

Vodíkové hospodářství a chemie

BrNOC 2025

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

IUPAC Periodic Table of the Elements																																																																							
1 H hydrogen (21.00% of atoms)	2 He helium	3 Li lithium (0.70% of atoms)	4 Be beryllium	5 B boron (0.10% of atoms)	6 C carbon (12.00% of atoms)	7 N nitrogen (0.90% of atoms)	8 O oxygen (21.00% of atoms)	9 F fluorine (0.00% of atoms)	10 Ne neon	11 Na sodium (0.90% of atoms)	12 Mg magnesium (0.70% of atoms)	13 Al aluminum (0.80% of atoms)	14 Si silicon (0.10% of atoms)	15 P phosphorus (0.10% of atoms)	16 S sulfur (0.10% of atoms)	17 Cl chlorine (0.00% of atoms)	18 Ar argon	19 K potassium (0.90% of atoms)	20 Ca calcium (0.90% of atoms)	21 Sc scandium	22 Ti titanium (0.10% of atoms)	23 V vanadium (0.00% of atoms)	24 Cr chromium (0.00% of atoms)	25 Mn manganese (0.00% of atoms)	26 Fe iron (0.80% of atoms)	27 Co cobalt (0.00% of atoms)	28 Ni nickel (0.00% of atoms)	29 Cu copper (0.00% of atoms)	30 Zn zinc (0.00% of atoms)	31 Ga gallium (0.00% of atoms)	32 Ge germanium (0.00% of atoms)	33 As arsenic (0.00% of atoms)	34 Se selenium (0.00% of atoms)	35 Br bromine (0.00% of atoms)	36 Kr krypton (0.00% of atoms)	37 Rb rubidium (0.00% of atoms)	38 Sr strontium (0.00% of atoms)	39 Zr zirconium (0.00% of atoms)	40 Nb niobium (0.00% of atoms)	41 Tc technetium (0.00% of atoms)	42 Ru ruthenium (0.00% of atoms)	43 Rh rhodium (0.00% of atoms)	44 Pd palladium (0.00% of atoms)	45 Ag silver (0.00% of atoms)	46 Cd cadmium (0.00% of atoms)	47 Te tellurium (0.00% of atoms)	48 In indium (0.00% of atoms)	49 Sn tin (0.00% of atoms)	50 Sb antimony (0.00% of atoms)	51 Bi bismuth (0.00% of atoms)	52 Po polonium (0.00% of atoms)	53 At astatine (0.00% of atoms)	54 Rn radon (0.00% of atoms)	55 Fr francium (0.00% of atoms)	56 Ra radium (0.00% of atoms)	57 Ba barium (0.00% of atoms)	58-71 La lanthanides (0.00% of atoms)	58 Ce cerium (0.00% of atoms)	59 Pr praseodymium (0.00% of atoms)	60 Nd neodymium (0.00% of atoms)	61 Pm promethium (0.00% of atoms)	62 Sm samarium (0.00% of atoms)	63 Eu europium (0.00% of atoms)	64 Gd gadolinium (0.00% of atoms)	65 Tb thulium (0.00% of atoms)	66 Dy dysprosium (0.00% of atoms)	67 Ho holmium (0.00% of atoms)	68 Er erbium (0.00% of atoms)	69 Tm thytium (0.00% of atoms)	70 Yb ytterbium (0.00% of atoms)	71 Lu lutetium (0.00% of atoms)
89 Ac actinium	90 Th thorium	91 Pa protactinium	92 U uranium	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 Ts thulium	103 Lr lawrencium																																																									

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.

Úvod

Osnova

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



Výbuch vodíku.¹

¹Zdroj: Maxim Bilovitskiy/Commons

Vodík

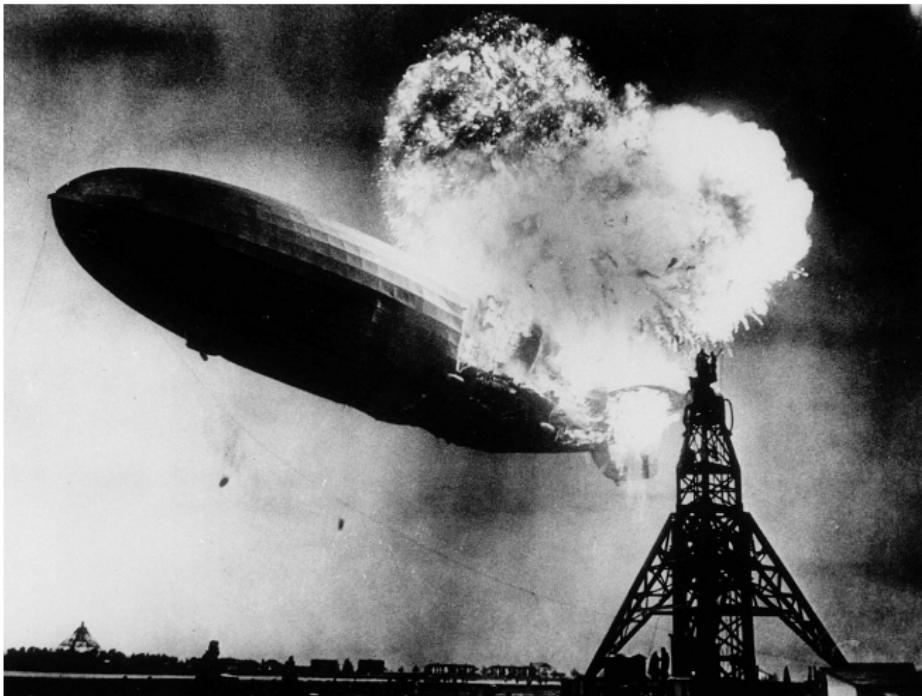
- ▶ Nejjednodušší prvek. V přírodě se vyskytuje ve formě tří izotopů:²
 - ▶ ^1_1H – protium, nejběžnější, zastoupení v přírodě 99,9885 %.
 - ▶ $^2_1\text{H} \equiv \text{D}$ – deuterium, zastoupení v přírodě 0,0115 %.
 - ▶ $^3_1\text{H} \equiv \text{T}$ – tritium, nestabilní izotop, $T_{\frac{1}{2}} = 12,32$ let.
 - ▶
$$^3_1\text{H} \xrightarrow{12,32 \text{ let}} ^3_2\text{He} + \beta^-$$
- ▶ 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 balonech.
- ▶ Dnes se využívá jako redukční činidlo v organické syntéze a metalurgii.³
- ▶ Se vzduchem tvoří výbušnou směs.⁴
- ▶ $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

²The Isotopes of Hydrogen

³Nascent Hydrogen

⁴Hydrogen/Oxygen Balloon Explosions

Vodík



Výbuch vzducholodi Hindenburg, 1937. 36 mrtvých, 62 zraněných osob.⁵

⁵Zdroj: Sam Sphere/Commons

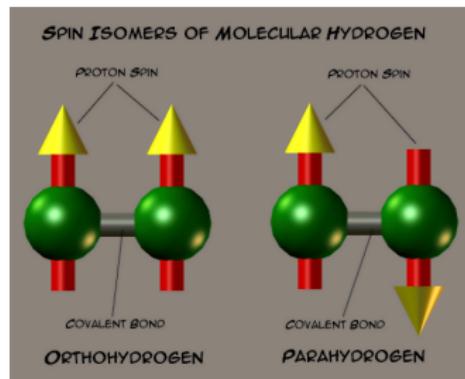
Vodík

Spinové izomery divodíku

- ▶ U molekul H_2 byla zjištěna existence *spinových izomerů*, ty se liší vzájemnou orientací jaderných *spinů*.⁶
- ▶ 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 %.

⁶Ortho and Para hydrogen

⁷Zdroj: Xaa/Commons

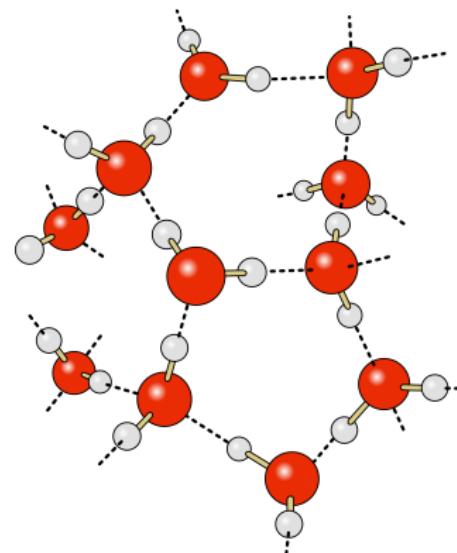


Spinové izomery divodíku.⁷

Vodík

Vodíková vazba

- ▶ Inter-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.



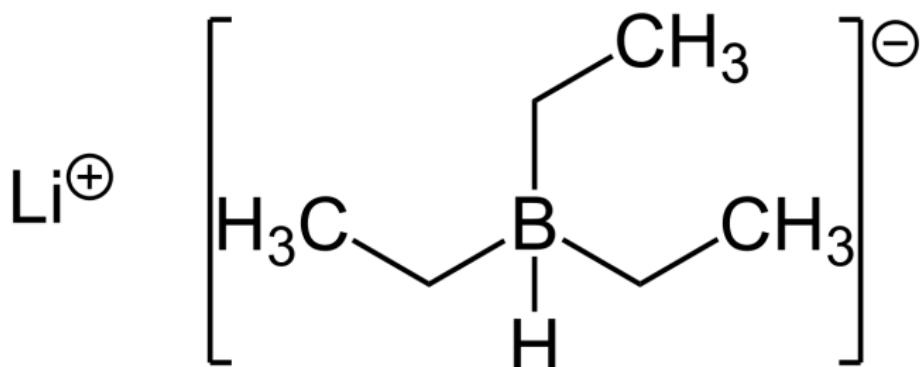
Vodíková vazba ve vodě.⁸

⁸Zdroj: Raimund Apfelbach/Commons

Vodík

Redukční činidlo

- ▶ Vodík se využívá jako účinné 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.⁹
- ▶ $\text{LiH} + \text{Et}_3\text{B} \longrightarrow \text{LiEt}_3\text{BH}$



⁹Lithium triethylborohydride, LiTEBH, Superhydride

Vodík

Redukční činidlo

Raneyův nikl

- ▶ Šedý prášek, složený převážně z niklu, vyrábí se ze slitiny niklu s hliníkem.¹⁰
- ▶ 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.¹¹



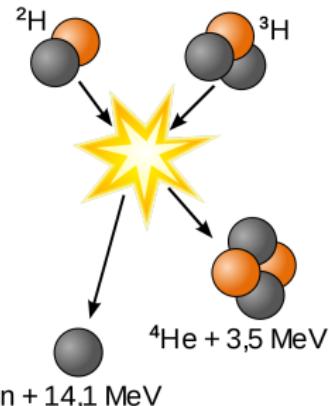
¹⁰Reagent Friday: Raney Nickel

¹¹Raney 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.¹²
- ▶ Gram směsi deuteria s tritem by měl být schopen generovat výkon 500 MW po dobu asi jedné minuty.



Jaderná fúze deuteria s tritem.¹³

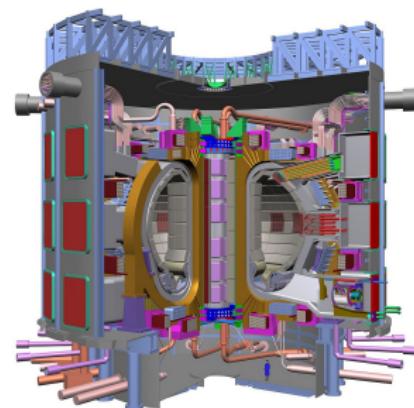
¹²Zapálíme Slunce na Zemi?

¹³Zdroj: Wykis/Commons

Vodík

Jaderná fúze

- ▶ *ITER* – International Thermonuclear Experimental Reactor.¹⁴
- ▶ 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.¹⁵

¹⁴ITER

¹⁵Zdroj: U.S. Department of Energy/Commons

Vodík

Jaderná fúze

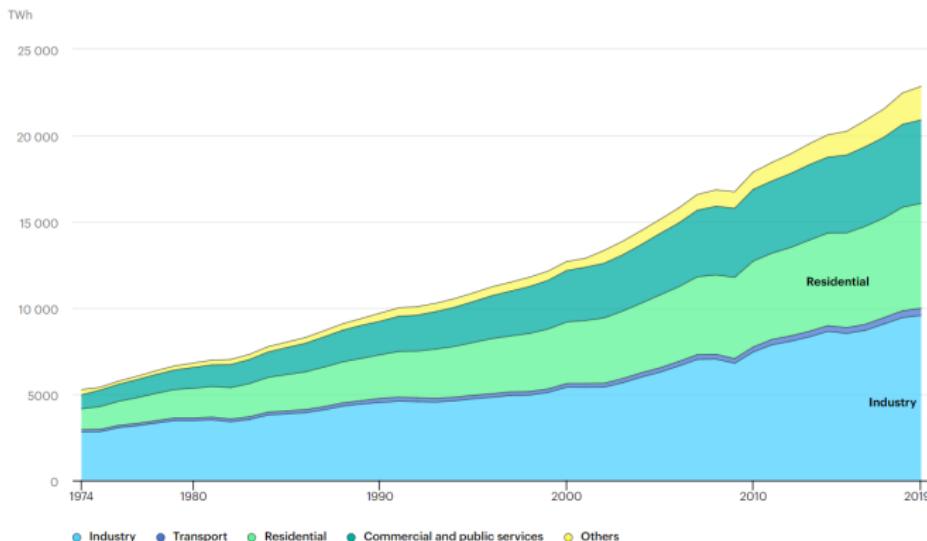


Pohled na staveniště ITERu v říjnu 2024.¹⁶

¹⁶Zdroj: 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.¹⁷

¹⁷Zdroj: IEA

Vodíkové hospodářství

- ▶ V roce 2022 bylo v ČR vyrobeno téměř 79 TWh elektrické energie.¹⁸

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.

¹⁸Roční zpráva o provozu elektroenergetické soustavy ČR pro rok 2022

Vodíkové hospodářství

- ▶ Snaha o snížení množství uhlíku v ekonomice.¹⁹
- ▶ 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.

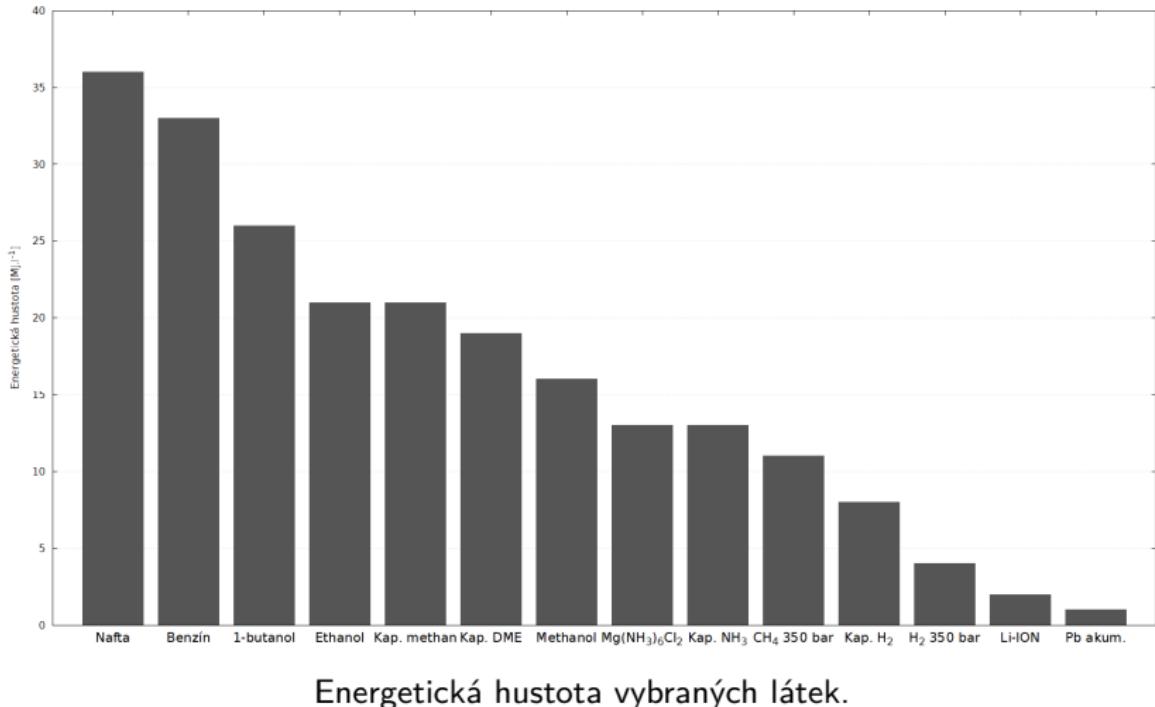


Vodíkové hospodářství.²⁰

¹⁹Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

²⁰Zdroj: Mion/Commons

Vodíkové hospodářství



Vodíkové hospodářství

Výroba vodíku

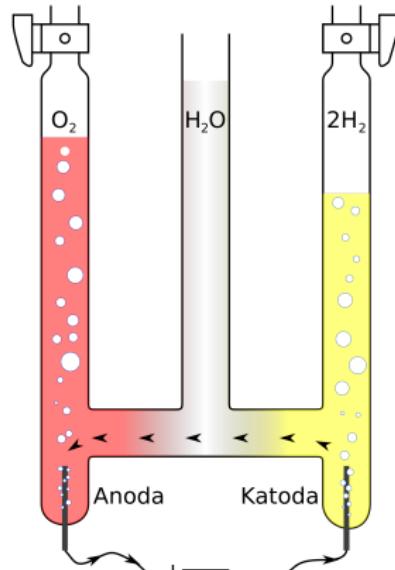
- ▶ Šedý vodík – nejběžnější a nejlevnější vodík, získává se rozkladem zemního plynu, zároveň vzniká velké množství CO₂.
 - ▶ CH₄ + H₂O → CO + 3 H₂
 - ▶ CO + H₂O → CO₂ + H₂
- ▶ Modrý vodík – stejný jako šedý, ale CO₂ je zachycován a ukládán.
- ▶ Černý a hnědý vodík – vyrábí se zplyňováním uhlí nebo biomasy.
 - ▶ 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

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.²¹

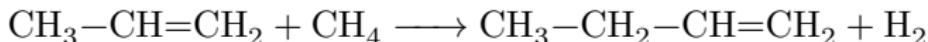
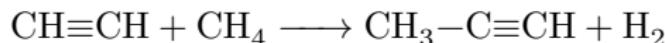
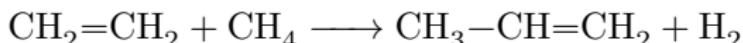
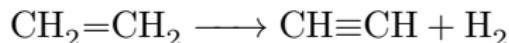
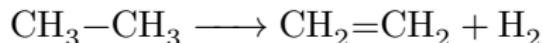
²¹Zdroj: HeNRyKus/Commons

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

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. 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.²³
- ▶ Tento proces je reverzibilní, proto je palladium využitelné pro skladování vodíku²⁴ v rámci vodíkového hospodářství.²⁵
- ▶ 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.

²³On the relation of hydrogen to palladium

²⁴Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen

²⁵Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

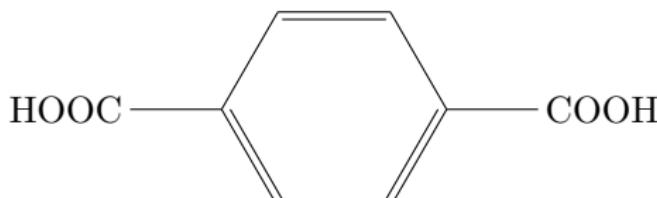
- ▶ Hydrid také vykazuje supravodivost, kritická teplota je 9 K pro stechiometrii PdH.
- ▶ U nestechiometrických fází byla také pozorována vysokoteplotní supravodivost (až 273 K)²⁶ za nízkého tlaku (na rozdíl od hydridů lanthanu).
- ▶ Schopnost absorpce vodíku (H_2 i D_2) je silně specifická, palladium 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 %.

²⁶Possibility of high temperature superconducting phases in PdH

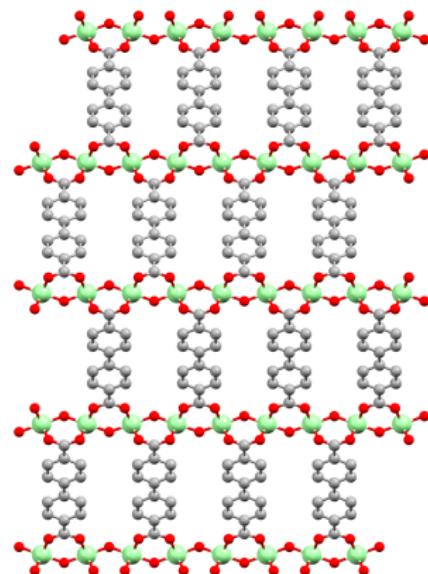
Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

- ▶ 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.



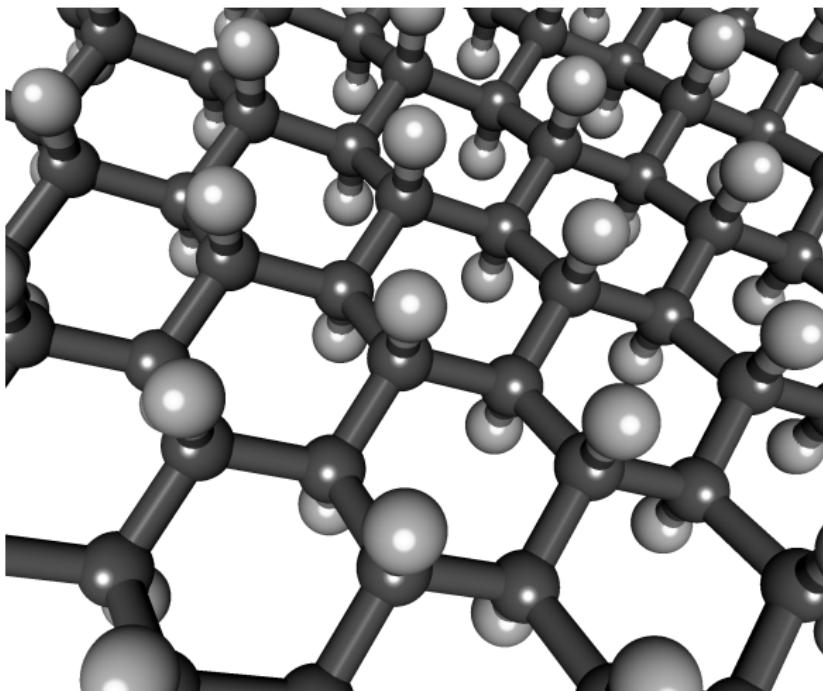
²⁷Zdroj: Canucksplayer/Commons



Krystalová struktura MOFu
DUT-5.²⁷

Vodíkové hospodářství

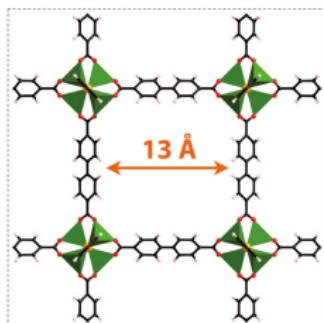
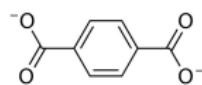
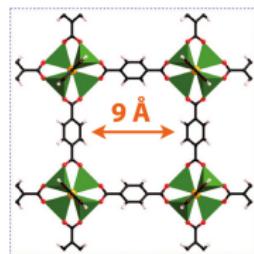
Skladování vodíku



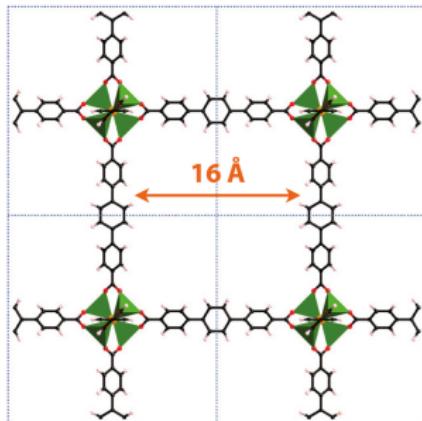
Grafan.²⁸

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku



IRMOF-10



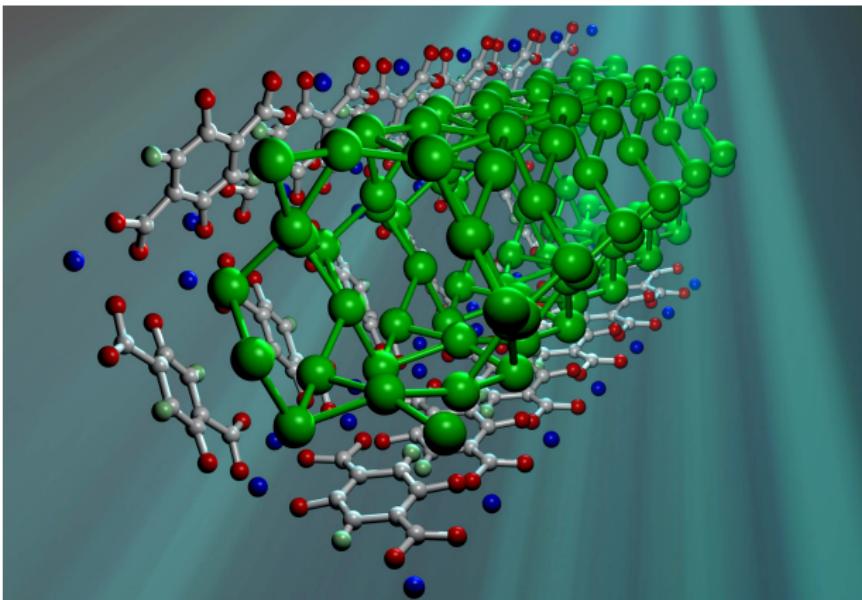
IRMOF-16

Struktury MOFu.²⁹

²⁹Zdroj: François-Xavier Coudert/Commons

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku



Struktura MOF-74³⁰, dokáže absorbovat methan i vodík.³¹

³⁰ MOF-74-type frameworks: tunable pore environment and functionality through metal and ligand modification

³¹ Zdroj: NIST/Commons

Vodíkové hospodářství

Skladování 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.

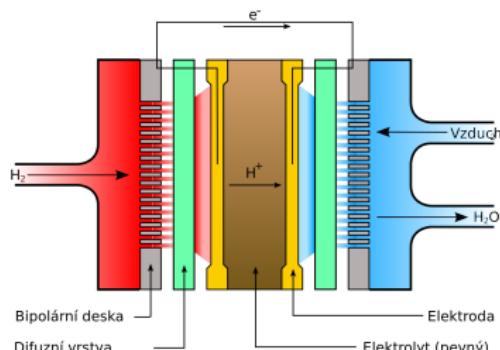


Schéma palivového článku.³²

³²Zdroj: Nécropotame/Commons

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

Proton exchange membrane fuel cell

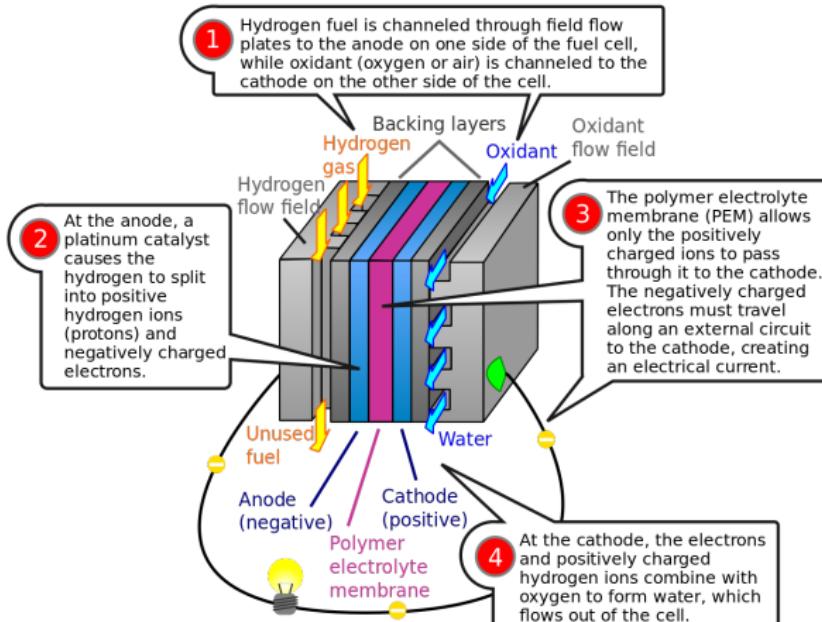
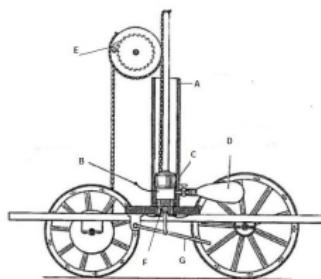


Schéma vodíkového článku.³³

Vodíkové hospodářství

Skladování vodíku

- ▶ První vodíkový automobil byl v provozu již v roce 1806.³⁴
- ▶ 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 1806.³⁵



Mazda RX-8 Hydrogen.³⁶

³⁴ History of Hydrogen Cars

³⁵ Zdroj: Commons

³⁶ Zdroj: IFCAR/Commons

Děkuji za pozornost

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