

Ukládání vodíku v pevných materiálech

Jana Žďárská

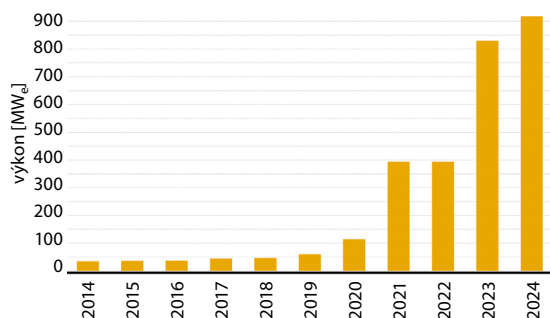
Fyzikální ústav AV ČR, Na Slovance 2, 182 00 Praha 8; zdarskaj@fzu.cz

Poptávka po elektrické energii neustále stoupá. Nadto je potřeba ji vyrábět pokud možno co nejvíce ekologicky a také ji ukládat tak, aby byl možný nejen její snadný transport, ale i následné operativní a rychlé použití. Vědci z Ústavu fyziky materiálů se této problematice již dlouhodobě intenzivně věnují a během několika let se jejich pracoviště zařadilo mezi světovou špičku v této oblasti výzkumu. Pojďme se společně zamyslet nad jejich současnými příspěvky k poznání v tomto oboru.

Asi můžeme s klidným svědomím konstatovat, že vyrábět elektrickou energii dokážeme dobře. Ať už z neobnovitelných zdrojů, nebo i jinými, ekologičtějšími způsoby výroby. Složitější situace nastává, pokud chceme elektrickou energii uchovávat. V současné době jsme schopni elektrickou energii skladovat pouze omezeně, a to v akumulátorových bateriích, galvanických článcích, kondenzátorech či v jiných systémech, jako jsou například přečerpávací elektrárny nebo seřvacačníky.

Problém s ukládáním elektrické energie je v současné době, i v souvislosti s ekologickou čistotou její výroby, dost zásadní. Lidská činnost totiž klade stále větší nároky na snadno dostupné a stabilní zdroje energie. Je tedy potřeba vyřešit, jaké vybrat nosné médium, které by splňovalo ekologické parametry, ale také umožňovalo snadný transport a následné využití této energie.

Vhodným nosným médiem by mohl být „zelený“ vodík, a to nejen jako palivo k přímému spalování, ale i pro výrobu elektřiny v palivových článcích. Jde o neomezeně obnovitelné médium s nízkou uhlíkovou stopou. „Přívlastkem zelený se označuje vodík vyrobený ekologicky elektrolýzou za použití obnovitelných, uhlíkově neutrálních zdrojů. Na rozdíl od vyrobené elektřiny se barevnou konvencí rozlišuje vodík podle jeho způsobu výroby a jeho škodlivosti na životní prostředí.



Obr. 1 Celosvětový výkon provozovaných zdrojů zeleného vodíku, tedy zdroj obnovitelné el. energie + vodík vyráběný z vody. Zdroj: (IEA)

Jako nejproblématictější se jeví výroba šedého vodíku z fosilních paliv bez zachycování CO₂. Mnohem přijatelnějšími technikami se vyrábí nízkouhlíkový vodík, označovaný jako modrý. Do této kategorie patří například tyrkysový vodík, který se vyrábí pyrolyzou metanu přímo na vodík a na neškodný pevný uhlík, či zelený vodík – tedy obnovitelný vodík, vyráběný pomocí energie z obnovitelných zdrojů. Jak ukazuje (obr. 1), výroba zeleného vodíku je celosvětově na vzestupu,“ vysvětluje Lubomír Král.

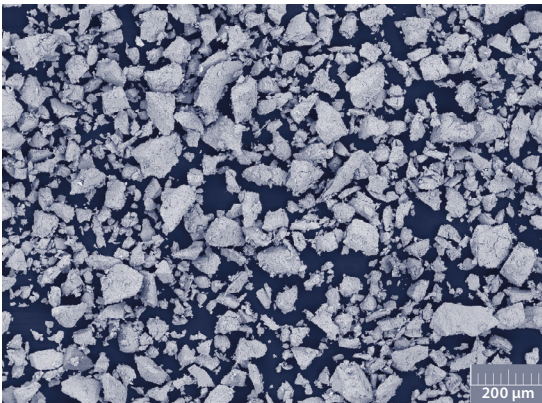


Obr. 2 Měření kinetických a termodynamických vlastností ukládání vodíku se provádí pomocí přístrojů založených na Sievertsově metodě.

V případě vyřešení levné a ekologické výroby vodíku vyvstává také poměrně zásadní problém – jak ho efektivně a bezpečně uložit. Vodík má sice skvělý poměr využitelné energie vzhledem ke své hmotnosti, ale má bohužel nízkou objemovou hustotu energie. Za normálních podmínek – při atmosférickém tlaku a pokojové teplotě – zabere 1 kg vodíku objem více než 10 m³. Proto je nutné vodík například zkapatnit či stlačit, což není ani příliš bezpečné, ani levné. Stlačený vodík se v současné době již používá. Jedná se však o situaci, kdy je spotřebitel nucen používat tlakovou nádobu s výbušným plynem pod vysokým tlakem okolo 70 megapascalů (700 atmosfér).

Nastává tedy otázka, jak vodík uchovávat lépe či jinak? V posledních letech se ukázalo, že mnohem

bezpečnějším, levnějším a překvapivě i efektivnějším způsobem je skladování vodíku pevných materiálech. Charakteristiky ukládání vodíku v těchto materiálech je možné měřit pomocí přístrojů založených na tzv. Sievertově metodě (obr. 2). „Ústav fyziky materiálů AV ČR se již několik let podílí na vývoji materiálů, které efektivně absorbují vodík a podle potřeby jej snadno uvolní zpět. Mohou se připravovat například technikou blízkou práškové metalurgii a mít nejrůznější chemické složení. Jak je vidět z obrázku 3 a 4, v konečné podobě mohou mít tyto materiály vzhled prášku či kompakovaných tablet. Dokážou uskladnit vodík v pozoruhodném množství a uchovat jej po dlouhou dobu za významně nižších tlaků, a tím významně snížit nebezpečí pro okolí. Naše pracoviště se během několika let zařadilo mezi špičkové mezinárodní vědecké týmy, které se této problematice věnují. Naše výsledky byly publikovány v předních odborných časopisech a jsou odbornou veřejností přijímány jako excelentní příspěvky k poznání v tomto oboru,“ vysvětluje Lubomír Král.



Obr. 3 Prášek Ti slitiny s maximální kapacitou vodíku 1,6 wt. % $H_2/1$ MPa/35 °C.

Základními kritérii jsou přijatelně vysoká objemová a hmotnostní kapacita – tj. množství vodíku v jednotce objemu nebo hmotnosti. Důležitá je také přijatelná teplota a tlak při absorpci a desorpci, dostatečně rychlá kinetika těchto dějů a vratnost a stálost cyklů nabíjení a vybíjení. V neposlední řadě je to ovšem také cena. „Typickými hodnotami, které dávají naději na úspěšnou širokou aplikaci úložného média, je kapacita nad 3 hmotnostní procenta H_2 při tlaku nabíjení kolem 1,5 megapascalu (15 barů, 15 atmosfér) a vybíjení asi 0,1 megapascalu a při teplotách kolem 30 °C. Přijatelná rychlost nabíjení a vybíjení je v jednotkách procent za několik minut s dostatečným počtem těchto cyklů. Zatím žádné známé médium nedosahuje těchto parametrů současně. Přesto, nebo právě proto, je hledání takové látky předmětem intenzivního výzkumu v mnoha předních laboratořích světa,“ podotýká Lubomír Král.

Uvedený způsob ukládání vodíku do sloučenin je označován jako chemisorpce vodíku, neboť při něm vzniká chemická vazba vodík–atom(y) média. Pro doplnění je nutno zmínit ještě možnost ukládání vodíku adsorbováním na povrchu média. Takto jsou však atomy vázány k úložnému médiu mnohem slabšími (většinou jen Van der Waalsovými) silami, což často vyžaduje udržovat médium při nízkých teplotách a stále pod tlakem. Tím se však ve většině případů výhodnost ukládání ztrácí a také kapacita ukládání není příliš vysoká. Ovšem dnes již existují adsorpční materiály, které mají potenciál pro ukládání vodíku i za pokojových

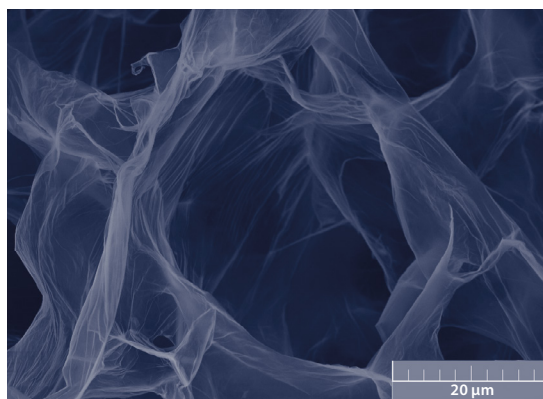


Obr. 4 Tablety absorbující vodík.

teplot (obr. 5 a 6). „V Ústavu fyziky materiálů v Brně se zabýváme slitinami perspektivními z hlediska ukládání vodíku již od roku 2008. V centru našeho profesního zájmu jsou zejména kompozice na bázi víceprvkových kovů či uhlíkových materiálů. Naše výsledky jsou publikovány v předních mezinárodních periodikách. Přispěli jsme zejména v oblasti nalezení řady katalyzujících příměsí, které podstatně urychlují absorpci a desorpci vodíku. Jedna naše slitina byla patentována,“ dodává Lubomír Král.

Podívejme se nyní, jak lze vodík do konkrétních slitin ukládat. Je to různé, ale v případě převážně kovových složek a jejich slitin může mít výsledná slitina vzhled běžného kousku kovu. Aby se však urychlilo vnikání vodíku do takového materiálu při nabíjení a jeho uvolňování při vybíjení, je lépe, když jsou materiály napráškovány například mletím v kulovém mlýnu. A aby se s nimi dále lépe pracovalo, mohou být stlačeny. Účinnost ukládání vodíku i ostatní užité parametry média lze ovlivňovat velikostí namletých částic, chemickým složením a krystalickým stavem, příměsí vhodných katalyzátorů i celkovým způsobem přípravy. Pro lepší přístup vodíku do objemu úložného média se různými technikami připraví velmi jemné částice média (v podobě nanočástic) a ty se nanesou a fixují na povrch substrátu (obr. 5) – takzvaného lešení nebo kostry (*scaffolding*). Takovou kostrou může být třeba grafen¹, uhlíkové nanotrubičky. Uhlíkové nanomateriály se však mohou vyrábět i např. laserovou ablací (obr. 6). „Často používanými experimentálními technikami, které hodně vypovídají o struktuře zkoumaného média, jsou elektronová mikroskopie a difrakce“

1 Z. Hájková a kol. 2D materiály a grafen. Čs. čas. fyz. 69, 21–24 (2019).

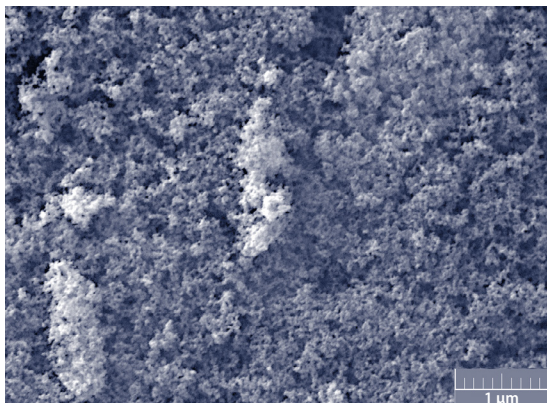


Obr. 5 Pro lepší přístup vodíku do objemu úložného média se různými technikami připraví velmi jemné částice média v podobě nanočástic, které se nanesou a fixují na povrch substrátu – takzvaného lešení nebo kostry, kterou může být například grafen.



Ing. Lubomír Král, Ph.D., narozen v Brně v roce 1978, absolvoval Vysoké učení technické v Brně (obor materiálové inženýrství, Ing. 2002). V roce 2007 získal na Vysokém učení technickém v Brně vědeckou hodnost Ph.D. v oboru fyzikální a materiálové inženýrství. Od roku 2007 pracuje v Ústavu fyziky materiálů AVČR jako vědecký pracovník.

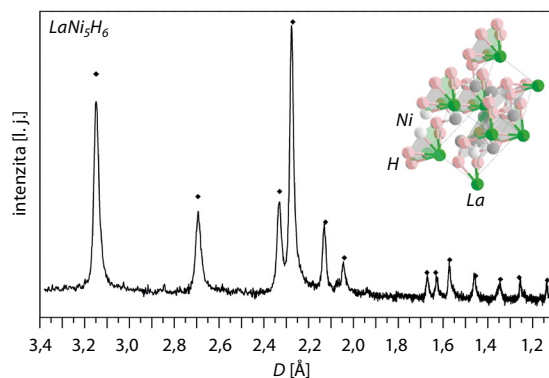
Lubomír Král se zabývá převážně výzkumem ukládání vodíku v pevných materiálech – termodynamikou a kinetikou tohoto procesu, mechanismy vzniku hydridů a strukturálními analýzami těchto materiálů. Ve své vědecké praxi se účastnil mnoha projektů a je autorem nebo spoluautorem původních vědeckých prací publikovaných v renomovaných mezinárodních odborných časopisech. Má čtyři děti a žije v Brně.



Obr. 6 Nanostrukturální materiál C-Fe, kapacita uloženého vodíku 1,1 wt. % H_2 /15 MPa/35 °C.

ce rtg. záření. Takto získané poznatky lze využít k cílenému hledání lepších materiálů. Ve vzorku nemusejí být všechny elementy v jedné krystalické fázi – nemusejí tvořit pouze jeden druh krystalků. Rentgenovou difrakcí na krystalografických rovinách lze jednotlivé fáze identifikovat, následnou analýzou určit jejich schopnost absorbovat vodík a případně navrhnout nové krystalické složení s lepšími vlastnostmi,“ připomíná Lubomír Král.

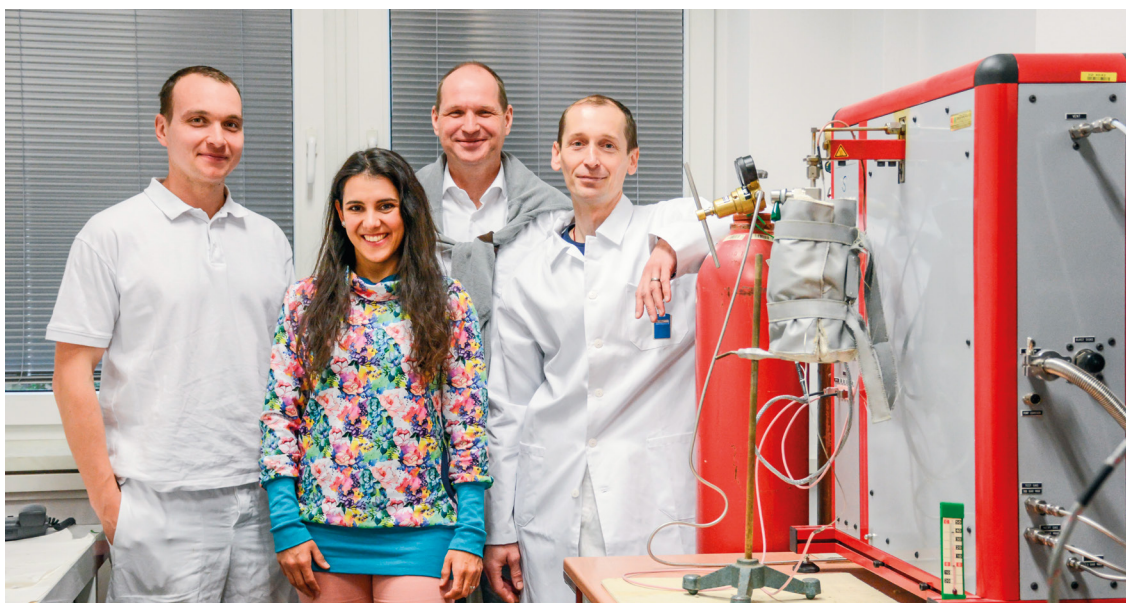
Využívání energie zeleného vodíku je určitě správným řešením, a to především z hlediska ekologického. Důležité však je zvládnout nejprve výrobu nízkoemisního, později zeleného vodíku jako takového, a to ve velkém objemu a za přijatelnou cenu. Předpokládají



Obr. 7 Rentgenovou difrakcí na krystalografických rovinách lze jednotlivé fáze identifikovat, následnou analýzou určit jejich schopnost absorbovat vodík a případně navrhnout nové krystalické složení s lepšími vlastnostmi.

se miliony tun ročně. „Je nutno zvážit také případná rizika. Kromě těch evidentních – ale nikoliv podružných –, jako je nebezpečí výbuchu a rozsáhlých požárů, jsou tu ještě další možné problémy. Například není jasné, jaké důsledky mohou mít celkové úniky vodíku na stabilitu a ochrannou funkci horních vrstev atmosféry, a to jak nepatrné úniky z nesčetných jednotlivých zařízení, tak eventuální velké úniky během ojedinělé havárie při výrobě vodíku. Navíc je zapotřebí pro využití vodíku kombinovat více typů technologií, abychom zvládli jak produkci zeleného vodíku, tak potíže s jeho bezpečnou distribucí i s jeho dosud nepřiliš efektivním ukládáním či účinností vodíkových článků. Všechny tyto problémy jsou v současnosti předmětem intenzivního vývoje a výzkumu, nejsou však neřešitelné. V jeho prospěch do budoucna pak hovoří jeho snadná dostupnost a jednoduchá cyklovatelnost,“ upozorňuje Lubomír Král.

Přemýšlela jsem o tom, jaký závěr by měl tento článek mít. Určitě by se dalo napsat mnoho, ale nakonec mě nejvíce zaujal citát bývalého generálního tajemníka OSN Pan Ki-muna: „Energie je zlatou nití, která spojuje hospodářský růst, větší sociální spravedlnost a životní prostředí, které umožňuje světu prosperovat. Rozvoj není možný bez energie a udržitelný rozvoj není možný bez udržitelné energie.“ Tak ať jí máme vždycky dostatek a přitom si kvůli ní nezničíme planetu...



Obr. 8 Členové týmu na Ústavu fyziky materiálů v Brně, zabývajícího se perspektivními materiály pro ukládání vodíku.