

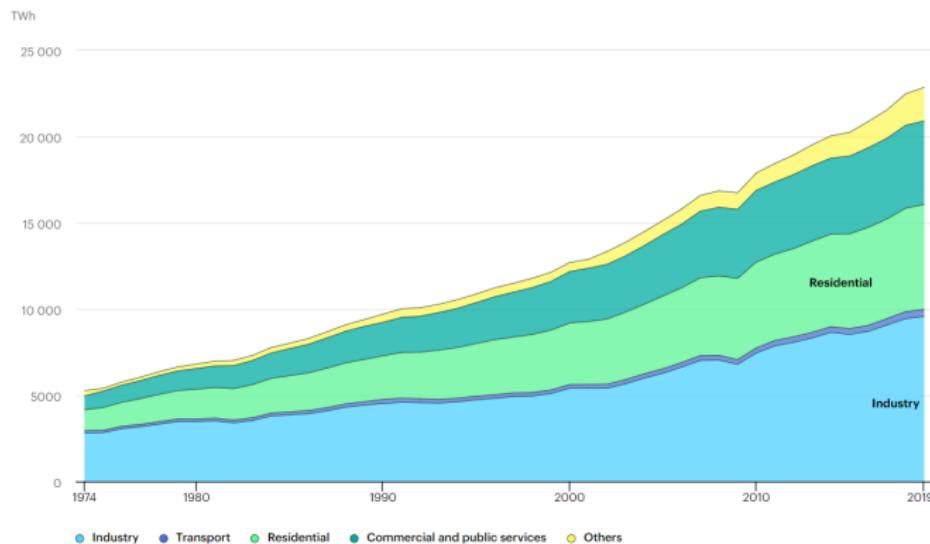
Výroba a ukládání vodíku

BrNOC 2025

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

Úvod

- ▶ 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.¹

¹Zdroj: IEA

Úvod

- ▶ V roce 2022 bylo v ČR vyrobeno téměř 79 TWh elektrické energie.²

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 myslit i na ukládání přebytečné energie.

²Roční zpráva o provozu elektroenergetické soustavy ČR pro rok 2022



Vodíkové hospodářství

- ▶ Snaha o snížení množství uhlíku v ekonomice.³
- ▶ Zásoby vodíku na Zemi jsou prakticky nevyčerpatelné.
- ▶ Vodík se následně přeměňuje na ekologicky nezávadnou vodu.
- ▶ $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ I když se už vodík v praxi využívá, je stále spousta problémů nevyřešená.



Vodíkové hospodářství.⁴

³Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

⁴Zdroj: Mion/Commons

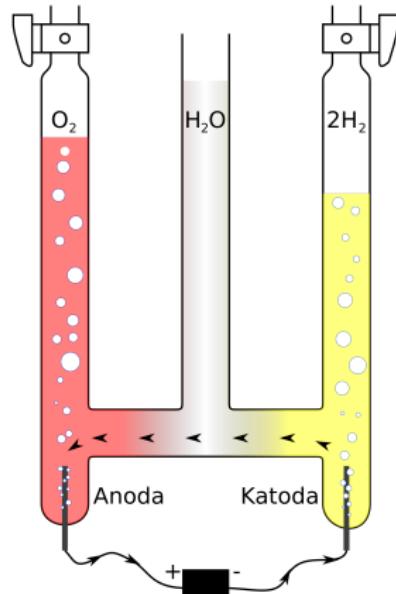
Vodíkové hospodářství

- ▶ 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

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.
- ▶ $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+, E^0 = +1,23 \text{ V}$
- ▶ $2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2, E^0 = 0,00 \text{ V}$



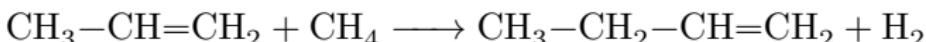
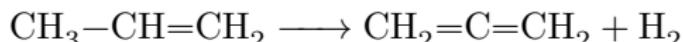
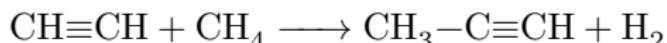
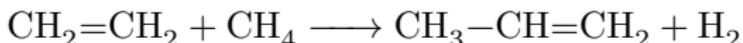
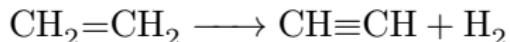
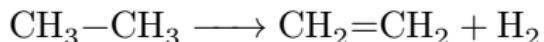
Elektrolýza vody.⁵

⁵Zdroj: HeNRyKus/Commons

Vodíkové hospodářství

Pyrolýza methanu⁶

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



⁶Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

- ▶ Vodík lze skladovat v čistém stavu nebo jako vázaný ve sloučeních.
- ▶ 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. NaAlH_4)
 - ▶ MOFů, příp. COFů
 - ▶ $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$

Vodíkové hospodářství

- ▶ 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.⁷
- ▶ Tento proces je reverzibilní, proto je palladium využitelné pro skladování vodíku⁸ v rámci vodíkového hospodářství.⁹
- ▶ 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.

⁷On the relation of hydrogen to palladium

⁸Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen

⁹Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

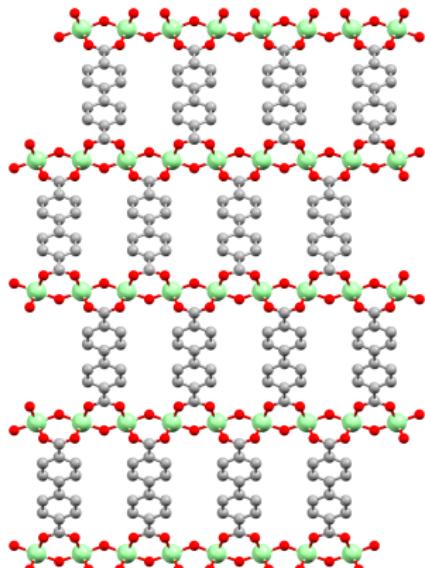
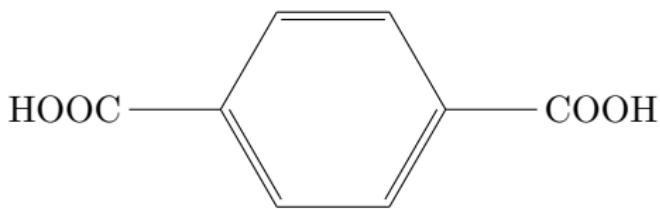
Vodíkové hospodářství

- ▶ Hydrid také vykazuje supravodivost, kritická teplota je 9 K pro stechiometrii PdH.
- ▶ U nestechiometrických fází byla také pozorována vysokoteplotní supravodivost (až 273 K)¹⁰ 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 centrovanou mřížkou.
- ▶ Při vzniku fáze α dochází jen k malým objemovým změnám, nárůst objemu při vzniku β fáze je až 10 %.

¹⁰Possibility of high temperature superconducting phases in PdH

Vodíkové hospodářství

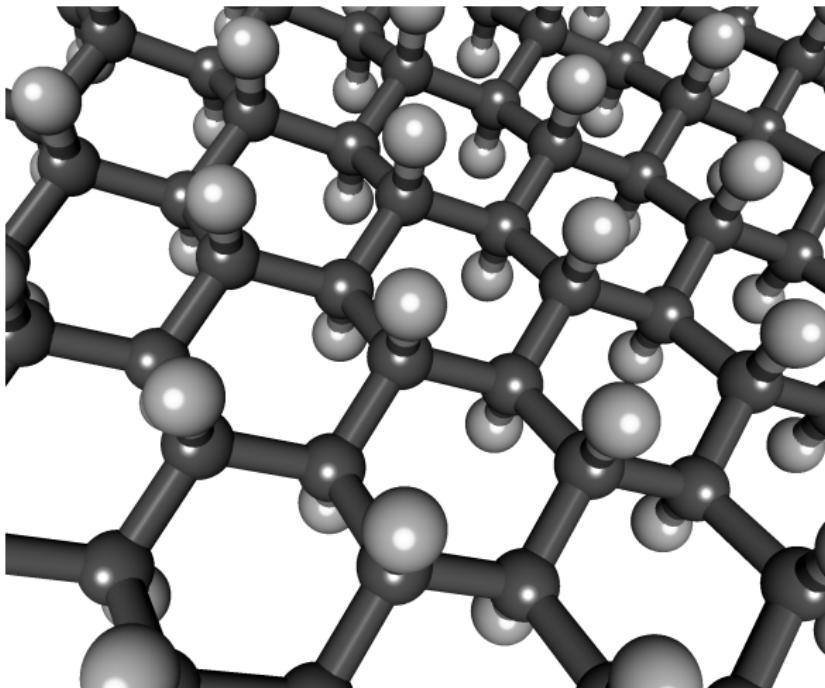
- ▶ Jako další materiály pro skladování vodíku jsou perspektivní např. *grafen* a *MOFy*.
- ▶ Grafen se vodíkem hydrogenuje na grafan, který uvolňuje vodík při teplotě 450 °C.
- ▶ MOF (Metal–Organic Framework) – anorganicko–organické hybridní materiály s porézní strukturou.
- ▶ Jsou tvořeny kovovými ionty propojenými organickými linkery.
- ▶ Např. komplexy zinečnatých iontů s kyselinou tereftalovou.



Krystalová struktura MOFu
DUT-5.¹¹

¹¹Zdroj: Canucksplayer/Commons

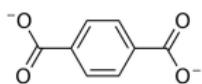
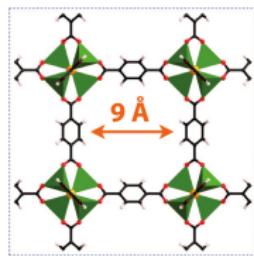
Vodíkové hospodářství



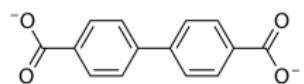
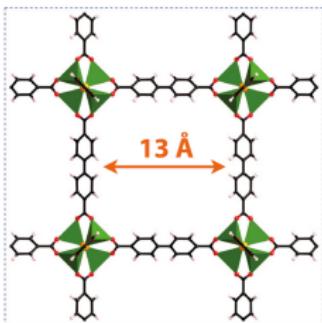
Grafan.¹²

¹²Zdroj: Edgar181/Commons

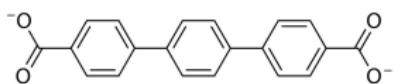
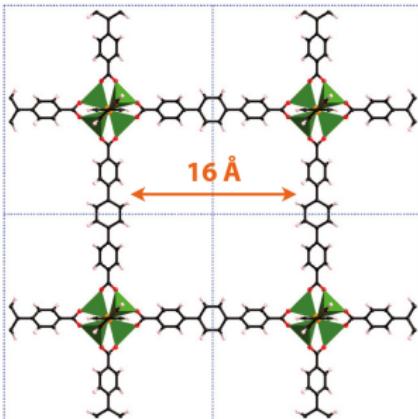
Vodíkové hospodářství



IRMOF-1



IRMOF-10

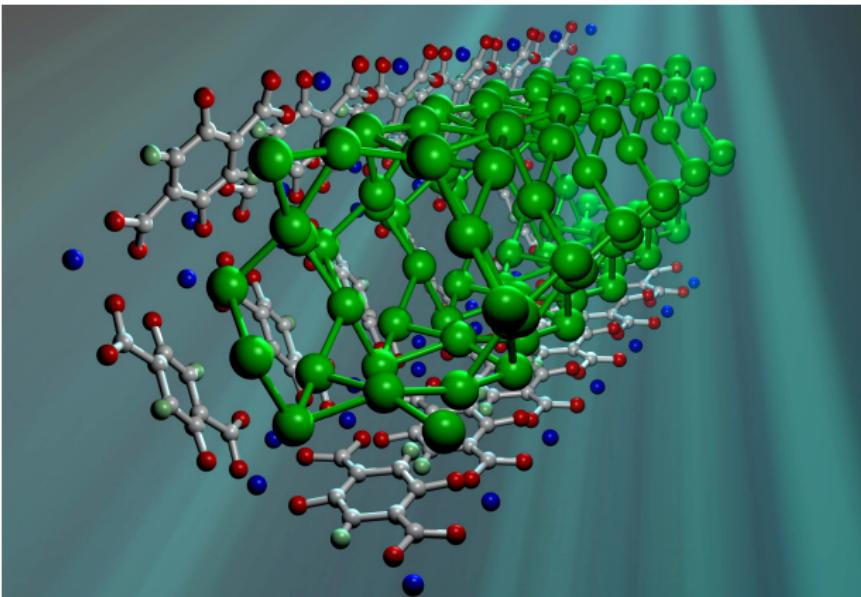


IRMOF-16

Struktury MOFů.¹³

¹³Zdroj: François-Xavier Coudert/Commons

Vodíkové hospodářství



Struktura MOF-74¹⁴, dokáže absorbovat methan i vodík.¹⁵

¹⁴ MOF-74-type frameworks: tunable pore environment and functionality through metal and ligand modification

¹⁵ Zdroj: NIST/Commons

Vodíkové hospodářství

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.

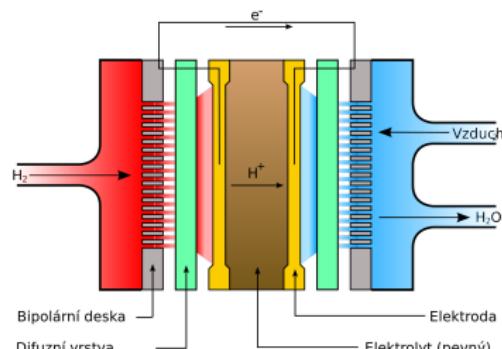


Schéma palivového článku.¹⁶

¹⁶Zdroj: Nécropotame/Commons

Vodíkové hospodářství

Proton exchange membrane fuel cell

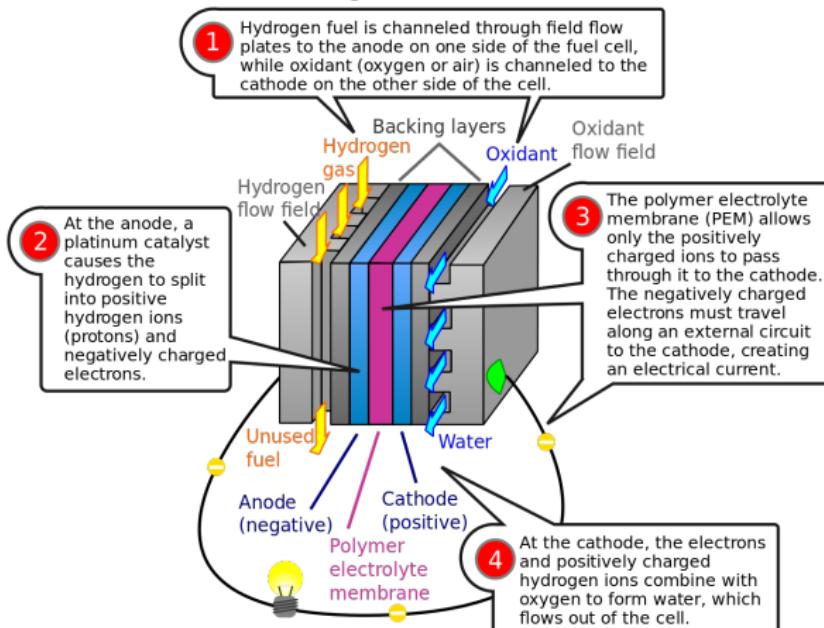
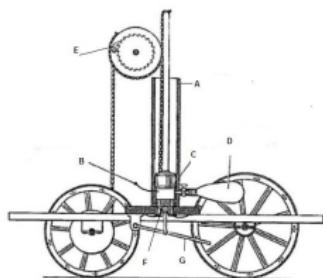


Schéma vodíkového článku.¹⁷

¹⁷Zdroj: Jafet/Commons

Vodíkové hospodářství

- ▶ První vodíkový automobil byl v provozu již v roce 1806.¹⁸
- ▶ 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 1806.¹⁹



Mazda RX-8 Hydrogen.²⁰

¹⁸ History of Hydrogen Cars

¹⁹ Zdroj: Commons

²⁰ Zdroj: IFCAR/Commons

Děkuji za pozornost

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