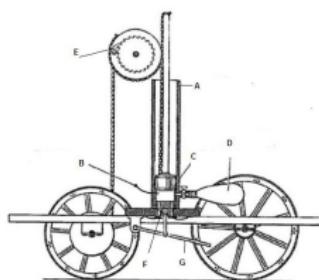


Schéma vodíkového článku.<sup>43</sup>

# Vodíkové hospodářství

## Využití vodíku

- ▶ První vodíkový automobil byl v provozu již v roce 1806.<sup>44</sup>
- ▶ 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.<sup>45</sup>



Mazda RX-8 Hydrogen.<sup>46</sup>

<sup>44</sup> History of Hydrogen Cars

<sup>45</sup> Zdroj: Commons

<sup>46</sup> Zdroj: IFCAR/Commons

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec  
[is.muni.cz/www/moravec/brnoc/](http://is.muni.cz/www/moravec/brnoc/)  
hugo@chemi.muni.cz

