

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 (0.00% of atoms)
19 K potassium (0.90% of atoms)	20 Ca calcium (0.70% of atoms)	21 Sc scandium (0.00% of atoms)	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 Y yttrium (0.00% of atoms)	40 Zr zirconium (0.00% of atoms)	41 Nb niobium (0.00% of atoms)	42 M molybdenum (0.00% of atoms)	43 Tc technetium (0.00% of atoms)	44 Ru ruthenium (0.00% of atoms)	45 Rh rhodium (0.00% of atoms)	46 Pd palladium (0.00% of atoms)	47 Ag silver (0.00% of atoms)	48 Cd cadmium (0.00% of atoms)	49 In indium (0.00% of atoms)	50 Sn tin (0.00% of atoms)	51 Sb antimony (0.00% of atoms)	52 Te tellurium (0.00% of atoms)	53 I iodine (0.00% of atoms)	54 Xe xenon (0.00% of atoms)
55 Cs cesium (0.00% of atoms)	56 Ba barium (0.00% of atoms)	57-71 Lanthanides lanthanide (0.00% of atoms)	72 Hf hafnium (0.00% of atoms)	73 Ta tantalum (0.00% of atoms)	74 W tungsten (0.00% of atoms)	75 Rf rutherfordium (0.00% of atoms)	76 Os osmium (0.00% of atoms)	77 Ir iridium (0.00% of atoms)	78 Pt platinum (0.00% of atoms)	79 Au gold (0.00% of atoms)	80 Tl thallium (0.00% of atoms)	81 Pb lead (0.00% of atoms)	82 Bi bismuth (0.00% of atoms)	83 Po polonium (0.00% of atoms)	84 At astatine (0.00% of atoms)	85 Rn radon (0.00% of atoms)	86 Ra radium (0.00% of atoms)
87 Fr francium (0.00% of atoms)	88-103 Actinides actinide (0.00% of atoms)	104 Ac actinium (0.00% of atoms)	105 Th thorium (0.00% of atoms)	106 Pa protactinium (0.00% of atoms)	107 U uranium (0.00% of atoms)	108 Np neptunium (0.00% of atoms)	109 Pu plutonium (0.00% of atoms)	110 Am americium (0.00% of atoms)	111 Cm curium (0.00% of atoms)	112 Bk berkelium (0.00% of atoms)	113 Dy dysprosium (0.00% of atoms)	114 Ho holmium (0.00% of atoms)	115 Er erbium (0.00% of atoms)	116 Tm thulium (0.00% of atoms)	117 Yb ytterbium (0.00% of atoms)	118 Lu lutetium (0.00% of atoms)	119 Og oganesson (0.00% of atoms)

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

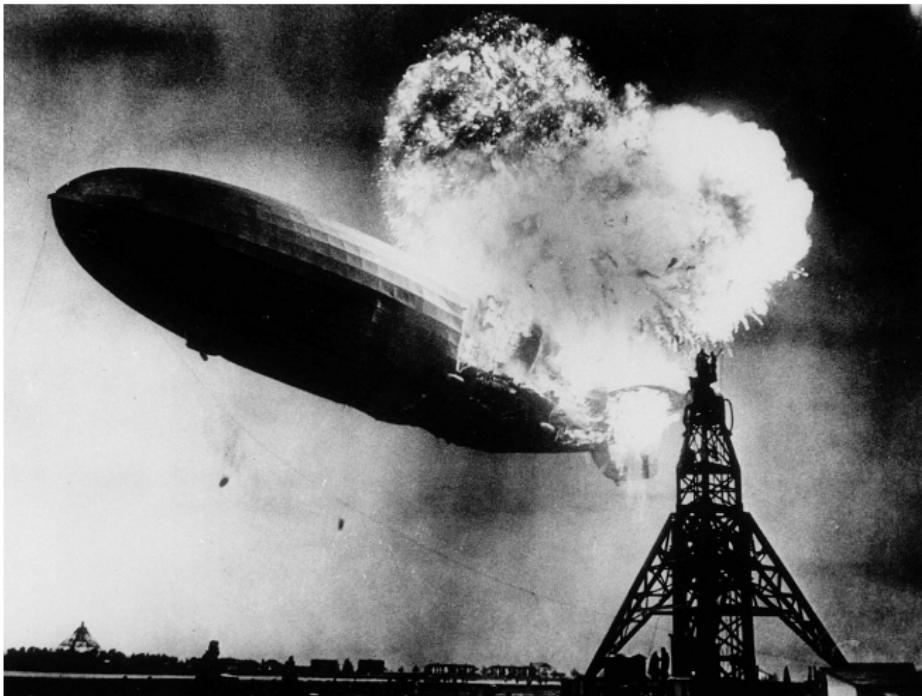
- ▶ Nejjednodušší prvek. V přírodě se vyskytuje ve formě tří izotopů:²
 - ▶ ^1_1H – protium, nejběžnější, zastoupení v přírodě 99,9885 %.
 - ▶ $^2_1\text{H} \equiv \text{D}$ – deuterium, zastoupení v přírodě 0,0115 %.
 - ▶ $^3_1\text{H} \equiv \text{T}$ – tritium, nestabilní izotop, $T_{\frac{1}{2}} = 12,32$ let.
 - ▶
$$^3_1\text{H} \xrightarrow{12,32 \text{ let}} ^3_2\text{He} + \beta^-$$
- ▶ 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

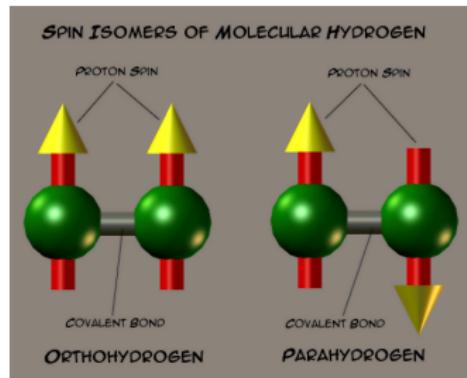
Vodík

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

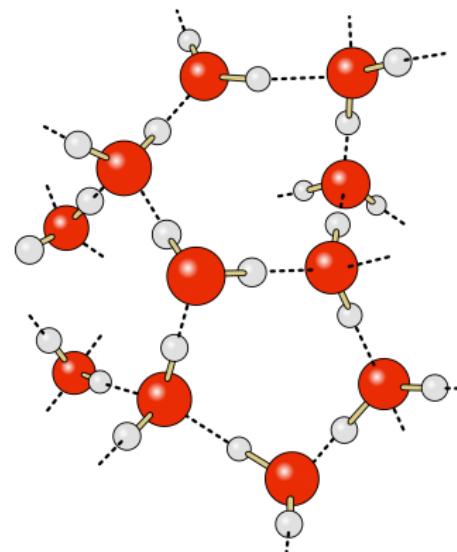


Spinové izomery divodíku.⁷

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.



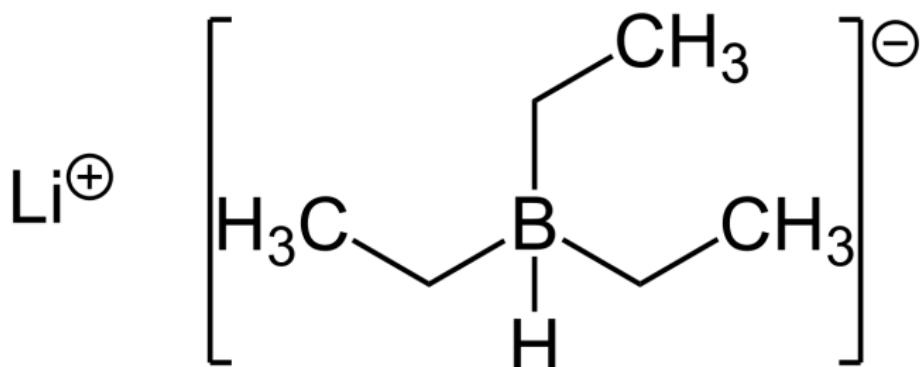
Vodíková vazba ve vodě.⁸

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

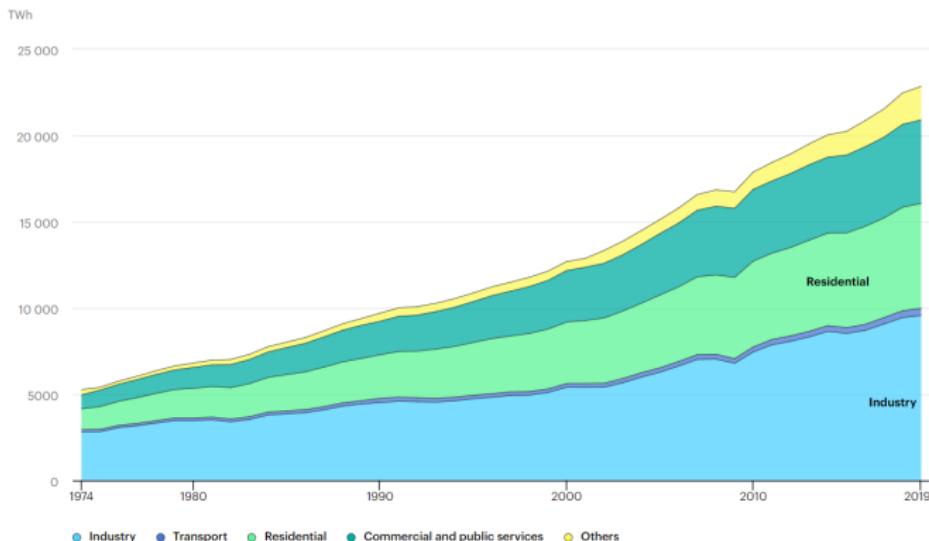


¹⁰Reagent Friday: Raney Nickel

¹¹Raney Nickel spontaneous combustion

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.¹²

¹²Zdroj: IEA

Vodíkové hospodářství

- ▶ V roce 2022 bylo v ČR vyrobeno téměř 79 TWh elektrické energie.¹³

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.

¹³Roční zpráva o provozu elektroenergetické soustavy ČR pro rok 2022

Vodíkové hospodářství

- ▶ Snaha o snížení množství uhlíku v ekonomice.¹⁴
- ▶ 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.¹⁵

¹⁴Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

¹⁵Zdroj: Mion/Commons

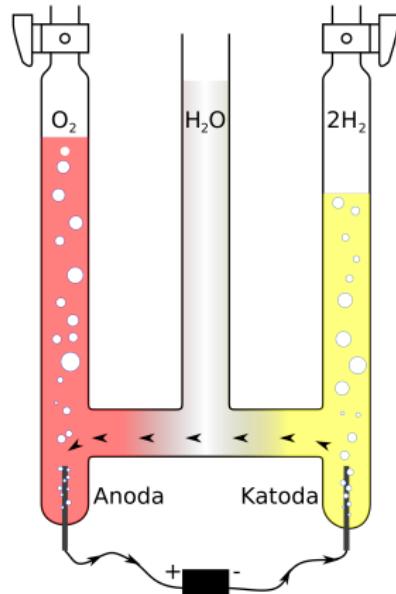
Vodíkové hospodářství

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



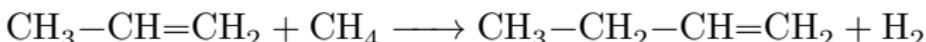
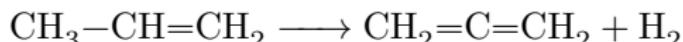
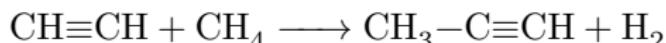
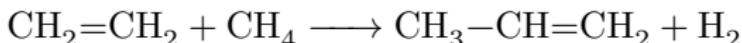
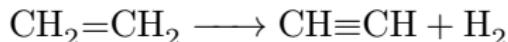
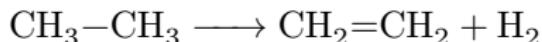
Elektrolýza vody.¹⁶

¹⁶Zdroj: HeNRyKus/Commons

Vodíkové hospodářství

Pyrolyza methanu¹⁷

- ▶ 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.



¹⁷Methane 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.¹⁸
- ▶ Tento proces je reverzibilní, proto je palladium využitelné pro skladování vodíku¹⁹ v rámci vodíkového hospodářství.²⁰
- ▶ 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.

¹⁸On the relation of hydrogen to palladium

¹⁹Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen

²⁰Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

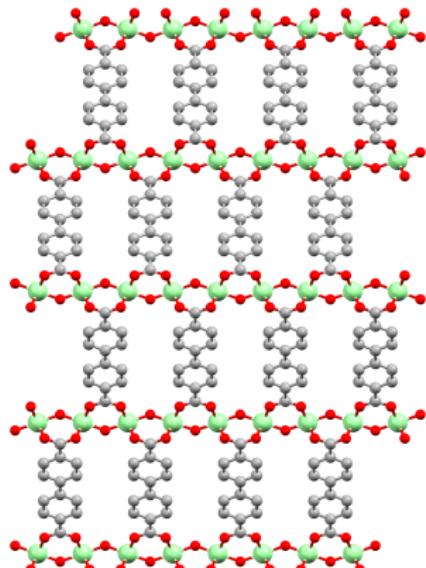
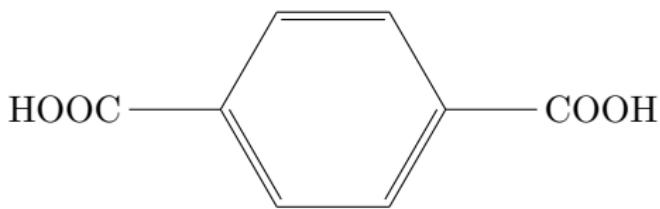
Vodíkové hospodářství

- ▶ Hydrid také vykazuje supravodivost, kritická teplota je 9 K pro stechiometrii PdH.
- ▶ U nestechiometrických fází byla také pozorována vysokoteplotní supravodivost (až 273 K)²¹ 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 %.

²¹Possibility of high temperature superconducting phases in PdH

Vodíkové hospodářství

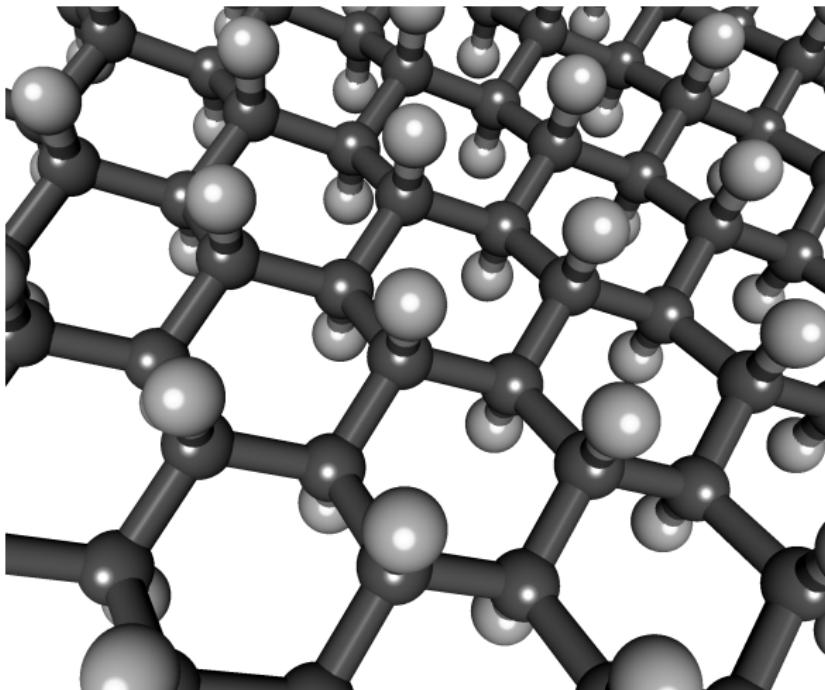
- ▶ Jako další materiály pro skladování vodíku jsou perspektivní např. *grafen* a *MOFy*.
- ▶ Grafen se vodíkem hydrogenuje na grafan, který uvolňuje vodík při teplotě 450 °C.
- ▶ MOF (Metal–Organic Framework) – anorganicko–organické hybridní materiály s porézní strukturou.
- ▶ Jsou tvořeny kovovými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



Krystalová struktura MOFu DUT-5.²²

²²Zdroj: Canucksplayer/Commons

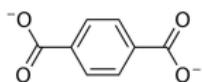
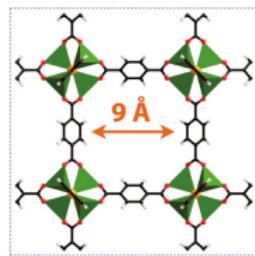
Vodíkové hospodářství



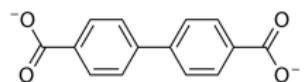
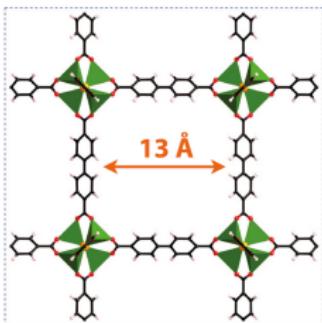
Grafan.²³

²³Zdroj: Edgar181/Commons

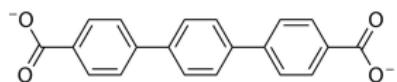
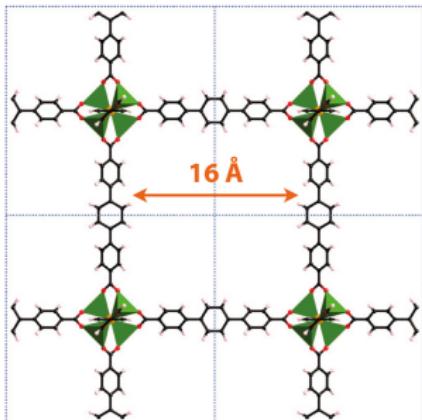
Vodíkové hospodářství



IRMOF-1



IRMOF-10

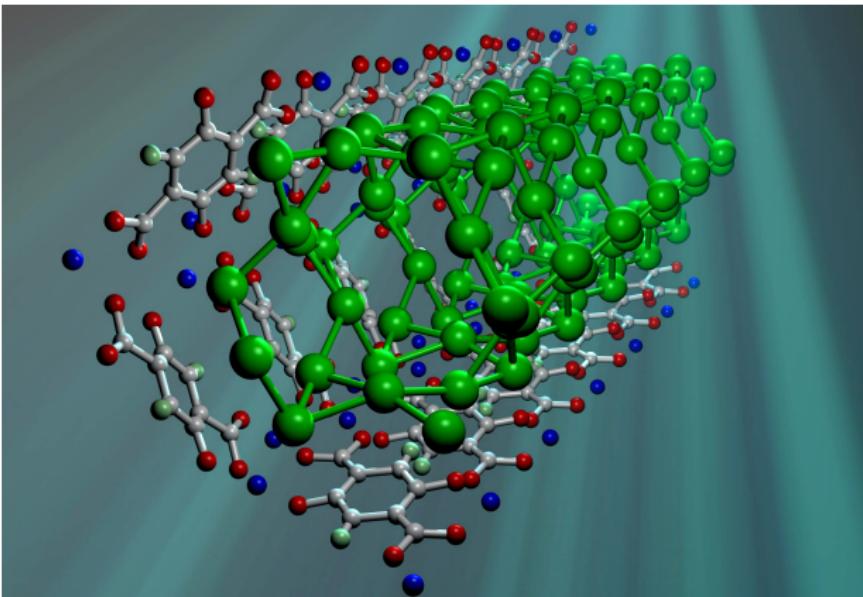


IRMOF-16

Struktury MOFů.²⁴

²⁴Zdroj: François-Xavier Coudert/Commons

Vodíkové hospodářství



Struktura MOF-74²⁵, dokáže absorbovat methan i vodík.²⁶

²⁵ MOF-74-type frameworks: tunable pore environment and functionality through metal and ligand modification

²⁶ 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.

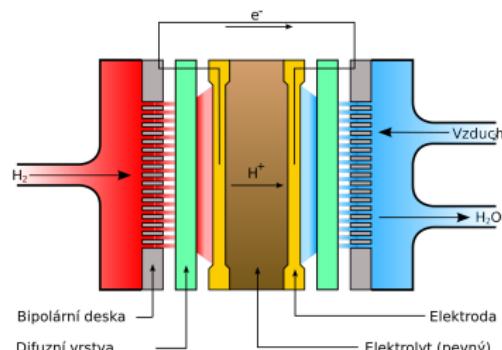


Schéma palivového článku.²⁷

²⁷Zdroj: Nécropotame/Commons

Vodíkové hospodářství

Proton exchange membrane fuel cell

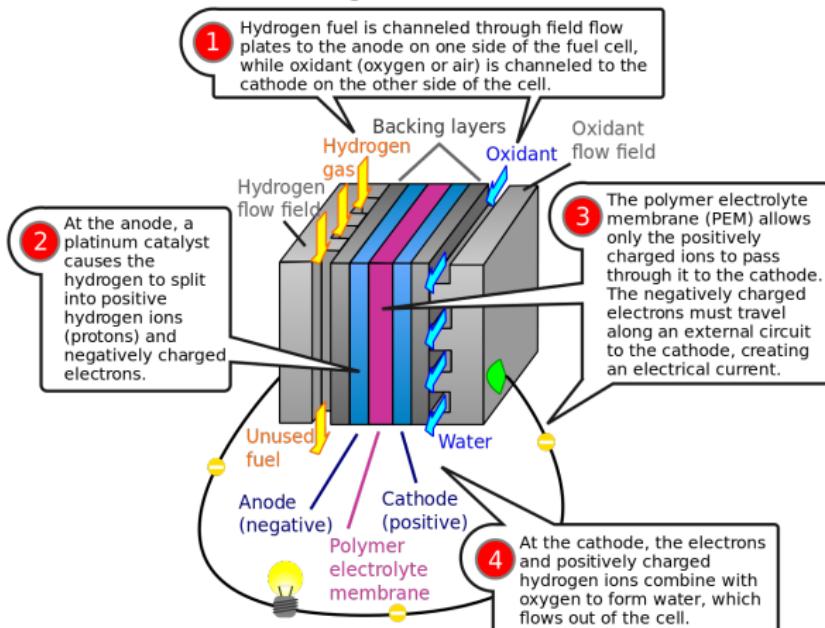
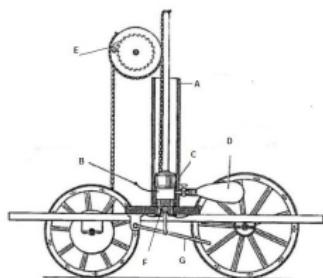


Schéma vodíkového článku.²⁸

²⁸Zdroj: Jafet/Commons

Vodíkové hospodářství

- ▶ První vodíkový automobil byl v provozu již v roce 1806.²⁹
- ▶ 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 1806.³⁰



Mazda RX-8 Hydrogen.³¹

²⁹ History of Hydrogen Cars

³⁰ Zdroj: Commons

³¹ Zdroj: IFCAR/Commons

Děkuji za pozornost

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