

Vodík – palivo budoucnosti

Ivo Navrátil

Bakalářská práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Ivo NAVRÁTIL

Studijní program: B 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Chemie a technologie materiálů

Téma práce: Vodík – palivo budoucnosti

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte veškerou dostupnou literaturu a informační prameny.
2. Proveďte kritické srovnání nalezených informací.
3. Formulujte závěry.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Dle pokynů vedoucího bakalářské práce

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Milan Vondruška, CSc.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

14. února 2006

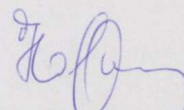
Termín odevzdání bakalářské práce:

13. června 2006

Ve Zlíně dne 1. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan



doc. Ing. Jaromír Hoffmann, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Bakalářská práce se týká vodíku, jeho vlastností a možnosti využití jako zdroje elektrické energie. Obsahuje metody získávání a výroby vodíku, jeho využití a možnosti skladování a přepravy. Práce se dále zaměřuje na palivové články, jejich konstrukci, druhy, možné využití a uplatnění v rámci lidské činnosti. Shrnuje také používání palivových článků u nás i ve světě.

Klíčová slova: vodík, voda, palivový článek, přímá přeměna energie, termojaderná fúze, automobil na vodíkový pohon

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with hydrogen, properties of hydrogen and possibility of utilization as source of electrical energy. It includes methods of getting and producing hydrogen, usage and options of storage and transport of hydrogen. Work focuses on fuel cells, structure, kinds, usage and application in human activity. Thesis summarizes applications of fuel cells in Czech Republic and in the abroad countries.

Keywords: hydrogen, water, fuel cell, direct conversion of energy, thermonuclear fusion, hydrogen – powered car

Chtěl bych poděkovat všem, kteří se podíleli na mém vzdělávání v průběhu školní docházky, hlavně vysokoškolským pedagogům. Také bych chtěl poděkovat rodině za trpělivost, kterou se mnou mají.

OBSAH

ÚVOD	7
1 VODÍK	8
1.1 VODA	10
1.2 ZÍSKÁVÁNÍ VODÍKU	12
1.3 VYUŽITÍ VODÍKU	13
1.4 PŘEPRAVA VODÍKU	15
1.5 SKLADOVÁNÍ VODÍKU.....	16
2 PALIVOVÉ ČLÁNKY	19
2.1 DRUHY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	21
2.2 PALIVOVÉ ČLÁNKY V ČR	22
2.3 UPLATNĚNÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ.....	23
3 ZÁVĚR	26
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	27
SEZNAM OBRÁZKŮ	28
SEZNAM TABULEK	29

ÚVOD

Vodík jako zdroj energie se dostává do popředí zájmu všech států a organizací, které si uvědomují problémy s rostoucí spotřebou energií a poklesem zásob stále využívaných fosilních paliv. Podle prognóz stoupne celosvětová spotřeba energií na dvojnásobek dnešní spotřeby za zhruba 20 let. Tedy v době kdy fosilní paliva budou stále dražší.

Ve světě je vidět snaha o využití obnovitelných zdrojů energie. Staví se solární elektrárny, větrné, vodní, přílivové, zkoušejí se všechny dostupné metody, jak vyrobit elektrickou energii. Jenže větrná elektrárna napojená na síť v okamžiku, kdy nefouká vítr je naprosto zbytečná. A právě zde se uplatní vodík. Když budou tyto elektrárny vyrábět vodík, odpadne závislost na elektrické síti a hlavně v době provozu se vyrobí vodík, který je možno skladovat a dále ho využít v palivových článcích. Tyto technologie jsou již poměrně zvládnuté. Jedná se i o získávání vodíku na základě reakce slunečního světla s vodou nebo pomocí bakterií. Dochází též k úpravám stávajících technologií. Dnes jde hlavně o to, získat vodík a následně elektřinu co nejúčinněji. Dnes lze vodík využít jako palivo pro termojaderné syntézy, ve směsi se vzduchem jako palivo do automobilů místo nafty či benzínu, a právě jako palivo pro palivové články, které pracují opačným směrem než elektrolýza. Můžeme je používat jako zdroje energie do kapesní elektroniky i jako zdroje elektřiny do ponorek nebo vesmírných plavidel, což ukázal již projekt Apollo. Důležité je vyřešit celý cyklus vodíku od jeho výroby, přes skladování a dopravu až k přeměně v palivových článcích.

Využití vodíku by znamenalo rapidní snížení poškození všech složek přírody. Pochopením, realizací a zavedením palivových článků do všech odvětví lidské činnosti zmizí potřeba těžit, spalovat a skládkovat vše, co souvisí s výrobou energie. Při použití v automobilech nebudou vznikat spaliny, které jsou velmi velkým zatěžovatelem ovzduší. Dále bude možné likvidovat odpady s extrémní energetickou náročností, protože budeme mít levně vyrobenou energii. Ve všech oblastech lidské činnosti by mohlo dojít ke zlevnění produktů a také k omezení odpadů v oblastech produkce baterií a akumulátorů. Je jasně vidět, že případné zavedení by mělo vliv na průmysl jako celek. Od toho by se pak dále odvíjela budoucnost lidstva.

1 VODÍK

Vodík je nejrozšířenější prvek ve vesmíru a devátý nejrozšířenější prvek na Zemi. Je to třetí nejrozšířenější biogenní prvek. Jako volný se vyskytuje v sopečných plynech, zemním plynu a atmosféře hvězd. Ve vázané formě se objevuje ve vodě, organických a anorganických sloučeninách. Jedná se o typický nekov, je nejlehčím plynem. Má velmi malé molekuly, které mu umožňují průchod pórovitými látkami. Tvoří vodíkové můstky. Za normálních podmínek je bezbarvý, bez chuti a zápachu, skládá se z dvouatomových molekul H_2 , ve které jsou atomy vázány jednoduchou nepolární kovalentní vazbou.

Vodíková molekula je tedy složena ze dvou atomů, nicméně mohou existovat dvě modifikace molekul vodíku, paravodík a ortovodík. Tyto dva druhy molekul se liší relativní orientací spinu jednotlivých atomů. Molekuly, ve kterých se nacházejí atomy s opačnými spiny se nazývají paravodík a nacházejí se na nižší energetické hladině, zatímco molekuly, ve kterých jsou atomy se stejně orientovanými spiny se nazývají ortovodík a nacházejí se na vyšší energetické hladině. Vzájemný poměr mezi para- a orto- modifikací závisí na teplotě (viz graf). Rovnovážný stav se vyskytuje při teplotě 88 K, při teplotě 300 K je poměr orto- a para- modifikace 3:1 a vodík v tomto stavu se nazývá normální vodík.

Kritická teplota normálního vodíku je $-239,96^\circ\text{C}$. Nad touto teplotou nemůže vodík existovat v kapalném stavu. Použití vodíku v kapalném stavu je proto energeticky a finančně náročné, i přesto se však vodík v kapalném stavu používá, protože má mnohonásobně větší hustotu – při teplotě varu a atmosférickém tlaku asi 53x[1].

Rozštěpením vazby na molekulovém vodíku vzniká atomový vodík, který je také nazýván vodík ve stavu zrodu. Tento je velmi reaktivní a má silné redukční vlastnosti. Reaguje s množstvím látek již za nízkých teplot. U slučování vodíku dochází k úpravě elektronového obalu dvěma způsoby, a to podle nejbližšího vzácného plynu:

- Održením e^- vzniká proton H^+ a ten se váže na molekulu obsahující volný elektronový pár a je nositelem kyselých vlastností kyselin
- Přibráním jednoho e^- vznikne hydridový anion H^-

Jsou známy tři **izotopy** vodíku[2]:

1. ^1H **lehký vodík** (*protium*) – výskyt: 99.9844 %
2. ^2H (D) **těžký vodík** (*deuterium*) – výskyt: 0.0156 %
3. ^3H (T) radioaktivní izotop (*tritium*) – výskyt: 10^{-15} – 10^{-16} %

Tab. 1. Některé atomové vlastnosti vodíku[3]:

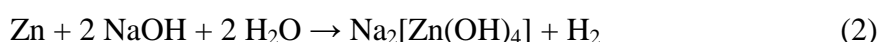
ATOMOVÉ VLASTNOSTI	vodík (H)	deuterium (D)	tritium (T)
Relativní atomová hmotnost	1,00794	2,014102	3,016049
jaderné spinové kvantové číslo	0,5	1	0,5
magnetický moment jádra	2,79270	0,85738	2,9788
NMR – frekvence (při 2,35 tesla) [Mhz]	100,56	15,360	104,68
NMR – relativní citlivost (konstantní pole)	1,000	0,00964	1,21
jaderný kvadrupólový moment [$^{-28} \text{ m}^2$]	0	$2,766 \cdot 10^{-3}$	0
radioaktivní stabilita	stabilní	stabilní	$\beta^- t_{1/2}=12,35$ let

Tab. 2 Vybrané fyzikální vlastnosti vodíku[3]:

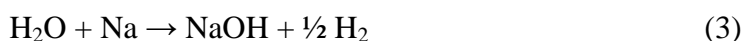
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI	vodík (H ₂)	deuterium (D ₂)	tritium (T ₂)
Teplota tání [K]	13,957	18,73	20,62
Teplota varu [K]	20,39	23,67	25,04
Teplo tání [kJ/mol]	0,117	0,197	0,250
Výparné teplo [kJ/mol]	0,904	1,226	1,393
Kritická teplota [K]	33,19	38,35	40,6
Kritický tlak [Mpa]	1,315	1,665	1,834
Disociační teplo [kJ/mol] (při 298,2 K)	435,88	443,35	446,9
Energie nulového bodu [kJ/mol]	25,9	18,5	15,1
Mezijaderná vzdálenost [pm]	74,14	74,14	74,14

Vodík se slučuje skoro se všemi prvky s výjimkou vzácných plynů a některých přechodných prvků. Slučuje se s kyslíkem vázaným v oxidech.

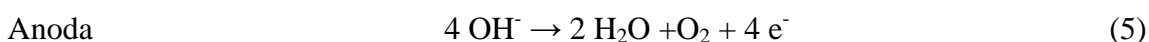
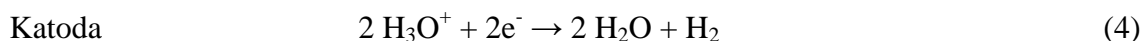
V laboratoři se připravuje reakcí neušlechtilých kovů s vodnými roztoky minerálních kyselin a hydroxidů, reakcí s¹ a s² prvků s vodou, reakcí vodní páry se železem a elektrolýzou vody obsahující malé množství H₂SO₄ nebo NaOH:



Vzniká i reakcí vody a silně elektropozitivních kovů:



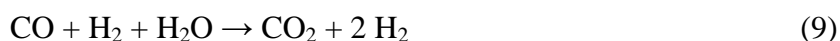
Elektrolýza vody:



Reakce iontových hybridů s vodou:



Průmyslově se vodík vyrábí termickým rozkladem methanu, reakcí vodní páry s rozžhaveným koksem a reakcí vodního plynu s vodní párou za přítomnosti katalyzátorů při t=300°C, získá se velmi čistý vodík:



Vodík se vyskytuje ve formě organických i anorganických sloučenin. Jako součást anorganických sloučenin známe kyseliny, hydroxidy a hydridy. Organické sloučeniny obsahující vodík jsou uhlovodíky, jejich deriváty a přírodní látky.

1.1 Voda

Nejdůležitější sloučeninou vodíku je voda. Pokrývá téměř 75% povrchu Země a to z 97,2 % jako slaná mořská voda a z 2,7 % jako sladká voda. 2% vody se vyskytují

v pevném skupenství (polární ledovce). Neustálý koloběh vody: odpaření vody sluncem → vodní (sněhové srážky. 20 mld km³ srážek na Zemi (rok (jen 1% na pevnině) Funkcí vody je tlumit extrémní výkyvy teplot, zmírňovat rozdíly mezi jednotlivými oblastmi. Oblačnost reguluje dopadající záření má vliv na ztráty energie vyzařováním do kosmického prostoru. Tvoří příznivých podmínek pro vznik života.

Voda je bezbarvá kapalina bez chuti a zápachu, teplota tání 0°C, teplota varu 100°C, při přechodu do pevného stavu vzrůstá objem o 10 % a led plave na vodě - má menší hustotu než kapalná voda molekuly vody jsou lomené, kovalentní vazba O-H je silně polární, dva volné elektronové páry na kyslíku a polarita vazeb způsobuje, že molekuly vody jsou polární (mají dipólový moment). Izolované molekuly H₂O jsou jen ve vodní páře, v kapalně vodě se jednotlivé molekuly sdružují prostřednictvím vodíkových vazeb - příčina anomálních změn hustoty vody s teplotou (největší hustota při 4°C) a poměrně vysoké teploty tání a varu. V ledu se každá molekula H₂O pravidelně váže s dalšími čtyřmi molekulami vodíkovými vazbami a vytvářejí se mohutné struktury podobné včelí plástvi - proto má led menší hustotu a větší objem než kapalná voda. V přírodě není voda nikdy čistá - vždy obsahuje určité množství rozpuštěných látek, plynů a nerozpuštěných pevných látek.

Mořská voda obsahuje podíl rozpuštěných, suspendovaných látek ty se dostávají do moří i díky sopečné aktivitě na dnech. Celkový obsah závisí na poměru mezi přítékající sladkou vodou a intenzitou odpařování. Průměrná mineralizace oceánu 3,5% (zvyšující se tendence).

NaCl	77,7%	CaSO ₄	3,4%	MgBr ₂	0,3%
MgCl ₂	9,4%	KCl	1,7%	MgSO ₄	6,6%
CaCO ₃	0,3%				

Obsahuje též malý podíl organických látek v povrchových vrstvách, které putají řadu kovů do organických komplexů. V mořské vodě probíhají neustálé chemické přeměny rozpuštěných látek díky oxidaci, interakci s CO₂, atd. Je nepoužitelná pro pití, zavlažování.

Dešťová voda je relativně velmi čistá, obsahuje rozpuštěné látky (N, O, CO₂). Je slabě kyselá (pH = 5,6). Kyselé složky snižují pH srážek až na pH = 2,5. Dešťová voda bývá znečištěna průmyslovými exhaláty, těžkými kovy (As, Cu, Sb) i biologickými částicemi (pylová zrna, spory, viry).

Čistá voda se získává destilací nebo pomocí ionexů, což jsou přírodní křemičitany nebo syntetické pryskyřice, které mají schopnost zachycovat z roztoků kationty nebo anionty a uvolňovat do roztoku ionty H_3O^+ nebo OH^- . Nezávadná pitná voda se získává působením chlóru nebo ozónu, popřípadě UV záření na předem vyčištěnou vodu. Tvrdost vody může být přechodná nebo trvalá - způsobují ji především některé rozpustné vápenaté a hořečnaté soli. Přechodnou tvrdost způsobují hydrogenuhličitan, například $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, které lze odstranit převařením. Trvalou tvrdost způsobují zejména sírany, které lze odstranit přidáním uhličitanu sodného - vzniknou nerozpustné uhličitan - vápenatý, hořečnatý, popřípadě železnatý. Ke změkčování vody se používají také ionexy a detergenty.

1.2 Získávání vodíku

Vodík je možné získat mnoha způsoby. Důležité je sledovat, jak je jeho výroba energeticky náročná a možné znečištění způsobené právě výrobou vodíku pro průmyslové účely. Při masivnějším využití vodíku by mělo dojít k uplatnění technologických postupů, které by neohrožovaly životní prostředí.

V dnešní době se při průmyslové výrobě vodíku nejvíce využívá metody zplyňování uhlí. Touto metodou se vyrobí 90% produkce. Za další perspektivní metody se považuje elektrolýza vody, termické štěpení vody a zplyňování biomasy, zvláště biomasy odpadní.

Vhodným zdrojem vodíku je elektrolýza okyselené vody s použitím platinových elektrod. Velmi čistý vodík lze ve větším množství získat poměrně drahou elektrolýzou horkého roztoku hydroxidu barnatého mezi niklovými elektrodami. Jiné průmyslové procesy jsou založeny na reakci vodní páry s uhlovodíky nebo s koksem. Vodík vzniká také jako vedlejší produkt při elektrolýze solanky při výrobě chlóru a hydroxidu sodného. Uvedené způsoby výroby nejsou vždy praktické, zejména potřebujeme-li malé množství plynu na různě vzdálených místech. Pro takové případy (např. plnění meteorologických balonů) byl vyvinut vodíkový generátor. V němž se odpařuje směs metanolu a vody, vede se přes chromitový katalyzátor při teplotě 400°C , kde se metanol krakuje na vodík a oxid uhelnatý. Vodní pára dále reaguje s oxidem uhelnatým a vzniká oxid uhličitý a další vodík[4].

Vodík je možné získat z vody pomocí bakterií. Bakterie jsou netušenými zásobárnami energie. Slavný americký biolog John Craig Center této skutečnosti využívá. Snaží se vytvořit umělou bakterii produkující vodík na základě fotosyntézy.

Mikroskopické bakterie se nacházejí v každém vzorku půdy, vzduchu či vody v počtu milionů. Jejich zvláštní schopnosti přeměňovat hmotu na plyn se již zčásti využívá v průmyslovém měřítku. Konkrétně jde o bakterie schopné vyrábět hořlavý metan. V metanizační jednotce přemění bakterie v tento plyn ročně asi sto tisíc tun bioodpadu. Strávením jedné molekuly glukózy uvolní dvě molekuly metanu využívaného k výrobě elektrické energie. Jeden takový bioreaktor dodává 14 MWh (megawatthodin) elektřiny. Znamená to, že bakterie by mohly být v budoucnu využívány jako alternativní zdroje energie.

Problém je v tom, že při spalování metanu vzniká oxid uhličitý, což je jeden z plynů způsobujících skleníkový efekt. Craig Venter se rozhodl zkusit revoluční řešení. Najít mikroorganismus, který by dokázal z vody fotosyntézou vyrobit vodík, takže by šlo o naprosto čistý proces, jenž by nepoškozoval životní prostředí.

Dosud jsou známé například kyanobakterie (sinice) žijící ve vodě a schopné fotosyntézy. Vyrábějí ale vodík jen za velmi speciálních podmínek: například ve stavu anoxie (nepřítomnosti kyslíku) nebo v prostředí chudém na dusík a hlavně ve velmi malých množstvích nebo během krátkého časového období. Dále jsou k dispozici jednobuněčné zelené řasy chlamydomonády. Nejsou to sice bakterie, ale vzhledem ke schopnosti produkovat vodík za pomoci vody a slunce jsou žhavými kandidáty. Až na to, že vyrobený vodík vzápětí recyklují přímo uvnitř buňky. Ideální organismus neexistuje. Proto je zde snaha o umělé vytvoření bakterií, které by byly vhodné pouze jako zdroj vodíku. Jejich získání je velmi náročné. Nejprve je vytvořen minimální organismus se základními životními funkcemi. Jeho chromosomová výbava obsahuje geny nutné k řízení energetického metabolismu, tvorbě buněčné stěny, buněčnému dělení a podobně. Dále je nutné jej vybavit mimořádnými vlastnostmi podle toho, jakou funkci má plnit. V tomto případě schopností fotosyntézy a produkce vodíku. K tomu je potřeba nalézt v přírodě vhodné bakterie, které by se staly dárci příslušných genů, což je velmi obtížný úkol[5].

1.3 Využití vodíku

Vodík je možno využít více způsoby:

1. ve směsi se vzduchem použit jako palivo do spalovacích motorů
2. palivo pro termojaderné fúze

Vodík jako palivo do spalovacích motorů

Vodík, který je stlačený nebo zkapalněný je spalován obdobně jako běžné pohonné hmoty. Při spalování vodíku vzniká voda a malé množství oxidů dusíku. Tento způsob má však dvě nevýhody, drahou výrobu vodíku a výbušnost směsi vodíku a vzduchu. Využití vodíku jako paliva pro proudové letecké motory by mohla být jedna z cest uplatnění vodíkové ekonomiky. Letadla mají měrnou spotřebu paliva nejvyšší a jejich relativní podíl na ceně přepravy je vysoký. Odhaduje se, že do roku 2030 vzroste cena jejich současného paliva zhruba pětkrát. Proto se v posledních letech známé letecké konstruktérské firmy zabývají vývojem motorů, palivových nádrží a letounů poháněných vodíkem. Výhodou spalovacích turbín a jimi poháněných turbodmychadlových leteckých motorů je jejich poměrně jednoduchá adaptace na vodík. Spočívá hlavně v úpravě počtu směšovacích trysek nebo zkrácení spalovacích komor pro vyšší rychlost hoření vodíku a nutnost jeho dokonalého směšování se spalovacím vzduchem. Větším problémem je konstrukce a umístění palivových nádrží, jejichž provozní teplota musí být $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ při provozním tlaku 1,2 Mpa. Proto nemohou být v křídlech jako dosud, bude se muset změnit konstrukce letadel. Navíc se palivové systémy musí doplnit o tepelné výměníky - výparníky pro zplynění kapalného vodíku, čímž se patrně (dle dosavadních technologických znalostí) sníží nosnost nebo dolet letadel. Složitá bude též konstrukce pístových zážehových spalovacích motorů na vodík, konkrétně zajištění optimálních podmínek hoření při tak mimořádné rychlosti hoření a výbušnosti směsi vodíku se vzduchem v koncentraci od 4 do 74 objemových procent. Bude se muset upravit systém směšování paliva se vzduchem a časování zážehu. Již dnes výrobci motorů vyvíjejí vodíkové čtyřtakové pístové spalovací motory. BMW zkouší vodíkový motor v modelu 735 a Hyundai Motor Company zkouší šestnáctiventilový čtyřválcový vodíkový motor 2,0 DOHC.

Vodík jako palivo pro termojaderné fúze

Zatím se nám nedaří komerčně využít termojaderné fúze, kde dochází nikoli ke štěpení atomů, nýbrž k jejich slučování. Tento proces je energeticky ještě vydatnější než ja-

derné štěpení. Je však také velmi náročný. Neexistuje totiž materiál, který by odolal teplotě kolem sta milionů stupňů Celsia, při níž může jaderná fúze fungovat. Celý proces se proto může odehrávat pouze v prostoru, jehož stěny tvoří neviditelné elektromagnetické pole. Jen v něm je totiž možné dosáhnout jak obřích teplot, tak dostatečného stlačení deuteria a tritia, dvou izotopů vodíku. Nutností je i dosažení kontaktu daných částic. Dosavadní vodíkové reaktory spotřebovávaly víc energie než vyráběly. U plánovaného francouzského prvního termojaderného reaktoru ITER, což je zkratka pro Mezinárodní termonukleární experimentální reaktor to má být poprvé obráceně: při každé asi osm minut trvající jaderné fúzi se má vyrobit 500 MW elektřiny.

Vědci si hodně slibují od termochemické elektrolýzy vody v atomových reaktorech. Již existují prototypy reaktorů, které pracují za teplot blízkých tisíci stupňům Celsia a v laboratořích se podařilo v takovém prostředí provést elektrolýzu vody s celkovou účinností nad 50 procent. Tento způsob výroby by změnil ekonomiku vodíkového byznysu. Cena tímto způsobem vyráběného vodíku by se pohybovala okolo 1,5 dolaru za kilogram, což je hluboko pod současnou cenou. Ta je totiž přímo závislá na ceně ropy a pohybuje se okolo 2,5 dolaru za kilogram. Před dvěma lety byla 1,4 dolaru[6].

1.4 Přeprava vodíku

Výbušnost směsi vodíku se vzduchem vyžaduje přísná bezpečnostní opatření ve všech prostorách, kde se s vodíkem manipuluje, zejména pak v prostorách uzavřených. Přepravování vodíku nabude na významu v době, kdy dojde k jeho masivnějšímu využití. Bude nutno vyprojektovat přepravu vodíku na krátkou i dlouhou vzdálenost a pro různé objemy. Vytvořit bezpečný systém tankování vodíku do automobilů. Nejdůležitějším faktorem při přepravě vodíku budou náklady. Do budoucna se dá předpokládat, že než se vyvinou levné transportní dráhy s minimálními ztrátami, tak se vyzkouší dosud známé metody jako plynovody, tankery, kontejnery nebo tlakové láhve.

Možností jak zvýšit hustotu vodíku (důležité pro skladování a přepravu) je použití tzv. Slush (z angl. břečka), což je homogenní směs kapalné a pevné fáze. Pokud je ve směsi 60% pevné fáze, zvýší se hustota oproti kapalnému vodíku o 12%. Vytvořit Slush lze několika způsoby, např. postupným snižováním teploty a zvyšováním tlaku[7].

Přeprava plynovody

Jde o transport vodíku na dlouhé vzdálenosti, kdy se využije maximální možný objem, aby se tento způsob přepravy co nejvíce zlevnil. Předpokládá se zachování současných plynovodů či ropovodů a podle potřeby je využívat na přepravu vodíku. Proto by mělo dojít k situování zařízení na jeho výrobu do míst s napojením na stávající síť. Jedna taková síť je v provozu v Německu. Měří přes 200 km. Provozní tlak této sítě je 2,5 MPa, přepravní kapacita sítě je 50 mil. m³ za hodinu, potrubí má průměr 20 cm a je umístěno metr nad zemí, provozní ztráty se pohybují kolem 1%. Odhadovaná celková délka všech zatím provozovaných sítí je kolem 1000 km.

Přeprava v tlakových nádobách

Z hlediska ceny se budeme muset rozhodnout, zda budeme vodík přepravovat v kapalném nebo plynném stavu. Vodík v kapalném stavu lze transportovat v dvouplášťových nádobách, jejichž prostor je evakuován a objem se pohybuje kolem 50 m³. Takovou vyvinula Německá společnost Linde v 90. letech minulého století. K jejímu naplnění se využívá čerpadel nebo rozdílů tlaků mezi místy čerpání. Dnes se v osobních automobilech poháněných zemním plynem místo ocelových tlakových láhví využívají tlakové nádoby z kompozitních materiálů na bázi aramidových nebo uhlíkových vláken a syntetických pryskyřic. Mají při shodném provozním tlaku třetinovou hmotnost, jednodušší konstrukci a nižší cenu. Jejich použití pro stlačený plynný vodík je v principu také možné, ale akční rádius vozidel se oproti použití zkapalněného vodíku sníží. Pro přepravu vodíku v plynném stavu lze využít bateriových vozů, které dopravují vodík pod příslušným tlakem. Toto nabízejí i distributoři u nás a některé firmy mají bateriové vozy pro svou potřebu.

1.5 Skladování vodíku

Skladování vodíku je spojeno s problémy, které představuje nízká hustota vodíku, molekuly vodíku jsou malé, proto může difúzně pronikat i některými materiály jako jsou některé kovy a plasty v kapalném i plynném stavu. Dále vodík způsobuje vodíkové křehnutí a je vysoce reaktivní. Existuje několik technických možností skladování vodíku. Nejpoužívanější variantou je skladování plynného vodíku v bateriových zásobnících. Pro větší skladovací množství se využívá skladování v kapalném skupenství. Vodík lze skladovat i

v hydridech kovů a pomocí tzv. slush metody, jejíž princip je popsán u přepravování vodíku.

Skladování vodíku v plynném skupenství

V případě skladování plynného vodíku se používají nádoby s rozsahem tlaku mezi 40-200 MPa. Zásobníky se vyrábějí z nízkouhlíkové oceli bez použití svaru v bateriovém uspořádání. Tento způsob skladování je poměrně levný, ale drahá je výroba zásobníků.

Další možností skladování vodíku v plynné formě je skladování v podzemních úložištích. Obvykle se jedná o vytěžené solné doly, nebo jeskyně zemního plynu. Tlak skladovaného vodíku se obvykle pohybuje kolem 11 MPa, vyšší tlak se nepoužívá z důvodu možného překročení kapilárních sil udržujících vodu v mikropórech a následného úniku vodíku. Ve světě se tato metoda využívá na několika místech, např. v Amarillo v Texasu (850 mil. m³), ve francouzském Beynes (330 mil. m³), anglickém Billingtonu (2,2 mil m³). Další úložiště se nacházejí např. v Německu a Holandsku[8].

Skladování vodíku v kapalném skupenství

Při skladování vodíku v kapalném stavu je nutné vodík zchladit až pod teplotu varu a dochází ke ztrátám na energii uchované ve vodíku. Jedná se o velmi náročnou metodu skladování z konstrukčního i ekonomického hlediska, neboť nízkou teplotu je nutno udržovat. Proto jsou tyto zásobníky dokonale izolovány. Je nutné mít velmi čistý vodík, protože při ochlazování dochází ke zkapalnění nebo ztuhnutí všech nežádoucích příměsí

Skladování vodíku v hydridech kovů a alkalických zemin

Vodík je možno skladovat i v hydridech některých kovů, hlavně v lithium-hydridu, které se jeví jako nejlepší možnost. Vodík se nasorbuje za vysokého tlaku a nízké teploty a stane se součástí chemické struktury. K jeho uvolnění dojde působením vysoké teploty a nízkého tlaku. Velkou výhodou je, že když se vodík stane součástí struktury, odpadá nutnost dalšího uchovávání za extrémních podmínek. Když vezmeme v potaz náklady na uchovávání vodíku v plynném nebo kapalném stavu, nevalila by ani vyšší pořizovací cena,

protože vše by se vrátilo nízkými náklady na uchovávání. Nevýhodou je vysoká cena lithia a poměrně velké rozměry a hmotnost zásobníku

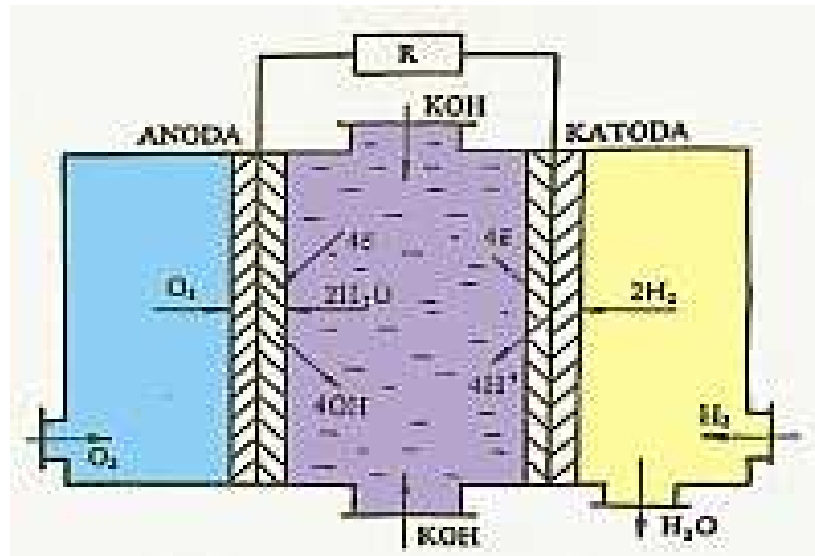
Další metody skladování vodíku

Skladování energie v podobě vodíku zkoušejí v pilotním provozu na norském ostrově Utsira. Větrná elektrárna vyrábí 2 x 600 kW elektrické energie, z níž část se využívá k elektrolytické výrobě vodíku. Za bezvětrí pak generují proud palivové články. Pilotní projekt měl běžet od roku 2003 do konce roku 2005, ale byl o tři roky prodloužen.

Pozoruhodným příkladem využití vodíku je výroba amoniaku na Islandu. Tato země se nejspíš stane první vodíkovou ekonomikou světa. Má k tomu oba základní předpoklady: fosilní paliva jsou tam drahá (musí je dovážet) a elektrická energie (z geotermálních a vodních elektráren) je naopak velmi levná. Dosud se export přebytku elektrické energie řeší výrobou a exportem amoniaku[8].

2 PALIVOVÉ ČLÁNKY

Palivový článek je založen na principu přímé přeměny energie, kdy dochází k přeměně chemické energie uložené ve vodíku na energii elektrickou ve formě stejnosměrného elektrického proudu. Princip je stejný jako u elektrolýzy, ale proces probíhá tak, že místo vody je použit vhodný elektrolyt a k elektrodám přivádíme vodík a kyslík. Výsledným produktem je voda.



Obr. 1 Základní schéma palivového článku

Na katodě dochází k oxidaci vodíku. Elektrony se zapojí do elektrického obvodu a kationty vodíku reagují s hydroxylovými anionty které vzniknou reakcí kyslíku, vody a elektronů dodaných z elektrického obvodu. Elektrický proud se generuje podobně jako u galvanického článku, akorát dochází k nepřetržitému přísunu paliva a tím i výrobě elektrického proudu. Mezi elektrodami dochází ke vzniku potenciální rozdílu kolem 1V, při zatížení 0,5 až 0,8 V. Palivové články je možné řadit sériově i paralelně a dosahovat tak hodnot napětí, které jsou potřeba pro zabezpečení provozu zařízení, napojeného na palivové články.

Děj, který probíhá v článku lze popsat následujícími rovnicemi:

Katoda:



Anoda:



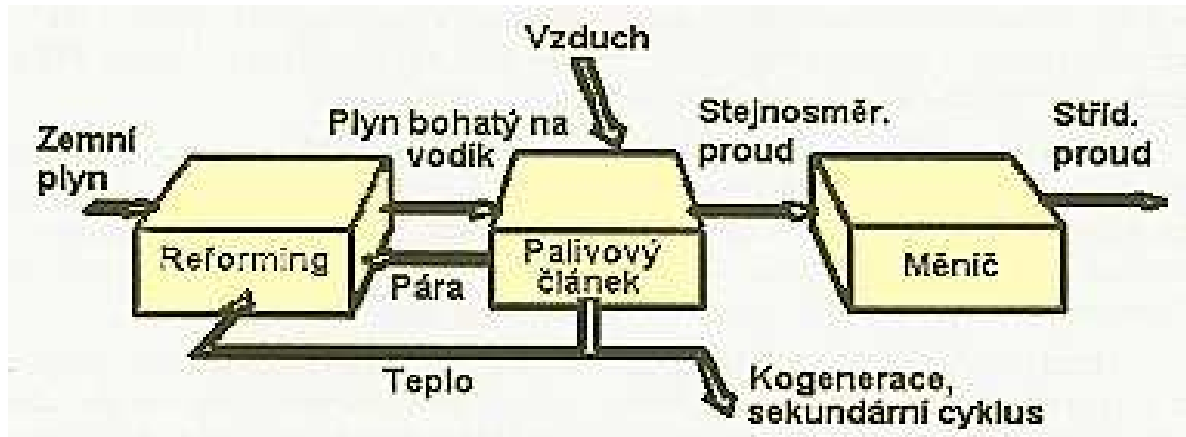
Vzniklé ionty OH^- přecházejí elektrolytem na anodu, kde se slučují v molekuly vody.



Princip palivového článku byl objeven už v roce 1838 Christianem Friedrichem Schönbeinem. Poprvé byl zkoušen anglickým badatelem Williamem R. Grovem v roce 1839. Rozvoj v této oblasti nastal až kolem poloviny 20. století v důsledku snah najít alternativní zdroje pro vesmírné lety Gemini a Apollo. Nicméně, i tyto snahy byly zpočátku neúspěšné. Až roku 1959 předvedl Francis T. Bacon první plně fungující palivový článek. Palivové články s polymerním elektrolytem (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells) byly poprvé použity společností NASA v roce 1960 jako součást vesmírného programu Gemini. Tyto palivové články používaly jako reakční plyny čistý kyslík a čistý vodík[9].

Paliva používaná v palivových článcích

Nejběžnějším přímým palivem pro palivové články je čistý vodík, který reaguje přímo v článku a je dodáván z nádrže nebo ze zásobníku. Dalším přímým palivem se stává metanol, pro který jsou konstruovány speciální články. Palivový článek však může být součástí propojeného cyklu, kdy se vodík vyrobí chemickou reakcí, vstupuje do článku a vzniklý stejnosměrný proud je v dalším kroku převeden v měničích na proud střídavý. Vodík lze chemickou cestou získat katalytickými reakcemi, rozkladem vody a amoniaku. Vodík dostaneme i pomocí reformování, kdy využíváme tzv. nepřímá paliva jako zemní plyn, metan a jednoduché alkoholy. Reformování je založeno na principu působení vodní páry na tyto látky. Dochází ke vzniku vodíku a oxidů uhlíku.



Obr.2 Cyklus výroby střídavého proudu z plynu obsahujícího vodík

2.1 Druhy palivových článků

Palivové články je možné rozdělit podle provozní teploty a podle druhu elektrolytu. Rozlišujeme pět základních typů článků, které již nějakým způsobem pronikly do průmyslu a jsou zapojeny do výroby elektrické energie dodávané do sítě nebo slouží jako zdroj pro pohonnou jednotku dopravních prostředků. Některé typy článků našly uplatnění v kosmonautice a jsou využívány armádou.

1) Alkalické palivové články (AFC)

Řadíme je mezi nízkoteplotní palivové články s roztokem hydroxidu jako elektrolytem. Bývají využity nejčastěji armádou nebo ve vesmírných projektech. Byly použity v programu Apollo. Obsahují jako elektrolyt roztok hydroxidu, nejčastěji KOH, který způsobuje korozivní poškození obalu článku, pracují v rozmezí teplot 80 – 100°C. Vodík musí být přiveden ve velmi čistém stavu, proto se kombinuje s elektrolýzou. I kyslík musíme přivádět co nejčistší. Je totiž nutné zbavit přiváděné plyny oxidu uhličitého, který reaguje s elektrolytem a postupně ho poškozuje.

2) Palivové články s polymerním elektrolytem (PEMFC)

Tyto články řadíme mezi nízkoteplotní. Místo elektrolytu používají polymerickou membránu. Pracují při teplotě 50 – 120°C. Polymerickou membránou projdou pouze protony vodíku. Nejčastěji se používají jako pohon dopravních prostředků, protože mají malé rozměry. Jejich velkou výhodou je rychle probíhající reakce. Elektrolyt je v pevném stavu a

nezpůsobuje korodování stěn. Mají velkou energetickou kapacitu. Též nedochází k ovlivnění elektrolytu oxidem uhličitým. Jsou však velmi drahé, neboť membrány jsou fluorované a je použita platina jako katalyzátor.

3) Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC)

Patří mezi vysokoteplotní články, jako elektrolyt obsahují kyselinou fosforečnou. Články pracují v rozmezí teplot 160 - 220°C. Kyselina fosforečná je velmi korozivní látka a navíc má malou vodivost při nízké teplotě. S tímto typem článku se počítá do elektráren, protože má větší rozměry, ale spojením dokáže generovat velký výkon v řádu desítek až stovek megawattů. Při reakci se navíc vytváří teplo, které se dá dále využívat.

4) Palivové články s roztavenými karbonáty (MCFC)

Jsou řazeny mezi vysokoteplotní a obsahují roztavené karbonáty jako elektrolyt. Pracují při teplotě kolem 650°C a jsou schopny využívat přímo zemní plyn. Elektrolyt je velmi agresivní. Článek má účinnost přibližně 60 %. Měl by sloužit jako zdroje elektrické energie pro menší oblast spotřeby. Spojením získáme asi 1 MW výkonu.

5) Palivové články s tuhými oxidy (SOFC)

Tyto vysokoteplotní články s keramickým elektrolytem tuhé povahy pracují při teplotě 1000°C. Mají nejvyšší účinnost, a to 75 %. Měly by se uplatnit jako samostatné zdroje elektřiny a tepla pro obytné objekty.

6) Přímometanolové palivové články (DMFC)

Jedná se články, kde dochází k oxidaci metanolu na anodě. Od metanolu jsou odtrženy elektrony, které se zapojí do elektrického obvodu. Je důležité si uvědomit, že metanol není vodík a dá se s ním bezpečně manipulovat. Na druhou stranu je kvůli pomalé reakci, malé účinnosti a oxidem uhličitým jako produktu ještě co vylepšovat. První využitelné palivové články se objevují jako zdroje elektrické energie v noteboocích a kapesních přehrávačích a fotoaparátech. Možná si najde cestu i k armádě.

2.2 Palivové články v ČR

Vzhledem k ceně článků a k faktu, že nepatříme mezi světové velmoci se u nás palivové články objevují hlavně jako zdroje dalšího bádání na tuzemských vysokých školách. V Praze byla 14. 4. 2005 otevřena laboratoř vodíkového palivového článku na fakultě elek-

trotechnické Českého vysokého učení technického. Zde budou vědci provádět zátěžové testy na membránovém palivovém článku (PEMFC). Článek bude dodávat elektřinu do sítě a vyprodukované teplo bude vytápět přilehlou učebnu. Je zde vidět snaha o představení článku studentům, což je dobře, protože mohou s článkem pracovat a v budoucnosti se podílet na udržování jeho provozu nebo nacházet další cesty k vylepšení této technologie. Tým pracovníků na Vysoké škole báňské – Technické univerzitě v Ostravě vytvořil vozítko HydrogenIX na vodíkový pohon podnikl s ním i závody ve Francii. Stejně jako v Praze je použit nízkoteplotní membránový palivový článek. Dále byla v Ostravě předvedena čerpací stanice na vodík, která funguje zcela automaticky. V Ostravě je též firma BorsodChem, která při výrobě anilinu odvádí vodík, který vzniká, plní ho do tankerů a rozváží po České Republice, Polsku a Slovensku.

2.3 Uplatnění palivových článků

Asi nejdůležitější krok udělaly palivové články ve vesmírném programu Apollo, kde dokázaly svou spolehlivost a otevřela se tak cesta jejich dalšímu využití. V dnešní době je většina dopravních prostředků alespoň v rámci experimentu na vodíkový pohon. Stát Island zvažuje celkový přechod na vodík. Už má velmi dobré zkušenosti s provozem autobusů v Reykjavíku. Island má bohaté zásoby tohoto plynu a hodlá jím pohánět i své rybářské lodě, plánuje též prodej vodíku. Ve všech důležitých světových městech se nachází dopravní prostředích s vodíkovým pohonem. Jedná se většinou o autobusy městské dopravy. Hitem posledních let mezi automobilkami je mít alespoň jeden model na vodíkový pohon.

Autobus na smíšený, tzv. hybridní, pohon pro městskou hromadnou dopravu představila na začátku června na londýnské výstavě Mobility and City Transport (Mobilita a městská doprava) švédská společnost Scania. Představený prototyp je zatím nejlepší odpovědí na požadavky moderní městské hromadné dopravy s minimálním dopadem na životní prostředí.

Pohonná jednotka autobusu je založena na kombinaci dvou technologií - elektrického pohonu a palivových článků. Autobus má elektrický motor s vyrovnávací baterií. Elektrická energie je vyráběna v palivových člancích. Palivem je vodík, který je ve stlačeném stavu uložen v nádržích na střeše autobusu. Autobus tak ve finále neprodukuje žádné emise, ale pouze čistou vodu. Palivové články mají účinnost 52 - 57 %, což je mnohem

vyšší než u běžného naftového motoru vyrábějící elektřinu pomocí generátoru. Spotřeba energie byla snížena o 60 % v porovnání s obdobným typem autobusu s dieslovým motorem. Výrobce se zaměřil také na snížení hlučnosti autobusu, kterou se podařilo redukovat až na hranici 70 decibelů, což je méně než obvyklá hlučnost malého osobního auta. Hluk z dopravy je přitom jedním z nejvýraznějších negativních faktorů pro lidské životní prostředí ve velkých městech. Podle samotného výrobce je ovšem nová technologie vhodná spíše pro středně velká města. Ovšem v případě integrovaného dopravního systému spolu s existující železniční sítí a sítí podzemní dopravy mohou být tyto nové autobusy atraktivním řešením i pro větší města především díky své pružnosti[10].

Automobilka BMW pracuje na vodíkovém pohonu 22 let a nyní představila vodíkový automobil BMW 750hL, reprezentující pátou generaci vývoje vodíkových vozidel. Upravený dvoupalivový dvanáctiválcový motor o zdvihovém objemu 5,4 l v prodlouženém sedanu BMW 750iL dosahuje shodného výkonu asi 150 kW (204 k) při provozu jak na vodík, tak na běžný benzin. U BMW totiž pracují v rámci programu Clean Energy (čistá energie) na tom, aby vodíková pohonná jednotka dosáhla stejného stupně využitelnosti jako klasický spalovací motor na benzin nebo naftu. Prototyp BMW 750hL ujede až čtyři stovky kilometrů na jednu nádrž vodíku, superpodchlazeného na teplotu -253°C . Pokud se vodíková nádrž vyprázdní, řidič jednoduše přepne na benzinovou a pokračuje dál v jízdě. BMW 750hL vyhovuje všem bezpečnostním požadavkům a mezinárodním předpisům. Vodíková nádrž prošla veškerými druhy nárazových testů ve vozidle a prokázala přinejmenším stejnou bezpečnost jako palivová nádrž na benzin. Řada bezpečnostních systémů zaručuje, že tlak v nádrži nikdy nepřevýší hodnotu 4 barů. I při těžké havárii je jakékoli nebezpečí vyvolané vodíkovou nádrží vyloučeno. Vodíkový dvanáctiválec BMW 750hL je už pátou generací vodíkového pohonu, v němž se vodík spalováním mění na vodní páru. Zkapalněný vodík se v programu Powered by BMW with Sun and Water (pohon BMW ve spolupráci se sluncem a vodou) vyrábí elektrolýzou z vody. Samozřejmě za přispění sluneční energie nebo hydroenergie, čímž vzniká ekologicky nezávadný vratný cyklus, kdy se voda převádí z páry znovu na vodu. Přírodní zásoby se tím nezmenšují a kvalita životního prostředí se nemění. Další ukázkou možností moderních technologií je absence akumulátorové baterie. Ve voze ji nahrazuje sada vodíkových palivových článků, které zásobují elektrický systém, aniž by běžel motor. Tato výhoda se využije zejména v horkých klimatických podmínkách, kdy při zastavení vozu pracuje klimatizace právě jen na energii z palivových článků a ne-

vznikají žádné výfukové emise. Automobilka BMW na jaře vyrobila pro ověření tohoto projektu omezenou sérii automobilů BMW řady 7 na vodíkový pohon, aby prokázala, že je připravena na jejich sériovou výrobu. Flotila BMW 750hL bude sloužit mezi Mnichovem a Hannoverem po dobu světové výstavy EXPO 2000. V Hannoveru na letišti v Mnichově byla postavena první veřejná automatizovaná plnicí stanice. Pokud politici a petrolejářské koncerny tento ekologický program podpoří výstavbou čerpacích stanic, pak už nebudou vodíková vozidla vizí budoucnosti, ale stanou se realitou všedního dne[11].

Zajímavostí je, že japonská železniční společnost East Japan Railways Company chystá od července testy hybridního vlaku. Ten by měl být poháněn elektromotorem, jemuž ještě dvě třetiny energie dodá dieselový motor, ale celou jednu třetinu mu dodají vodíkové palivové články.

Dalším využitím palivových článků je napájení kapesní elektroniky. Jedná se hlavně o metanolové články. Články poskytují dostatek elektrické energie k provozu a je zde i velmi snadné doplňování. Firmy vyrábějící elektroniku se předbíhají v představování nových typů baterií do přístrojů.

Je také nutno pamatovat na armádní využití palivových článků, ať už jako kapesních zdrojů energie nebo pohonných jednotek do ponorek, tanků a jiných prostředků.

3 ZÁVĚR

Naučit se kvalitně vyrábět elektřinu z vodíku se asi stane další metou lidstva. Vodík by v budoucnosti zastal jak funkci zaměřenou na výrobu elektrické energie při jaderné syntéze, tak i pohon všech vozidel. Současně s vodíkem je možno využívat i jiné prvky, jako je biomasa, solární systémy, větrné a vodní elektrárny. Je načase zavádět technologie, které jsou nejvíce šetrné k životnímu prostředí a zajistit si tak budoucnost. S vodíkem můžeme dosáhnout i do vzdáleného vesmíru. Je zde však otázka, jestli budeme schopni využít všeho, co nám vodík nabízí. Pokud nevyvineme technologie potřebné k tomu, abychom dostali vodík do všech domácností a nezajistíme co nejlevnější a nejekologičtější výrobu a transport můžeme brzo doplatit na nedostatek fosilních paliv. Vodík skýtá obrovský potenciál a spolu s dalšími “čistými“ technologiemi by mohl posunout lidstvo dále ve vývoji.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kotek Luboš, Skupenství a modifikace vodíku. [online]. 2006. [cit. 2006-4-10]. Dostupný z WWW: <http://vodik.czweb.org/view.php?cisloclanku=2006022401>
- [2] <http://www.vysokeskoly.cz/maturitniotazky/otazky/chemie/Vodik.htm> . [online]. [cit. 2006-4-10].
- [3] <http://www.szes.lit.cz/pk/Vodik.htm>. [cit. 2006-4-12]
- [4] <http://www.szes.lit.cz/pk/Vodik.htm>. [cit. 2006-4-12]
- [5] Výroba vodíku pomocí bakterií. [online].[2006]. [cit. 2006-4-13]. Dostupný z WWW: <http://vodik.czweb.org/view.php?cisloclanku=2006031001>
- [6] Blažek Petr, Tlustá a přetěžká nádrž, ale.....z výfuku kape čistá voda, končí každá óda na automobil poháněný vodíkem. Bude vodíková ekonomika vrcholem ekologie? Ano, ale musíme si počkat. [online]. [2005]. [cit. 2006-4-14]. Dostupný z WWW: http://ihned.cz/3-17484770-48+Gw-000000_d-11
- [7] Kotek Luboš, Přeprava vodíku a některé její aspekty. [online]. [2006]. [cit. 2006-4-15]. Dostupný z WWW: <http://vodik.czweb.org/view.php?cisloclanku=2006020203>
- [8] Kotek Luboš, Skladování vodíku - přehled metod.[online]. [2006].[cit. 2006-4-15]. Dostupný z WWW: <http://vodik.czweb.org/view.php?cisloclanku=2006030801>
- [9] Vodík a palivové články. [online]. [2006]. [cit. 2006-4-14] Dostupný z WWW: <http://vodik.czweb.org/view.php?cisloclanku=2006021501>
- [10] VAITHEESWARAN, V. Kudy k vodíkové ekonomice? *Ekonom: týdeník hospodářských novin*, 2001, ročník 44, č. 51-52, s.18-19
- [11] BMW750 HL: Budeme jezdit na vodík. [online]. [2000]. [cit. 2006-4-16]. Dostupné z WWW: <http://www.periskop.cz/clanek.php?id=1957>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Základní schéma palivového článku.....	19
Obr.2 Cyklus výroby střídavého proudu z plynu obsahujícího vodík.....	21

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Některé atomové vlastnosti vodíku[3].....9

Tab. 2 Vybrané fyzikální vlastnosti vodíku[3].....9