

# CORE122 – Chemie a společnost

## Chemické skladování energie

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

1. Úvod
2. Skladování energie
3. Elektrochemické úložiště
  - 3.1 Baterie
  - 3.2 Akumulátory
  - 3.3 Superkondenzátory
4. Chemické úložiště
  - 4.1 Methan
  - 4.2 Amoniak
  - 4.3 Vodík

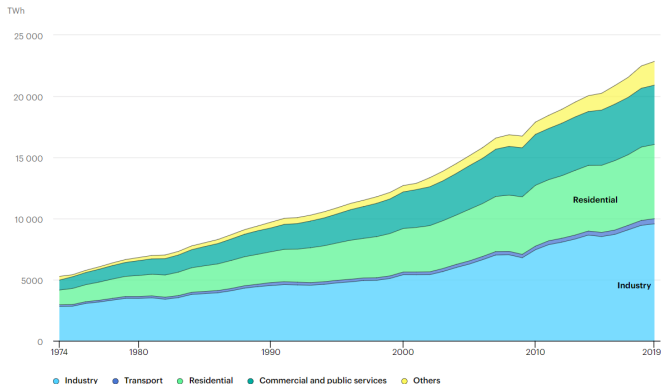


FVE Tuřany.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Zdroj: Petr Opletal/Commons

- ▶ 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>2</sup>

<sup>2</sup>Zdroj: IEA

- ▶ V roce 2022 bylo v ČR vyrobeno téměř 79 TWh elektrické energie.<sup>3</sup>

Zdroj	Vyrobena [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 navyšování jejich podílů v energetickém mixu nutné myslet i na ukládání přebytečné energie.

<sup>3</sup>Roční zpráva o provozu elektrizační soustavy ČR pro rok 2022

# Skladování energie

- ▶ energii lze uchovávat v různých formách:<sup>4</sup>
  - ▶ Mechanické
  - ▶ Tepelné
  - ▶ Elektrické
  - ▶ Chemické
  - ▶ Elektrochemické



Přečerpávací elektrárna Dlouhá stráně.<sup>5</sup>

---

<sup>4</sup>Energy Storage

<sup>5</sup>Zdroj: Karel Beneš/ Commons

# Skladování energie

## Mechanická energie

- ▶ Při nadbytku energie dochází k jejímu ukládání, při nedostatku naopak k jejímu uvolňování.
- ▶ Možností praktické realizace je poměrně hodně, ale u většiny je problém s komplikovaným technickým řešením a náchylností k poruchám.<sup>6</sup>
- ▶ *Gravitační baterie* – energie je ukládána v podobě gravitační energie:  
$$\Delta E = mg(h_1 - h_2)$$
- ▶ Lze ji realizovat pomocí jeřábů, kolejových vozidel (jednodušší varianta přečerpávací elektrárny), apod.



Testovací gravitační baterie.<sup>7</sup>

<sup>6</sup>System UGES promění opuštěný důl na výkonnou gravitační baterii

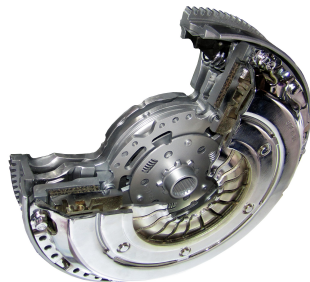
<sup>7</sup>Zdroj: Caumasee/Commons

# Skladování energie

## Mechanická energie

Možností ukládání mechanické energie je více:

- ▶ Pružiny
- ▶ Stlačené plyny a kapaliny
- ▶ Setrvačníky – energie se ukládá ve formě kinetické energie těžkého rotoru:
- ▶  $E = \frac{1}{2}mv^2$
- ▶ Lze ji využít k rekuperaci brzdné energie v automobilech i kolech.<sup>8</sup>



Řez dvoumotovým setrvačnickem.<sup>9</sup>

---

<sup>8</sup>Boost Your Bike

<sup>9</sup>Zdroj: Cschirp/Commons

# Skladování energie

## Tepelná energie

- ▶ Tepelné akumulátory využívají např. brněnské teplárny. V provozovně Červený mlýn jsou instalovány dvě nádrže o celkovém objemu 10 000 m<sup>3</sup> vody.<sup>10</sup>
- ▶ V okamžiku přebytku tepla se horká voda uskládá v akumulátorech, odtud je pak odebírána v době špičky.



Tepelná akumulční nádrž.<sup>11</sup>

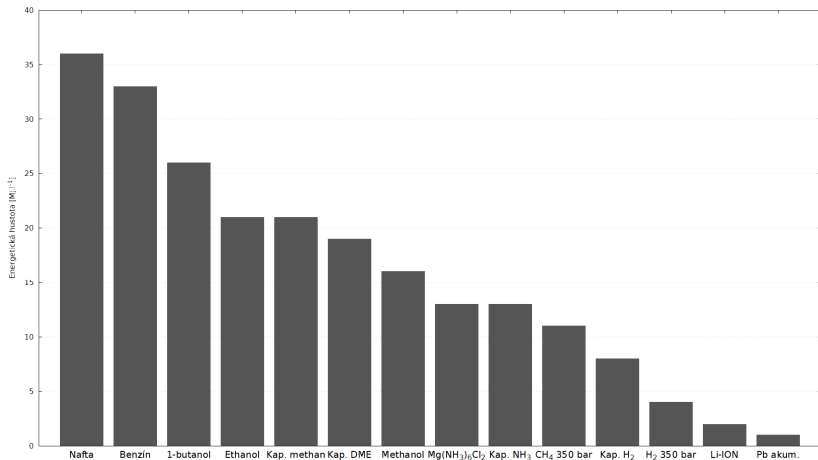
<sup>10</sup>Brněnské teplárny mají nový akumulátor tepla, povede k úsporám

<sup>11</sup>Zdroj: Ulrichulrich/Commons



# Chemické a elektrochemické metody skladování energie

► Energie je uchovávána ve formě vazebné energie.



Energetická hustota vybraných látek.

# Chemické a elektrochemické metody skladování energie

- ▶ Elektrochemické metody ukládání energie
  - ▶ Baterie
  - ▶ Akumulátory
  - ▶ Superkondenzátory
- ▶ Chemické metody ukládání energie
  - ▶ Methan
  - ▶ Methanol
  - ▶ Amoniak
  - ▶ **Vodík**

# Elektrochemické metody skladování energie

## Baterie – primární elektrochemické články

- ▶ Primární elektrochemické články.
- ▶ Lze je využít pouze jednorázově, neumožňují nabíjení.
- ▶ Protože jsou odolnější vůči samovybíjení než běžné akumulátory jsou výhodné pro spotřebiče s dlouhodobým nízkým odběrem, např. detektory kouře.
- ▶ Obsahují zpravidla nebezpečné chemikálie, proto není vhodné je vyhazovat do komunálního odpadu.



AA baterie.<sup>12</sup>

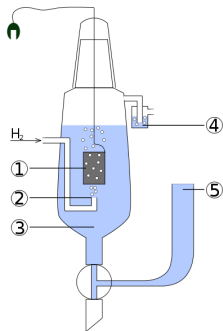
<sup>12</sup>Zdroj: Maksym Kozlenko/Commons

# Elektrochemické metody skladování energie

## Baterie – primární elektrochemické články

- ▶ Standardní vodíková elektroda (SVE)
  - platinový drátek pokrytý platinovou černí, sycený plynným vodíkem pod tlakem 101 325 Pa za teploty 273,15 K, ponořený do roztoku o jednotkové aktivitě  $H^+$ . Tato elektroda má nulový elektroodový potenciál.

Elektroda	$E^0$ [V]
Li/Li <sup>+</sup>	-3,045
Cs/Cs <sup>+</sup>	-2,923
Na/Na <sup>+</sup>	-2,714
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2,363
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,762
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,440
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,250
H/H <sup>+</sup>	0,000
Cu/Cu <sup>2+</sup>	0,337
Cu/Cu <sup>+</sup>	0,521
Ag/Ag <sup>+</sup>	0,799
Pt/Pt <sup>2+</sup>	1,200
Au/Au <sup>3+</sup>	1,498
Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	1,51
Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>	1,61



# Elektrochemické metody skladování energie

## Baterie – primární elektrochemické články

- ▶ Čím má kov negativnější potenciál, tím se snadněji oxiduje a má silnější redukční schopnosti.
- ▶  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ : 0,337 V
- ▶  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ : -0,440 V
- ▶  $\text{Cu} + \text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Fe}$ 
  - ▶ Měď má kladnější potenciál a proto reakce *nepoběží samovolně*.
- ▶  $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ 
  - ▶ Železo má zápornější potenciál a proto reakce *poběží samovolně*.
  - ▶ Železný drát ponořený do roztoku modré skalice se po chvíli začne pokrývat vyloučenou mědí.

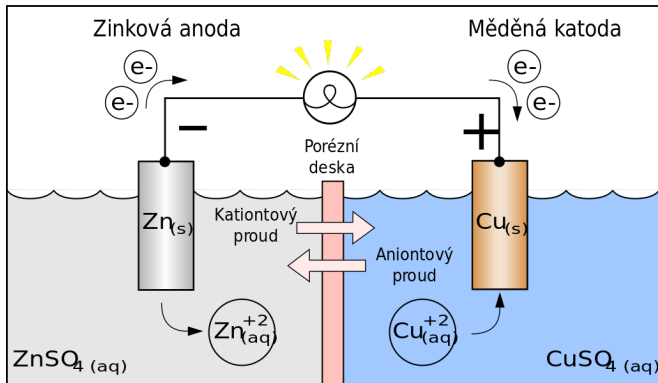


# Elektrochemické metody skladování energie

## Baterie – primární elektrochemické články

### Galvanický článek

- ▶ Chemický zdroj elektrického napětí.
- ▶ Skládá se ze dvou poločlánků, elektrod ponořených do elektrolytu.



# Elektrochemické metody skladování energie

## Baterie – primární elektrochemické články

### Voltův sloup

- ▶ Historicky první baterie, sestrojil ji *Alessandro Volta* v roce 1800.<sup>13</sup>
- ▶ Skládala se ze série článků tvořených zinkem a mědí. Elektrolytem byla kůže napuštěná kyselinou.
- ▶ Schéma článku:  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel 2 \text{H}^+ \mid \text{H}_2 \mid \text{Cu}$
- ▶ Zinek se oxiduje:  $\text{Zn} - 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$
- ▶ Vodík se redukuje:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$
- ▶ Celková reakce:  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
- ▶ Napětí jednoho článku je 0,76 V.



Voltův sloup.<sup>14</sup>

<sup>13</sup>Experiment Voltův sloup

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

# Elektrochemické metody skladování energie

## Baterie – primární elektrochemické články

- ▶ V dnešní době se využívají hlavně suché (solid-state) baterie, které nemají kapalný elektrolyt.
- ▶ Elektrolyt je zde ve formě pasty, což usnadňuje jejich využívání v běžných aplikacích.
- ▶ První suchý článek byl vyroben už v roce 1886.



Srovnání různých typů baterií.<sup>15</sup>

<sup>15</sup>Zdroj: Lead Holder/Commons



# Elektrochemické metody skladování energie

## Baterie – primární elektrochemické články

- ▶ Starší **zinko-uhlíkové články** mají anodu tvořenou zinkovým pláštěm článku.
- ▶ Katoda je tvořená směsí burelu ( $\text{MnO}_2$ ) s mletým grafitem.
- ▶  $\text{Zn} + 2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + 2 \text{e}^-$
- ▶  $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{NH}_4\text{OH} + 2 \text{Cl}^-$
- ▶ Modernější články mají povrch anody chráněn plastovou fólií a chlorid amonný bývá nahrazen za chlorid zinečnatý ( $\text{ZnCl}_2$ ).



Schéma a řez zinko-uhlíkovým článkem.<sup>16</sup>

<sup>16</sup>Zdroj: Mcy jerry/Commons

# Elektrochemické metody skladování energie

## Baterie – primární elektrochemické články

- ▶ **Alkalické články** mají výrazně vyšší kapacitu, jejich napětí je 1,5 V.
- ▶ Elektrolytem je hydroxid draselný (KOH).
- ▶ Ve velikosti AA mohou dosáhnout kapacity až 3 Ah.
- ▶  $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
- ▶  $2 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{OH}^-$
- ▶ *Celková rovnice vybíjení:*
- ▶  $2 \text{MnO}_2 + \text{Zn} \longrightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$
- ▶ Ve srovnání se zinko-uhlíkovými články mají vyšší energetickou hustotu a životnost.

# Elektrochemické metody skladování energie

## Baterie – primární elektrochemické články

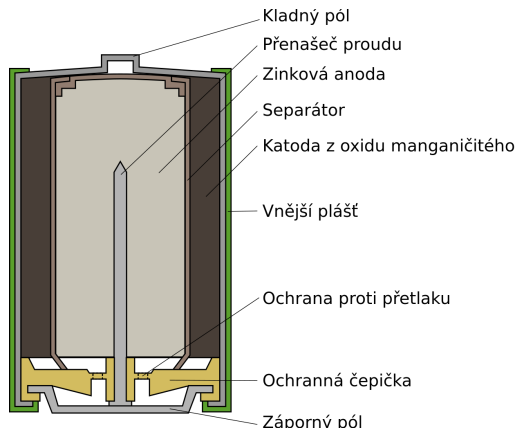


Schéma alkalické baterie.<sup>17</sup>

<sup>17</sup>Zdroj: Tympanus/Commons

# Elektrochemické metody skladování energie

## Akumulátory – sekundární elektrochemické články

### Akumulátory

- ▶ Sekundární elektrochemické články.
- ▶ Lze je opakovaně nabíjet a vybíjet.
- ▶ Stejně jako baterie se skládají z anody, katody a elektrolytu.
- ▶ Chemické složení a morfologie těchto komponent silně ovlivňuje parametry akumulátoru.
- ▶ Důležitými parametry akumulátorů jsou:
  - ▶ Napětí
  - ▶ Kapacita [Ah, mAh]
  - ▶ Rychlost samovybití
  - ▶ Životnost



AA akumulátory.<sup>18</sup>

<sup>18</sup>Zdroj: Retired electrician/Commons

# Elektrochemické metody skladování energie

## Akumulátory – sekundární elektrochemické články

### Olověné akumulátory

- ▶ Vynalezeny roku 1859 francouzským fyzikem Gastonem Planté.<sup>19,20</sup>
- ▶ Jsou tvořeny olověnými elektrodami, jako elektrolyt slouží kyselina sírová.
- ▶ Oproti jiným typům baterií dokáží krátkodobě dodávat i velmi vysoký proud ( $>100$  A).
- ▶ Vyrábějí se v kapacitách od 1 Ah do 10 kAh.<sup>21</sup>
- ▶ Využívají se pro startování automobilů, jako záložní zdroje (UPS), atd.



Autobaterie.<sup>22</sup>



Řez autobaterií.<sup>23</sup>

---

<sup>19</sup>Lead Acid Battery history

<sup>20</sup>Gaston Planté (1834-1889)

<sup>21</sup>Battery Capacity

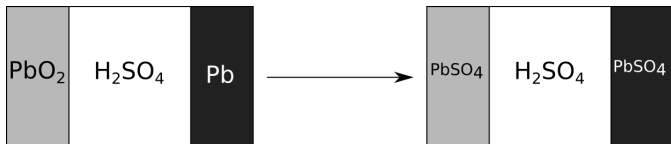
<sup>22</sup>Zdroj: Shaddack/Commons

<sup>23</sup>Zdroj: Ben Cossalter/Commons

# Elektrochemické metody skladování energie

## Akumulátory – sekundární elektrochemické články

- ▶ Nabitá baterie má kladnou elektrodu z oxidu olovičitého a zápornou z olova.
- ▶ Vybitá baterie má obě elektrody tvořené síranem olovnatým.
- ▶ Vybíjení:  
$$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- ▶ Nabíjení:  
$$2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$$



### Ni-Cd akumulátory

- ▶ První akumulátor tohoto typu byl vyroben už roku 1899.<sup>24</sup>
- ▶ Kladná elektroda je tvořena NiO(OH) a záporná kovovým kadmíem.
- ▶ Nabíjení akumulátoru:
- ▶  $\text{Cd(OH)}_2 + 2 \text{Ni(OH)}_2 \longrightarrow \text{Cd} + 2 \text{NiO(OH)} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Vybíjení akumulátoru:
- ▶  $\text{Cd} + 2 \text{NiO(OH)} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2 \text{Ni(OH)}_2$
- ▶ Nevýhody Ni-Cd akumulátorů:
  - ▶ Rychlé samovybíjení
  - ▶ Paměťový efekt
  - ▶ Obsahují toxické kadmium

---

<sup>24</sup>Waldemar Jungner

### Li-ION akumulátory

- ▶ V dnešní době převažující typ akumulátoru.
- ▶ Využívá se jak ve spotřební elektronice, tak i v elektromobilech.
- ▶ Kladnou elektrodou je zpravidla grafit interkalovaný lithiem ( $\text{LiC}_6$ ), zápornou pak oxid kovu (např.  $\text{CoO}_2$ ), elektrolytem je lithná sůl ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ ).
- ▶ 
$$\text{LiCoO}_2 \xrightleftharpoons[\text{vybijení}]{\text{nabijení}} \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + e^-$$
- ▶ Napětí článku se zpravidla pohybuje v rozmezí 3,6–3,9 V.
- ▶ Životnost moderních článků je více než 1000 cyklů.
- ▶ Lithium i kobalt patří mezi poměrně vzácné prvky, proto se hledají dostupnější alternativy, např. nahrazení lithia hořčíkem nebo kobaltu manganem ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ).<sup>25</sup>

<sup>25</sup>The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective

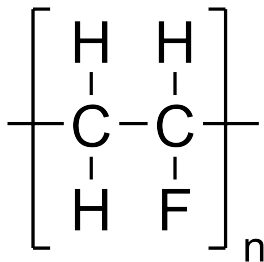


# Elektrochemické metody skladování energie

## Akumulátory – sekundární elektrochemické články

### Li-Pol akumulátory

- ▶ Místo kapalného elektrolytu obsahují vodivý polymer.
- ▶ Např. gel tvořený  $\text{LiPF}_6$  v polyvinyliden fluoridu.<sup>26</sup>
- ▶ Dosahují vyšších hodnot měrné energie (až  $250 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) než ostatní lithiové akumulátory.
- ▶ Jsou poměrně citlivé na zkrat nebo nabíjení na maximální kapacitu.
- ▶ Při poškození může dojít k nafouknutí a příp. i vzplanutí akumulátoru.



PVDF, polyvinyliden fluorid

<sup>26</sup>Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects ▶

# Elektrochemické metody skladování energie

## Akumulátory – sekundární elektrochemické články

### LiFePO<sub>4</sub> akumulátory

- ▶ Katoda je z LiFePO<sub>4</sub> (fosforečnan lithno-železnatý), anoda z uhlíku.
- ▶ Provozní napětí se pohybuje v rozmezí 3,0–3,3 V.
- ▶ Při vybíjení dochází k oxidaci železa a delithiaci.
- ▶ 
$$\text{LiFePO}_4 \xrightleftharpoons[\text{vybijení}]{\text{nabijení}} \text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$$
- ▶ Životnost článků je více než 5000 cyklů.
- ▶ Neobsahují kobalt, proto jsou levnější než Li-ION baterie, ale mají nižší energetickou hustotu.
- ▶ Mohly by se časem stát alternativou olověných akumulátorů.

# Elektrochemické metody skladování energie

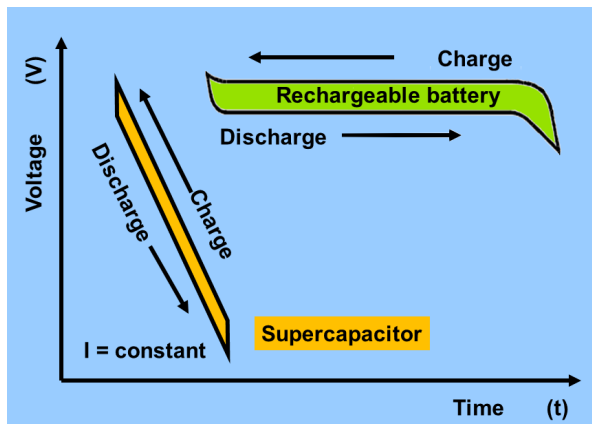
## Superkondenzátory

- ▶ Superkondenzátory jsou kondenzátory s velmi vysokou kapacitou ( $>1$  F).
- ▶ Můžeme je považovat za mezičlánek mezi elektrolytickými kondenzátory a akumulátory.
- ▶ Neuskladňují energii ve formě chemických vazeb, ale ve formě náboje.
- ▶ Oproti akumulátorům je lze velmi rychle nabít i vybit.
- ▶ Vysoké proudy nezpůsobují jejich degradaci.
- ▶ Jejich životnost je také vyšší než u akumulátorů.
- ▶ Kapacita kondenzátoru je závislá na ploše elektrody, proto se využívají materiály s velkým měrným povrchem (až  $10\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), nejčastěji asi *amorfní uhlík*.

$$C = \epsilon \frac{S}{l}$$

# Elektrochemické metody skladování energie

## Superkondenzátory



Srovnání superkondenzátorů a akumulátorů.<sup>27</sup>

<sup>27</sup>Zdroj: Elcap/Commons

# Elektrochemické metody skladování energie

## Superkondenzátory

Srovnání parametrů akumulátoru a superkondenzátoru<sup>28</sup>

Parametr	Li-ION	Superkondenzátor
Napětí [V]	3,7	2,7
Životnost [cykly]	750	1 000 000
Doba nabíjení	60 minut	10 sekund
Hustota energie [Wh.kg <sup>-1</sup> ]	248	3,9
Samovybíjení [% za měsíc]	4	80

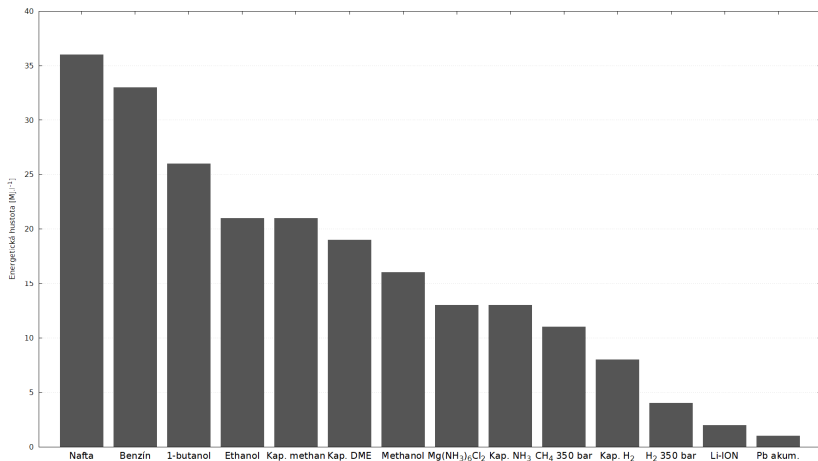
### Oblasti využití superkondenzátorů:

- ▶ Rekuperace energie, např. v brzděném systému elektromobilů.
- ▶ Startéry pro průmyslová zařízení.
- ▶ Potlačování fluktuací v elektrické síti.

<sup>28</sup>Superkondenzátor vs. baterie: parametry a použití

# Chemické metody skladování energie

► Energie je uchovávána ve formě vazebné energie.

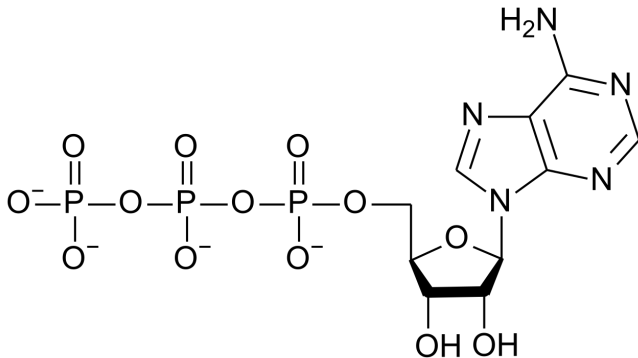


Energetická hustota vybraných látek.

# Chemické metody skladování energie

## Makroergická vazba

- ▶ Chemická vazba, při jejíž hydrolyze se uvolní velké množství energie.
- ▶ Klasickým příkladem jsou adenosin trifosfát (ATP), adenosin difosfát (ADP) a adenosin monofosfát (AMP).
- ▶ Slouží jako zdroj energie pro buňky.



Struktura ATP

# Chemické metody skladování energie

## Methan

- ▶ Methan,  $\text{CH}_4$ , nejjednodušší uhlovodík.
- ▶ Hlavním zdrojem methanu je zemní plyn, vzniká i rozkladem biologického materiálu a během metabolismu přežvýkavců.
- ▶ Methan je uložen i v ledu.
- ▶ Patří mezi skleníkové plyny, zvyšuje teplotu atmosféry, protože velmi dobře absorbuje infračervené záření.
- ▶ Hlavní využití nachází v energetice a chemickém průmyslu.
- ▶  $\text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Vodní plyn:
  - ▶  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$
  - ▶  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$



Bublínky methanu unikající z ledu.<sup>29</sup>

<sup>29</sup>Zdroj: Jakub Fryš/Commons



# Chemické metody skladování energie

Methan



Methan lze využít i jako raketové palivo.<sup>30</sup>

---

<sup>30</sup>Zdroj: Elon Musk/Commons

# Chemické metody skladování energie

## Methan

- ▶ Syntéza methanu je poměrně obtížná, lze využít např. hydrolýzu karbidů:
- ▶  $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{CH}_4 + 4 \text{Al}(\text{OH})_3$
- ▶ Z prvků lze methan připravit jen cestou přes sirouhlík,  $\text{CS}_2$ .
- ▶  $\text{C} + 2 \text{S} \longrightarrow \text{CS}_2$
- ▶  $\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} + 8 \text{Cu} \longrightarrow \text{CH}_4 + 4 \text{Cu}_2\text{S}$

# Chemické metody skladování energie

## Methan

### Výroba methanu z oxidu uhličitého

- ▶ Methan je možné syntetizovat i z oxidu uhličitého.
- ▶ Reakce je katalyzovaná nitridem titanu impregnovaným kovovým niklem (Ni-TiN).<sup>31</sup>
- ▶ Proces probíhá v přítomnosti UV záření.<sup>32</sup>
- ▶  $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni-TiN, UV}} \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Toto je jedna z cest, jak snížit závislost na fosilních zdrojích.



Nitrid titanu.<sup>33</sup>

---

<sup>31</sup>Making light work: designing plasmonic structures for the selective photothermal methanation of carbon dioxide

<sup>32</sup>Jak vyrobit metan z oxidu uhličitého a slunečního záření?

<sup>33</sup>Zdroj: Sa123/Commons

# Chemické metody skladování energie

## Amoniak

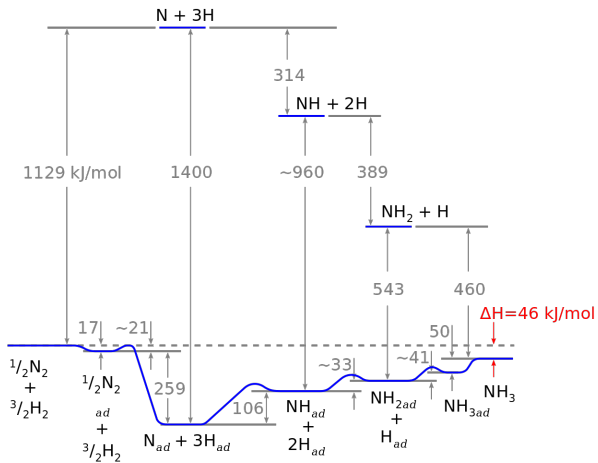
- ▶ **Amoniak**,  $\text{NH}_3$ , bezbarvý, toxický plyn.
- ▶ Díky vysoké polaritě se dobře rozpouští ve vodě (31 % při 25 °C).
- ▶ Podobně jako voda má schopnost autoionizace:
- ▶  $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
- ▶ Stupnice pH v kapalném amoniaku má rozsah 0–30 ( $K = 10^{-30}$ ).
- ▶ Roztoky alkalických kovů v kapalném amoniaku poskytují tzv. solvovaný elektron.<sup>34</sup>
- ▶ Světová produkce amoniaku se blíží množství 200 miliónů tun.
- ▶ Využívá se při výrobě hnojiv a dalších sloučenin dusíku, jako rozpouštědlo, dříve se využíval i v ledničkách.
- ▶ Přímá syntéza z prvků je v průmyslovém měřítku neproveditelná.
- ▶ V roce 1913 byla vyvinuta Haberova–Boschova metoda výroby amoniaku s využitím heterogenních katalyzátorů na bázi oxidů železa.

---

<sup>34</sup>Solvated electron

# Chemické metody skladování energie

Amoniak

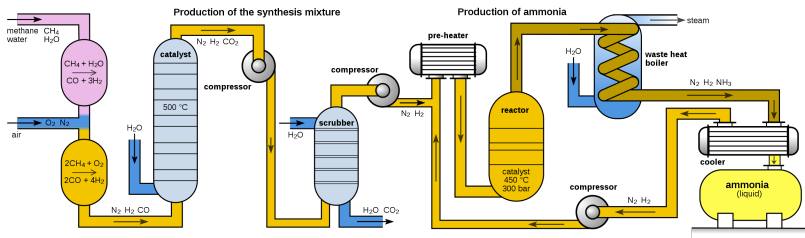
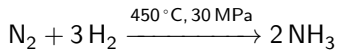


Energetický profil syntézy amoniaku.<sup>35</sup>

<sup>35</sup>Zdroj: Imalipusram/Commons

# Chemické metody skladování energie

## Amoniak



Haberova-Boschova syntéza amoniaku.<sup>36</sup>

<sup>36</sup>Zdroj: Francis E Williams/Commons

# Chemické metody skladování energie

## Amoniak

- ▶ Amoniak je velmi slibnou sloučeninou pro uchovávání energie.<sup>37</sup>
- ▶ Existující infrastruktura zvládne vyrábět milióny tun amoniaku za rok.
- ▶ energii můžeme ukládat díky silně endotermické reakci dusíku s vodíkem:
- ▶ 
$$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$$
- ▶ Amoniak je využitelný jako palivo pro palivové články i spalovací motory.
- ▶ Molekula amoniaku obsahuje 17,8 % vodíku.
- ▶ Kapalný amoniak má vyšší objemovou hustotu vodíku (121 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) než kapalný vodík (70,8 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>).

---

<sup>37</sup>Ammonia: A versatile candidate for the use in energy storage systems ▶ ◀ ≡ ▶ ≡

# Chemické metody skladování energie

## Vodíkové hospodářství

- ▶ Snaha o snížení množství uhlíku v ekonomice.<sup>38</sup>
- ▶ 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.<sup>39</sup>

<sup>38</sup>Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

<sup>39</sup>Zdroj: Mion/Commons



# Chemické metody skladování energie

## Vodíkové hospodářství

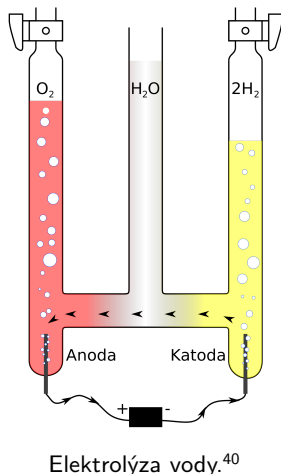
- ▶ *Šedý vodík* – nejběžnější a nejlevnější vodík, získává se rozkladem zemního plynu, zároveň vzniká velké množství  $\text{CO}_2$ .
  - ▶  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
  - ▶  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- ▶ *Modrý vodík* – stejný jako šedý, ale  $\text{CO}_2$  je zachycován a ukládán.
- ▶ *Černý a hnědý vodík* – vyrábí se zplyňováním uhlí nebo biomasy.
  - ▶  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$
- ▶ *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.

# Chemické metody skladování energie

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



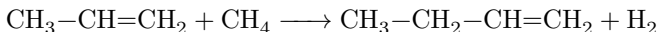
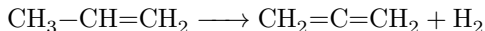
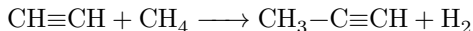
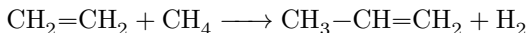
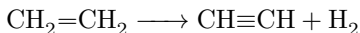
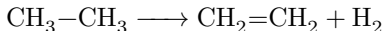
<sup>40</sup>Zdroj: HeNRyKus/Commons

# Chemické metody skladování energie

## Vodíkové hospodářství

### Pyrolýza methanu<sup>41</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>41</sup>Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy

### Skladování vodíku

- ▶ Vodík lze skladovat v čistém stavu nebo jako vázaný ve sloučeninách.
- ▶ 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
  - ▶  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$

# Chemické metody skladování energie

## Vodíkové hospodářství

- ▶ 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>42</sup>
- ▶ Tento proces je reverzibilní, proto je palladium využitelné pro skladování vodíku<sup>43</sup> v rámci vodíkového hospodářství.<sup>44</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>42</sup>On the relation of hydrogen to palladium

<sup>43</sup>Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen

<sup>44</sup>Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

# Chemické metody skladování energie

## 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)<sup>45</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 fáze  $\beta$ , která způsobuje tvrdnutí materiálu a tím silně omezuje difuzi.
- ▶ Obě fáze jsou kubické s plošně centrovanou mřížkou.
- ▶ Při vzniku fáze  $\alpha$  dochází jen k malým objemovým změnám, nárůst objemu při vzniku  $\beta$  fáze je až 10 %.

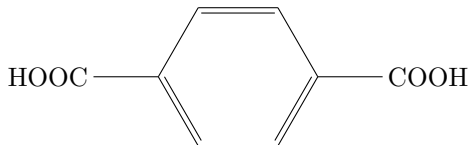
---

<sup>45</sup>Possibility of high temperature superconducting phases in PdH

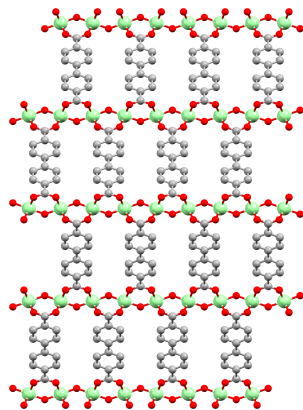
# Chemické metody skladování energie

## 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.



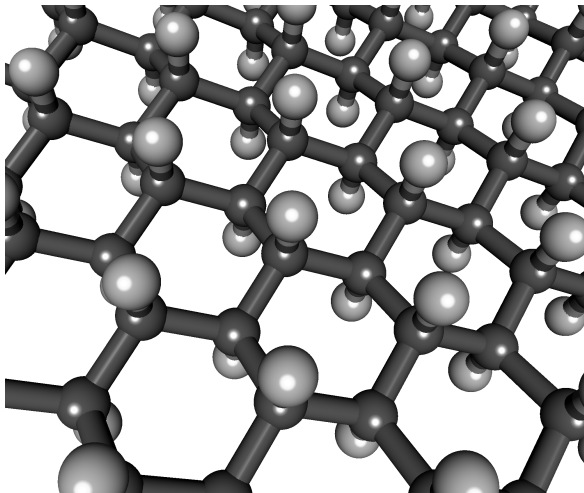
<sup>46</sup>Zdroj: Canucksplayer/Commons



Krystalová struktura MOF<sub>u</sub> DUT-5.<sup>46</sup>

# Chemické metody skladování energie

## Vodíkové hospodářství

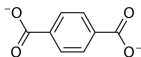
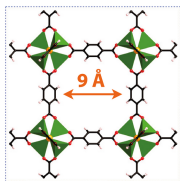


Grafan.<sup>47</sup>

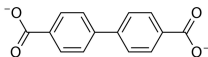
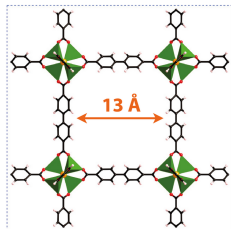


# Chemické metody skladování energie

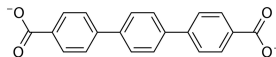
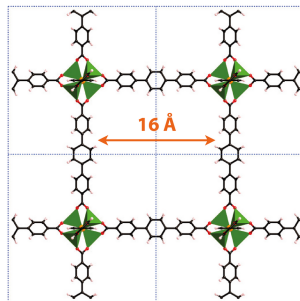
## Vodíkové hospodářství



IRMOF-1



IRMOF-10



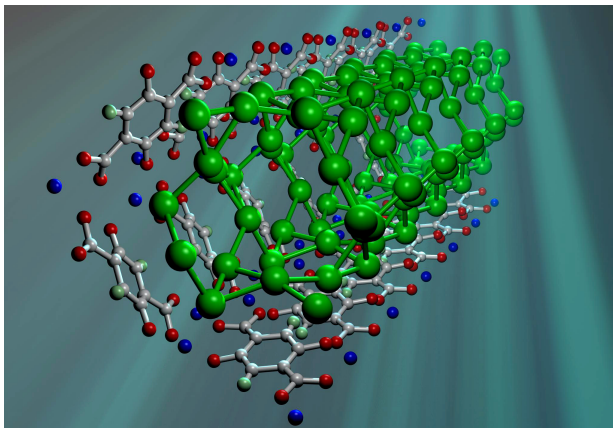
IRMOF-16

Struktury MOFů.<sup>48</sup>

<sup>48</sup>Zdroj: François-Xavier Coudert/Commons

# Chemické metody skladování energie

## Vodíkové hospodářství



Struktura MOF-74<sup>49</sup>, dokáže absorbovat methan i vodík.<sup>50</sup>

<sup>49</sup>MOF-74-type frameworks: tunable pore environment and functionality through metal and ligand modification

<sup>50</sup>Zdroj: NIST/ Commons

# Chemické metody skladování energie

## 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.

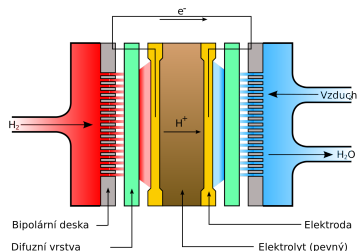


Schéma palivového článku.<sup>51</sup>

<sup>51</sup>Zdroj: Nécropotame/Commons

# Chemické metody skladování energie

## Vodíkové hospodářství

### Proton exchange membrane fuel cell

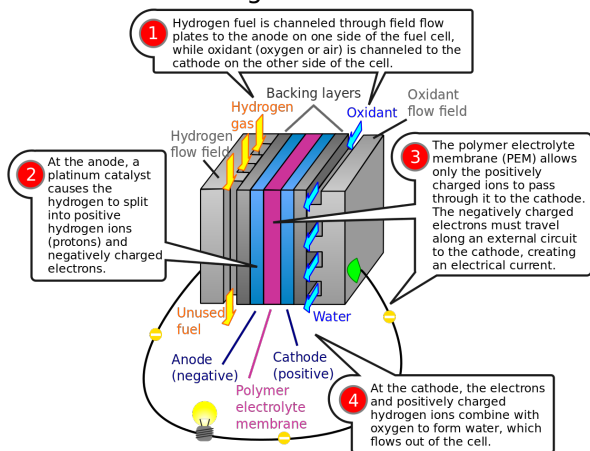
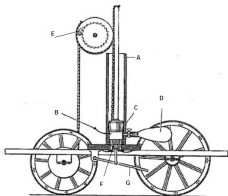


Schéma vodíkového článku.<sup>52</sup>

# Chemické metody skladování energie

## Vodíkové hospodářství

- ▶ První vodíkový automobil byl v provozu již v roce 1806.<sup>53</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>54</sup>



Mazda RX-8 Hydrogen.<sup>55</sup>

<sup>53</sup>History of Hydrogen Cars

<sup>54</sup>Zdroj: Commons

<sup>55</sup>Zdroj: IFCAR/Commons

# Děkuji za pozornost

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