

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE
FAKULTA STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ PRÁCE
VÝROBA A SKLADOVÁNÍ VODÍKU**

AUTOR: Bc. Dalibor Jeřábek

VEDOUcí PRÁCE: doc. Ing. Viktor Kreibich CSc.

STUDIJNÍ PROGRAM: B 2343 Výroba a ekonomika ve strojírenství

STUDIJNÍ OBOR: 3911T035 Výrobní a materiálové inženýrství

2023

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: Jeřábek Jméno: Dalibor Osobní číslo: 485363
Fakulta/ústav: Fakulta strojní
Zadávající katedra/ústav: Ústav strojírenské technologie
Studijní program: Výrobní inženýrství
Specializace: Bez specializace

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Výroba a skladování vodíku

Název diplomové práce anglicky:

Production and storage of hydrogen

Pokyny pro vypracování:

1. Rozbor sledované problematiky
2. Výroba a akumulace vodíku
3. Vyhodnocení a diskuze poznatků

Seznam doporučené literatury:

Bernard Chukwudi Tashie-Lewis, Somtochukwu Godfrey Nnabuife, Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy - A Technology Review, Chemical Engineering Journal Advances, Volume 8, 2021, ISSN 2666-8211, <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100172>.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc. ústav strojírenské technologie FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Ing. Jiří Kuchař, Ph.D. ústav strojírenské technologie FS

Datum zadání diplomové práce: 26.04.2023

Termín odevzdání diplomové práce: 11.08.2023

Platnost zadání diplomové práce: 31.12.2023

doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.
podpis vedoucí(ho) práce

doc. Ing. Ladislav Kolařík, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc., a to pouze pomocí podkladů uvedených v seznamu použité literatury v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací, vydaným ČVUT v Praze 1. 7. 2009.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne: Podpis autora.....

Poděkování

Rád bych poděkoval především svým rodičům za ohromnou příležitost studovat, kterou mi společnými silami poskytli. Bez jejich podpory a motivace bych tuto práci nemohl nikdy odevzdat.

Dále bych rád poděkoval panu Ing. Jiřímu Kuchařovi PhD. IWE. za jeho velice lidský a obětavý přístup, nejen v průběhu konzultování diplomové práce, ale také za celé studium, který mi dodával energii i nadále studovat.

Vděk patří také panu doc. Ing. Viktorovi Kreibichovi, CSc., za jeho odvahu a ochotu vést mnou navrhnuté téma diplomové práce. Jeho osobnost mi byla a je v mnohém inspirací.

V neposlední řadě bych rád poděkoval společnosti Mubea a.s. za financování této práce, díky čemuž se mohla stát skutečností a kolegům za asistenci při její realizaci.

Anotace

Název diplomové práce:	Výroba a skladování vodíku
Autor práce:	Bc. Dalibor Jeřábek
Vedoucí práce:	doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.
Konzultant:	Ing. Jiří Kuchař Ph.D., IWE
Akademický rok:	2022-2023
Vysoká škola:	ČVUT v Praze, Fakulta strojní
Ústav:	12133 – Ústav strojírenské technologie
Vedoucí ústavu:	Ing. Ladislav Kolařík, Ph.D., IWE
Rozsah práce:	Počet stran: 129 Počet obrázků: 66 Počet tabulek: 8
Klíčová slova:	výroba vodíku, skladování vodíku, sezónní skladování vodíku povrchové úpravy, alkalická elektrolýza, bezmembránový elektrolyzér, dekarbonizace, obnovitelné zdroje, vodíková ekonomika

Annotation

Title of the final thesis:	Production and Storage of Hydrogen
Author:	Bc. Dalibor Jeřábek
Supervisor:	doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc
Consultant:	Ing. Jiří Kuchař Ph.D., IWE
Academic year:	2022-2023
University:	CTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering
Department:	12133 – Department of Manufacturing Technology
Head of department:	Ing. Ladislav Kolařík, Ph.D., IWE
Extent:	Number of pages: 129 Number of pictures: 66 Number of tables: 8
Klíčová slova:	hydrogen production, hydrogen storage, seasonal hydrogen storage, surfacing, alkaline electrolysis, membraneless electrolyser, decarbonization, hydrogen economy

Abstrakt

Diplomová práce rozebírá a porovnává jednotlivé metody výroby a skladování vodíku, se zaměřením na sezónní skladování vodíku, pro potřebu uchování elektrické energie z obnovitelných zdrojů. Cílem praktické části je navrhnout a realizovat alkalický bezmembránový elektrolyzér.

Abstract

The thesis analyses and compares the different methods of hydrogen production and storage with a focus on seasonal hydrogen storage for the need of electricity storage from renewable energy sources. The objective of the practical part is to design and build an alkaline membraneless electrolyser.

Obsah

1 Úvod	15
I Teoretická část	18
2 Vodík jako nositel energie	19
2.2 Vodíková ekonomika	20
3 Výroba vodíku	22
3.1 Produkce vodíku z fosilních paliv	24
3.1.1 Parní reformování zemního plynu (SMR)	24
3.1.2 Parciální oxidace methanu (POM) a autotermální reformování (ATR).....	26
3.1.3 Zplyňování uhlí (CG).....	27
3.2 Produkce vodíku z biomasy	29
3.2.1 Nadkritické vodní zplyňování biomasy (SCWG).....	29
3.2.2 Biologická přeměna	30
3.3 Produkce vodíku na bázi elektrolýzy vodných roztoků	32
3.3.1 Laminární průtokové mikrofluidní články (LLFTMC).....	34
3.3.2 Divergentní tok skrz porézní elektrody (DEFT)	36
3.4 Vodíkové články.....	38
3.4.1 Typy palivových článků.....	40
3.4.2 Alkalický palivový článek (AFC).....	40
3.4.3 Palivový článek s polymerní protonovou membránou (PEMFC).....	41
3.4.4 Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC)	44
3.4.5 Přímý metanolový palivový článek (DMFC).....	45
3.4.6 Palivový článek s pevným oxidickým elektrolytem (SOFC)	45
3.4.7 Palivový článek s taveninou alkalických uhličitánů (MCFC).....	45
3.5 Shrnutí a současný stav výroby vodíku	46
4 Skladování a přeprava vodíku	48
4.1 Skladování stlačeného vodíku	51
4.1.1 Typy nádob pro tlakové skladování	51
4.1.2 Skladování stlačeného vodíku v podzemních rezervoárech.....	53
4.2 Skladování zkapalněného vodíku	56
4.3 Kryokompresní skladování	58
4.4 Metalickoorganické matrice (MOF)	59
4.5 Uhlíkové nanostruktury	60
4.6 Kovové hydridy.....	62
4.7 Kapalné organické nosiče vodíku (LOHC)	65
4.8 Vodík v chemické vazbě.....	66

4.9 Shrnutí a současný trend.....	69
5 Volba materiálů a povrchové úpravy elektrod	71
5.1 Používané materiály elektrod	71
5.3 Fyzikálně a chemicky vyloučené povlaky PVD a CVD	72
5.3.1 PVD (Physical Vapor Deposition)	74
5.3.2 CVD (Chemical Vapor Deposition)	76
5.4 Galvanické pokovení.....	77
II Experimentální část.....	78
6 Návrh bezmembránového elektrolyzéro.....	79
6.1 Příprava nádob.....	80
6.1.1 Ocelové nádoby	80
6.1.2 Konstrukce	80
6.2 Volba a dělení materiálu.....	82
6.3 Svařování	83
6.4 Práškové lakování	84
6.5 Separční nádoby.....	86
7 Výroba elektrod.....	87
7.1 Dělení materiálu	87
7.2 Galvanické pokovení.....	88
8 Příprava ostatních komponent	89
8.1 Ocelové nátrubky	89
8.2 Hlavice pro uchycení elektrod	90
8.3 Y spojka potrubí.....	91
8.4 Hrotová redukce potrubí-čerpadlo a hadice 12mm	91
8.5 Nátrubek hadic do plastových nádob.....	92
9 Příprava elektro komponent.....	93
9.1 Zapojení topné spirály a termostatu.....	93
9.2 Zapojení chemického čerpadla na zdroj a variátor otáček	93
10 Praktická zohlednění alkalického elektrolyzéro	95
10.1 Konfigurace článku	95
10.1.1 Provozní podmínky	96
11 Sestava elektrolyzéro	98
11.1 Kompletace nádoby na elektrodové jednotky.....	98
11.1.1 Zapojení elektrod do laboratorního zdroje.....	99
11.2 Finální podoba bezmembránového elektrolyzéro	100
12 Výsledky experimentální části	101

13 Diskuse výsledků práce	102
14 Závěr	104
15 Seznam zdrojů	105
16 Seznam obrázků	126
17 Seznam tabulek	129

Seznam zkratk a symbolů

Označení	Název
H ₂	molekulární vodík
H ₂ O	voda
CH ₄	methan
CaCO ₃	uhličitan vápenatý
CaO	oxid vápenatý
MgH ₂	hydrid hořečnatý
CH ₂ O	formaldehyd
H ₃ PO ₄	kyselina fosforečná
OH ⁻	hydroxylový iont
CO ₃ ²⁻	uhličitanové ionty
e ⁻	elektron
CO ₂	oxid uhličitý
CO	oxid uhelnatý
CaCO ₃	uhličitan vápenatý
CaCo	uhličitan vápenatý
NaCl	chlorid sodný
KHO	hydroxid draselný
NaOH	hydroxid sodíku
SiO ₂	oxid křemičitý
TiO ₂	oxid titaničitý
RuO ₂	oxid rutheničitý
IrO ₂	oxid iridičitý
LiCl	chlorid lithný
GtCO ₂	giga tuna oxidu uhličitého
EJ	exajoule
g	gram
l	litr
kg	kilogram
m	metr

kPa	kilopascal
A	ampér
V _{DC}	Volt Direct Current
cm	centimetr
N	newton
V	napětí
mV	milivolt
R	elektrický odpor
U	elektrické napětí
I	elektrický proud
κ	specifická konduktivita
mA/cm ²	miliampér na centimetr čtvereční
mL/h	mililitr za hodinu
m	hmotnost
M	molární hmotnost
F	Faradayova konstanta
R	proudový výtěžek
mol	látkové množství
A	plocha
pH	vodíkový exponent
hm. %	hmotnostní procento
wt %	procentuální gravimetrická energetická hustota
T	teplota
C	Celsius
μm	mikrometr
%	procento
°	stupeň
Zn	zinek
Ni	nikl
P	fosfor
Co	kobalt

Mg	hořčík
Fe	železo
Sn	cín
Cu	měď
Au	zlato
Pt	platina
Ru	ruthenium
Rh	rhodium
Pd	palladium
Ir	iridium
H	vodík
O	kyslík
Al	hliník
B	bór
C	uhlík
PTFE	polytetrafluorethylen
kWh	kilowatthodina
MJ	megajoule
MJ/l	megajoule na litr
MW	megawatt
Mt	megatuna
kJ	kilojoule
K	Kelvin
h	hodina
m ³	metr krychlový
Nm ³	normovaný metr krychlový
HHV	Higher heating value
LHV	Lower heating value
wt%	procentuální gravimetrická kapacita systému
C	uhlík
C6H12O6	glukóza

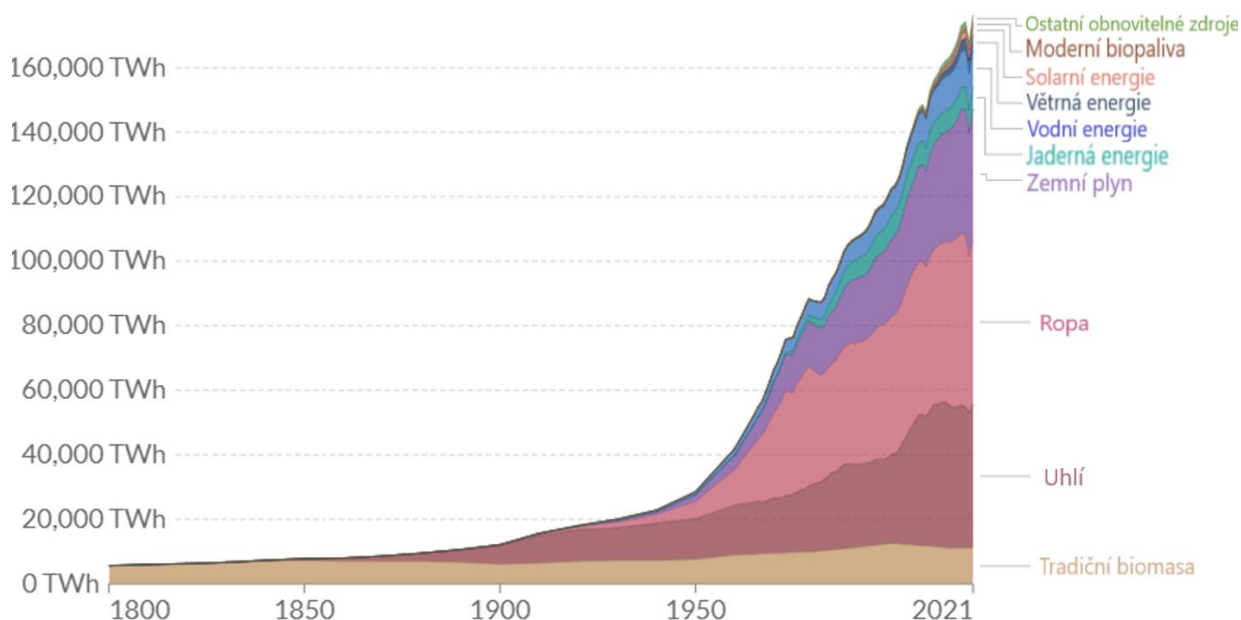
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	butyrát
$2\text{CH}_3\text{COOH}$	acetát
SMR	Steam Methane Reforming
CG	Coal Gasification
WGS	Water Gas Shift
CCS	Carbon Capture and Storage
SS	Storage Systém
DOE	Department Of Energy
POX	Parcial Oxidation
ATR	Auto Thermal Reforming
AEL	Alkaline Electrolysis
PEM	Polymer Exchange Membrane
SOEL	Solid Oxide Electrolysis
EEM	Anion Exchange Membrane
LLFTMC	Laminar Liquid Flow Through Microfluidic Cells
DEFT	Direct Electrode Flow Through
AFC	Alkaline Fuel Cell
PEM	Polymer Electrolyte Membrane/Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
SOFC	Solid oxide fuel cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
DMFC	Direct methanol fuel cell
CCH ₂	Cryo Compressed Hydrogen
MOF	Metal Organic Framework

1 Úvod

Teoretická část této práce, je vzhledem k aktuální problematice akumulace elektrické energie obnovitelných zdrojů do chemické energie vodíku, vedena snahou autora po zpracování potřebné „kritické rešerše“, nezbytné pro výchozí vědomosti potřebné pro orientaci v dané problematice. Cílem praktické části, je s nabytými vědomosti konstruovat a sestrojít alkalický bezmembránový elektrolyzátor, a tak demonstrovat jeho potenciální využití, v záležitosti výroby a skladování elektrické energie do vodíku. Problematika současné energetické krize, která je hlavní motivací této práce, je hned úvodem vysvětlena.

Energie je neodmyslitelnou komponentou našeho každodenního života. Je potřeba k vykonávání prakticky veškerých lidských aktivit. Přes její důležitost energii vnímáme jako něco jistého, neměnného, přestože je problematika energetické krize v současnosti umocněna hned několika faktory. [1], [2], [3].

Rostoucí populace je jeden z hlavních faktorů společně s nekončící lidskou potřebou zvyšovat svůj životní standard. Tyto na jednu stranu pochopitelné potřeby vedly ke kontinuálnímu nárůstu spotřeby energie, který má od padesátých let, jak je patrné na obrázku 1, prakticky exponenciální charakter.



Obrázek 1 Globální spotřeba energie od roku 1800 do roku 2021 rozdělena dle jednotlivých zdrojů [4].

Nicméně dle předpokladů by tento strmý růst měl dosáhnout vrcholu kolem roku 2035 s následnou dlouhou ekonomickou depresí po roce 2040 [3], [5], [6], [7], [8], [9].

Dalším faktorem je vysoká závislost velkých světových ekonomik na fosilních palivech. Nadměrná závislost se stala globálním problémem z důvodu jejich relativně rychlého úbytku. Dále například Evropská závislost na importu fosilních paliv představuje kritickou geopolitickou hrozbu pro její budoucí energetickou a tím pádem i celkovou bezpečnost [5], [9], [10], [11], [12], [13], [14]. Dle spekulací jsou současné zásoby ropy 40 let, zemního plynu 60 let a uhlí 156 let [15]. Cena fosilních paliv, konkrétně ropy a zemního plynu, je navíc manipulovaná OPEC (Organization Of Petroleum Exporting Countries),

která například v letech 2005-2007 svět překvapila růstem ceny pohonných hmot [16]. Vzhledem k rychlosti spotřeby zmíněných paliv a jejich konečnosti lze předpokládat postupný růst ceny a v případě nerozumného přístupu i jejich celkové vytěžení [5], [10].

Z těchto důvodů představuje pokračující závislost na fosilních palivech v kombinaci s rostoucím spotřebou energie reálné riziko celosvětové ekonomice i bezpečnosti. V neposlední řadě fosilní paliva představují environmentální hrozbu, z důvodu vypouštění skleníkových plynů a pevných částic, které ve stejném pořadí škodí globálně i lokálně. V případě, že tento problém nebude efektivně řešen, může spustit kaskádovitý efekt, který se současnými technologickými schopnostmi lidstva není možné bezbolestně vyřešit [1], [3], [5], [10], [9], [12], [14], [15], [16].

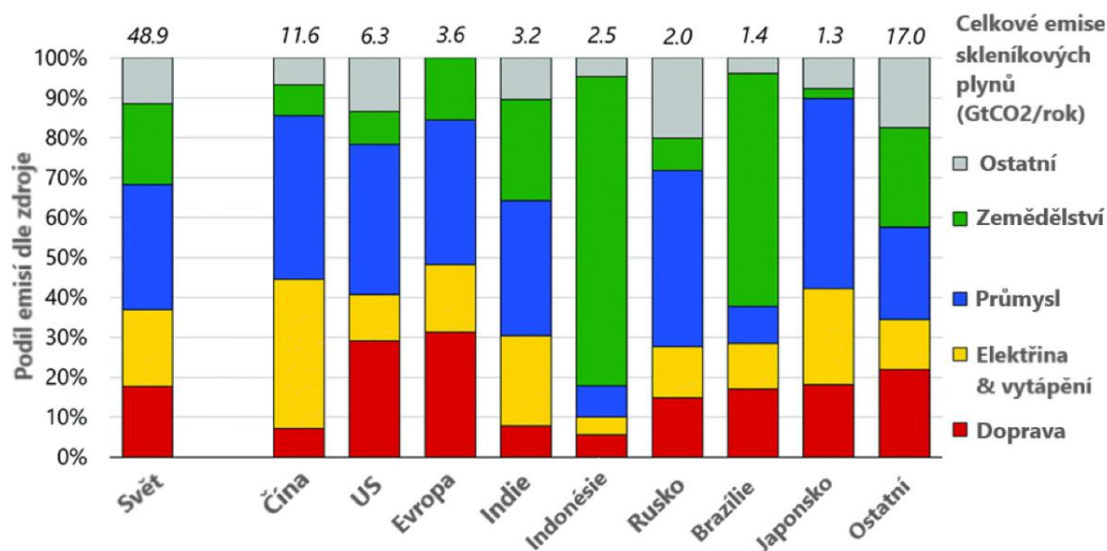
Dle IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), je téměř jisté, že současné nevídaně rychlé navyšování globální teploty je přímým důsledkem lidské aktivity [19]. Výsledné změny klimatu jsou příčinou signifikantních environmentálních změn, které jsou spojeny s rapidním úbytkem zvířecích druhů [20], [21], poklesem zemědělských výnosů [22], [23], [24], výskytem stále častějšího extrémního počasí [25], lidskou migrací [26],[27],[28] a ozbrojenými konflikty [29],[30],[31].

Z těchto důvodů je v současnosti obecně uznávaný názor přehodnotit současnou závislost na fosilních palivech [2], [10], [12], [16], [32], [33]. Mnoho vědců a inženýrů došlo k závěrům, že přechod na čisté, obnovitelné a levné zdroje energie, které přímo, nebo nepřímo netrpí na proměnlivost a sezónnost, může vést k řešení současných globálních energetických a environmentálních problémů [5], [10], [9], [34], [16], [35].

Vize, potřebné pro budoucí funkční systémy, produkující udržitelnou energii jsou následující:

- jistota a spolehlivost dodávek energie,
- využívání lokálně produkovaných a udržitelných zdrojů energie,
- snížení celosvětových emisí skleníkových plynů,
- výrazné zlepšení kvality ovzduší ve městech,
- vytvoření nové průmyslové a technologické energetické základny, nezbytné pro prosperitu budoucího hospodářství [1], [13].

V současnosti jsou fosilní paliva jako ropa, zemní plyn a uhlí zdrojem více než 80 % veškeré energie spotřebované na celém světě [21], [22], [23], [24], [25]. Podíl jednotlivých sektorů na spotřebě energie a tím pádem i produkci skleníkových plynů je patrný na obrázku 2.



Obrázek 2 Podíl jednotlivých států dle jednotlivých sektorů na produkci emisí skleníkových plynů [36]

Obnovitelné zdroje energie budou hrát klíčovou roli při přechodu k čistému a dlouhodobě udržitelnému energetickému systému [37], [38]. Hlavní výzvou, při přechodu k energetickému systému plně závislém na obnovitelných zdrojích, je jejich nevyzpytatelná povaha [39], [40], [41], [42]. Tento fakt vyžaduje technické přizpůsobení, zejména z hlediska vyrovnání proměnlivé nabídky a poptávky po energii [42], [43], [44]. Rostoucí podíl produkce energie z obnovitelných zdrojů představuje zátěž současného energetického systému a vyvolává potřebu rozsáhlých systémů pro skladování energie, které by se vypořádaly s proměnlivým a přerušovaným charakterem produkce elektrické energie z obnovitelných zdrojů [43], [45], [46]. Cílem systému pro ukládání přebytečné energie bude oddělit nabídku a poptávku vyrobené energie v různých časových intervalech (hodinových, denních a sezónních) [42], [47], [48].

Myšlenka produkce vodíku z přebytečné energie obnovitelných zdrojů a jeho uskladňování pro pozdější potřebu je potenciálně elegantním řešením [38], [49]. Vodík je skladovatelný, přepravitelný a univerzálně využitelný jak pro energetický sektor, tak pro chemický průmysl, těžký průmysl a zemědělství [49], [50]. Proto koncepce systémů skladování energie na bázi vodíku získává slibnou pozici jako nákladově efektivní řešení pro skladování, přepravu a export energie z obnovitelných zdrojů ve velkém měřítku [10], [51], [52].

Z dostupné literatury vyplývá, že tyto systémy vedou cestou ke stoprocentně obnovitelnému energetickému hospodářství, které je známo pod pojmem „vodíková ekonomika“ [49], [51], [53]. Z toho důvodu roste množství literatury, která uznává význam výroby, skladování a využití vodíku jako nositele energie pro umožnění přechodu na ekologicky šetrnější výrobu a využití energie [49], [53], [54]. Většina literatury však ukázala, že plně vodíkové hospodářství je stále velmi diskutabilní a zatím technologicky a ekonomicky nerealizovatelné [53], [37], [38]. Nicméně v poslední době, díky rozsáhlým investicím států i nadnárodních společností, nabírá opět na potenciálu [54], [55], [56], [57].

I Teoretická část

2 Vodík jako nositel energie

Vodík je považován za potenciální ekonomicky výhodné a čisté palivo. Tento názor pramení z následujících skutečností:

- vodík je nejhojněji zastoupeným prvkem ve vesmíru (v podobě sloučenin představuje více než 90 % všech atomů),
- vodík je nejlehčím prvkem (molekulová hmotnost = 2,016) s nejvyšším známým energetickým obsahem (výhřevností) jakéhokoli paliva,
- je udržitelným,
- netoxickým,
- a na rozdíl od ropy, zemního plynu nebo uhlí, je jako nositel energie ekologicky přívětivý a nezávadný. Jediný vedlejším produktem vznikajícím při přeměně vodíku a atmosférického kyslíku na elektrickou energii je voda a teplo.

Vodík lze vyrábět jak z obnovitelných zdrojů, jakými jsou například vodní, větrné, přílivové, solární, biomasové, geotermální a další zdroje energie. Lze taktéž vyrábět z neobnovitelných zdrojů energie, jako jsou uhlí, zemní plyn a jaderná energie. Následné formy skladování a způsoby využívání vodíku jsou širokosáhlé. Nejznámější využití vodíku je v dopravě, kde je využíván jako palivo pro vodíkové články, generující elektrickou energii. Vodík ale nemusí být přeměněn pouze v palivovém článku. Jeho energetický obsah může být uvolněn taktéž ve spalovacích motorech nebo turbínách, nicméně s nižší energetikou účinností [3], [8], [9], [14], [33], [58], [59], [60], [61]. Vodík má zajímavý potenciál pro skladování energie, neboť z výpočtů bylo prokázáno, že energie obsažená v 1 kg vodíku je přibližně 120 MJ (=33,33 kWh), což je více než dvojnásobek většiny konvenčních paliv [59], [62]. V tabulce 1 je patrné srovnání energetického obsahu vodíku a alternativních paliv.

Tabulka 1 Srovnání výhřevnosti vybraných paliv [63]

Typ paliva	Obsah energie (MJ/kg)	Spodní výhřevnost (MJ/kg)	Horní výhřevnost (MJ/kg)
Vodík (H ₂)	141.8	120.2	141.8
Methan (CH ₄)	55.5	50.0	55.5
Benzin (C ₈ H ₁₈)	47.2	42.4	47.2
Diesel (C ₁₄ H ₃₀)	48.3	43.0	48.3
Propan (C ₃ H ₈)	46.4	46.4	50.3
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	29.7	26.7	29.7
Antracitové uhlí	32.6	28.9	33.6
Lignitové uhlí	13.4-22.6	10.6-20.3	13.4-24.8
Surová ropa (v závislosti na typu)	42.7-50.2	39.5-47.0	42.7-50.9
Zkapalněný zemní plyn (v závislosti na typu)	45.8-50.3	45.8-50.3	49.1-54.0

Pozn. Energetický obsah paliva se může lišit v závislosti na konkrétním typu nebo zdroji paliva. Hodnoty uvedené v tabulce jsou průměry nebo rozsahy a skutečný energetický obsah konkrétního paliva se může mírně lišit.

Vodík má ze všech paliv, největší výhřevnost na jednotku hmotnosti a má tak vysoký potenciál být nositelem energie [63]. Nicméně má mnohem nižší objemovou hustotu energie než zmíněná konvenční paliva, a proto je velice obtížné vodík skladovat.

Proto srovnání z hlediska obsahu tepla na jednotku objemu není zásadním parametrem pro vyhodnocení využitelnosti daného paliva [64]. V důsledku toho je také věnována pozornost technologiím zabývajících se efektivnímu skladování vodíku. [65]

V souladu s vizí udržitelné energetiky budoucnosti, lze vyvodit i další benefity spojené s přechodem na vodíkovou ekonomiku [66] a to:

- energetická bezpečnost pramenů z minimalizace závislosti na fosilních palivech, importovaných od entit, které jsou z různých důvodů nespolehlivé,
- udržitelnost díky maximalizaci současného potenciálu obnovitelných zdrojů,
- snížení znečištění a zlepšení kvality ovzduší ve městech a jejich perifériích produkcí téměř nulových lokálních emisí uhlíku, skleníkových plynů a dalších látek škodlivých jak pro člověka, tak okolní infrastrukturu

Z těchto důvodů je vodík předkládán jako klíčové řešení současné i budoucí energetické výzvy, která je nerozlučně spojená s oteplováním planety, které přímo i nepřímo ohrožuje energetickou bezpečnost, bezpečnost životního prostředí i geopolitickou stabilitu na celém světě [16], [60], [67], [68].

2.2 Vodíková ekonomika

Lze předpokládat, že výrazné snížení emisí skleníkových plynů znamená snížení spotřeby fosilních paliv. To však není jednoduchý úkol, protože produkty získané rafinací fosilních paliv nejsou pouze nositeli energie, jsou také primárním zdrojem energie.

Vodík není primárním zdrojem energie, neboť není těžen. Ložiska čistého vodíku existují, ale jsou velmi vzácná. Vodík je vyráběn z primárních zdrojů energie, proto je pouze nositelem energie. Přestože je čistý vodík v přírodě vzácný, je možné ho vyrobit za pomoci jakéhokoli primárního zdroje energie. Posléze je možné vodík použít jako palivo, buď k přímému spalování ve spalovacím motoru, turbíně, nebo v palivovém článku, přičemž voda je jediným vedlejším produktem [26], [27], [28], [29]. Procesy produkce vodíku by měly být v ideálním případě ekologicky čistým procesem, aby měl skutečně pozitivní dopad na dekarbonizaci.

Nicméně pokud by svět z nenadání zcela přešel na vodíkovou ekonomiku, která by eliminovala prakticky veškerou spotřebu fosilních paliv, brzy by nastal globální nedostatek energie [69], [70], [71], [72], [73]. Tento fakt představuje významný problém při hledání vhodných alternativních zdrojů energie. [74], [75], [76], [77], [78].

Obnovitelné energie je teoreticky více než dostatek. Odhad minimálního ročního potenciálu solární energie je 1575 EJ [79], což by přesáhlo roční globální spotřebu energie přibližně o 566 EJ [79]. S těmito energetickými alternativami však souvisejí i další otázky, jako jsou vysoké systémové náklady. Například snížení cen komponentů potřebných pro přechod na ekonomiku stojící na obnovitelných zdrojích, jako jsou solární panely a větrné turbíny, již nemá významný dopad na cenu energie, protože jejich výrobní náklady jsou ve srovnání s náklady na instalaci a dalšími systémovými náklady malé. Typicky také existuje nesoulad mezi výrobní kapacitou a poptávkou, což vede k nadvýrobě nebo nedostatku. Skladování energie ve formě vodíku může koordinovat výrobu a spotřebu [80], [81], [82]. Každá technika skladování vodíku má své vlastní

charakteristiky, jako je hustota energie, rychlost kinetiky a účinnost. Proto je obtížné určit jediné řešení pro všechny potřeby skladování.

Vodíková ekonomika je hypotetický systém, ve kterém je vodík hlavním nositelem energie. John Bockris byl první, kdo použil termín „vodíková ekonomika“ během své prezentace v roce 1970 v technickém centru General Motors (GM) [83]. Myšlenkou vodíkové ekonomiky je výroba vodíku primárně ze snadno dostupných energetických zdrojů s cílem nahradit v současnosti využívaná fosilní paliva používaná v dopravě, průmyslu, obytných a obchodních odvětvích. Vodíková ekonomika byla navržena jako velmi sofistikovaná a trvalá odpověď na vzájemně propojené problémy, kterým dnes svět čelí, včetně:

- globálních environmentálních otázek,
- vyčerpávání přírodních zdrojů,
- nedostatku potravin a podvýživy v zemích třetího světa a
- rostoucího růstu světové populace.

Problémy spojené s ekonomickým systémem postaveným na využívání fosilních paliv jsou skutečně vážné a zdrcující. Úspěšný rozvoj a přechod na vodíkovou ekonomiku znamená ohromné výhody pro životní prostředí, energetickou bezpečnost, hospodářství a také konečné spotřebitele [8], [10], [12], [35], [61]. Navzdory nepopiratelným výhodám se rychlá přeměna z energetického systému využívajícího fosilní paliva na vodíkový energetický systém potýká s významnými technologickými a socioekonomickými překážkami. Mimořádně nízká měrná hustota vodíku činí z jeho skladování kritický článek pro úspěšný a racionální přechod [7], [8]. Drtivá většina spotřeby čistého vodíku spadá na rafinerie a chemický průmysl. V současnosti jsou výrobní, skladovací a dodací náklady vodíku příliš vysoké, a tak nepříjemné pro většinu energetických i dopravních aplikací, [8], [40]. Nicméně potenciální přínosy vodíkového hospodářství jsou tak lákavé, že vlády států po celém světě investují ohromné množství finančních prostředků a úsilí do řešení technologických překážek stojících v cestě vodíkové ekonomice [83] [84].

3 Výroba vodíku

Vodík je považován za čistý a netoxický nosič energie, neboť voda je prakticky vzato jediným produktem při procesu přeměny vodíku na energii [85], [86], [87]. Vodík lze získat pomocí různých výrobních metod a technologií. Avšak 95% současné produkce vodíku pramení ze zdrojů, které jsou vše, jen ne šetrné k životnímu prostředí. Vstupní suroviny, energetické vstupy a emise odpadních produktů během celého životního cyklu vodíku ovlivní jeho čistotu. Na základě zmíněných parametrů je vodík rozdělen do různých barev: černá, hnědá, šedá, modrá, růžová, tyrkysová, žlutá a zelená. Klasifikace je založena především na primárních zdrojích energie, používaných k výrobě vodíku a pohánění výrobních technologiích [88], [89].

Zelený vodík je vyráběn elektrolyzou, při které jsou štěpeny vodné elektrolyty pomocí elektrické energie na vodík a kyslík. Podmínkou je produkce elektrické energie pouze za pomoci obnovitelných zdrojů. Tímto způsobem je možné produkovat vodík bez jakýchkoli přímých emisí uhlíku při jeho výrobě, a proto je považován za nejčistší formu výroby vodíku. Zatímco objem výroby je stále nízký a náklady jsou vysoké, na celém světě probíhá kolem 350 projektů, které by mohly současnou nepříznivou ekonomiku procesu posunout pozitivním směrem.

Černý a hnědý vodík představují tradiční proces výroby vodíku, který využívá buď černé, nebo hnědé uhlí (lignit). Metoda uvolňuje do atmosféry velké množství CO₂ a oxidu uhelnatého. V roce 2020 se podle Mezinárodní energetické agentury (IEA) ještě přibližně pětina vodíku vyráběla použitím energie z uhlí.

Šedý vodík je vyráběn především ze zemního plynu, prostřednictvím různých procesů, nejčastěji parním reformingem methanu (SMR). Jedná se o nejběžnější metodu výroby vodíku. Zastupuje téměř 60% veškeré současné produkce vodíku. Šedý vodík v porovnání s černým a hnědým vodíkem generuje podstatně menší množství emisí oxidu uhličitého.

Modrý vodík je vyráběn stejným postupem jako šedý vodík, tedy metodou SMR. Výrobní proces je ale vylepšen o technologii zachytávající produkovaný oxid uhličitý (Carbon Capture). Zachycený oxid uhličitý je následně buď skladován, nebo použit jako vstupní surovina v různých průmyslových aplikacích. Modrý vodík je v současnosti nejslibnějším mezikrokem pro globální strategii dekarbonizace, neboť dokáže produkovat relativně nízkouhlíkový vodík v dostatečně velkém měřítku.

Tyrkysový vodík si své jméno vysloužil z důvodu své čistoty, nacházející se na pomezí zeleného a modrého vodíku. Tyrkysový vodík je vyráběn pomocí pyrolýzy methanu, při které se štěpí methan ze zemního plynu na vodík a pevný uhlík, známý také jako „uhlíková čern“ (carbon-black). Ta je kritickou surovinou s širokou škálou průmyslových využití, jako výroby pneumatik, povlaků a baterií. Pyrolýza methanu není nový koncept. V současné době je v omezené míře prováděna i pro komerční účely. Výhodou této technologie je, že při ní nevznikají prakticky žádné plynné emise CO₂, s nimiž by bylo třeba se vypořádávat.

Růžový vodík je výrobou podobný zelenému, jen s tím rozdílem, že elektrolyza není poháněna zdroji obnovitelné energie, ale jadernou energií. Tato technologie je v současné době na vzestupu a představuje další variantu bezuhlíkového zdroje vodíku.

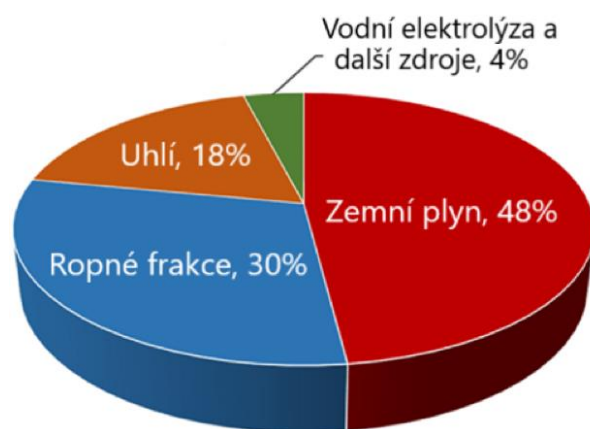
Výroba vodíku využívající jadernou energii je také někdy označována jako fialový nebo červený vodík.

Žlutý vodík je vyrobený elektrolýzou poháněnou čistě sluneční energií. Někdy se však také používá k popisu elektrolyzovaného vodíku vytvořeného ze směsi obnovitelných zdrojů a energie z fosilních paliv. [90], [91]

Ke ztrátám energie dochází v případě každého procesu přeměny energie. V případě vodíku tyto přeměny energie, při produkci, skladování i opětovném využití vodíku snižují celkovou účinnost energetického cyklu. Současně nejefektivnější přeměnou energie na vodík je elektrolýza, která v kombinaci s rekuperací tepelné energie dosahuje hodnot až 86 % [92]. Energie potřebná pro stlačení vodíku na 700 bar představuje hodnotu 5 až 20% spodní výhřevné hodnoty vodíku [92]. Palivové články s protonově propustnou membránou (PEM) dosahují účinnosti přibližně 60 % [92]. Kombinovaná účinnost zmíněných procesů se pohybuje v rozsahu 41 až 49 % v závislosti na vstupních proměnných. Dle DOE mají elektrická auta účinnost přeměny elektrické energie ze sítě do dopředné mechanické práce kol automobilu přibližně 59-62% [92]. Účinnost bateriových vozidel stále lze zvýšit, nicméně prostor pro zlepšení již není tak velký v porovnání s vodíkovými automobily.

Není pochyb o tom, že je zvláště žádoucí získávat vodík z obnovitelných zdrojů energie. Z hlediska emisí odpadů za celý produkční cyklus, jsou technologie výroby zeleného vodíku šetrnější k životnímu prostředí, než metody založené na fosilních palivech [93]. Bohužel při zohlednění ekonomické stránky technologií výroby zeleného vodíku, ztrácejí svou konkurenceschopnost ve srovnání se současnými metodami produkce vodíku. Celková celosvětová poptávka po vodíku je asi 70 Mt ročně [92].

Ve zkratce, většina vodíku stále pochází spíše z fosilních paliv než z obnovitelných zdrojů, jak je patrné na obrázku 3. Určité uplatnění z hlediska produkce vodíku našla i biomasa, nicméně v současnosti čelí technologickým a ekonomickým výzvám, které jí prozatím dělají prakticky nevyužitelnou [94]. Metody elektrolýzy a termolýzy se neustále vyvíjejí, přičemž obě jsou založeny na rozkladu vodných roztoků za účelem získání plynného vodíku a kyslíku. Jejich výhodou je dobrá škálovatelnost, díky které je možné elektrolýzy efektivně využít jak v malém, tak velkém měřítku [95], [96], [97].

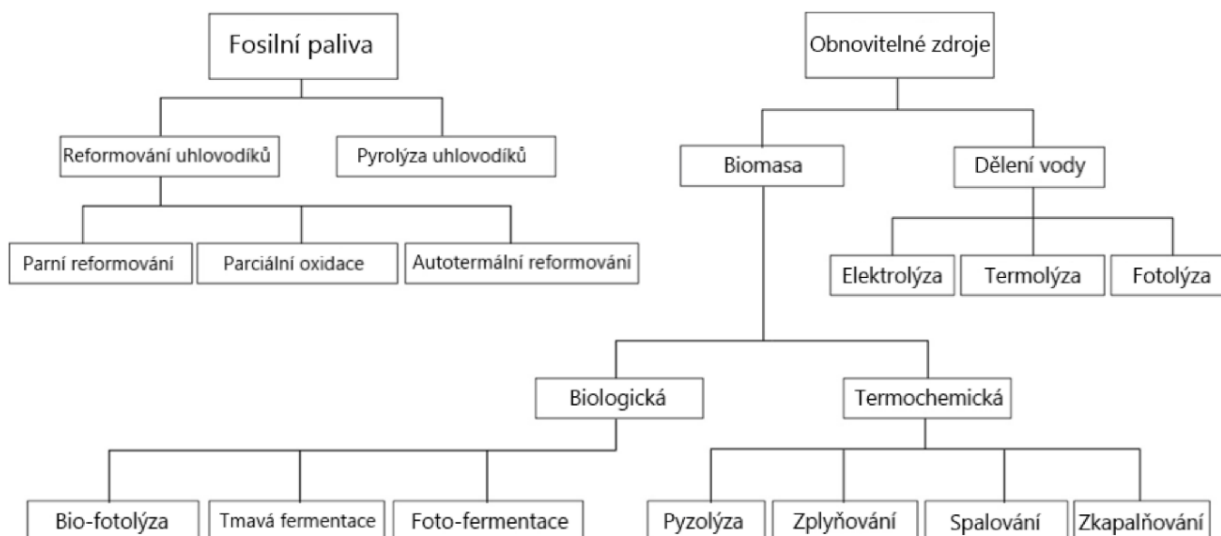


Obrázek 3 Koláčový graf znázorňující poměr jednotlivých vstupních surovin na celkové produkci vodíku [92]

Mikrobiologické procesy výroby vodíku představují zajímavé odvětví. Lákavým aspektem je možnost dosáhnout dvojího účelu, tedy využít organický odpad pro výrobu vodíku prostřednictvím biochemické činnosti. Tyto procesy jsou prozatím funkční pouze v malém měřítku, a to pouze v laboratorních podmínkách. Ekonomické využití prozatím

není možné, protože množství vodíku produkované mikroorganismy je natolik nízké, že jej nelze efektivně zařadit do průmyslové výroby [89], [98], [99].

Rozpad technologií produkce vodíku z fosilních paliv a obnovitelných zdrojů je patrný na obrázku 4.



Obrázek 4 Rozpad procesů výroby vodíku z fosilních zdrojů a obnovitelných zdrojů [100]

Podrobnější informace o metodách výroby vodíku budou uvedeny v následujících kapitolách. Jejich cílem bude představit charakteristiky jednotlivých metod, popsat technologický pokrok jednotlivých technologií výroby vodíku, pokusit se přiblížit jejich ekonomické náklady a porovnat jejich dopady na životní prostředí z pohledu emisí uhlíku a jiných odpadních látek.

3.1 Produkce vodíku z fosilních paliv

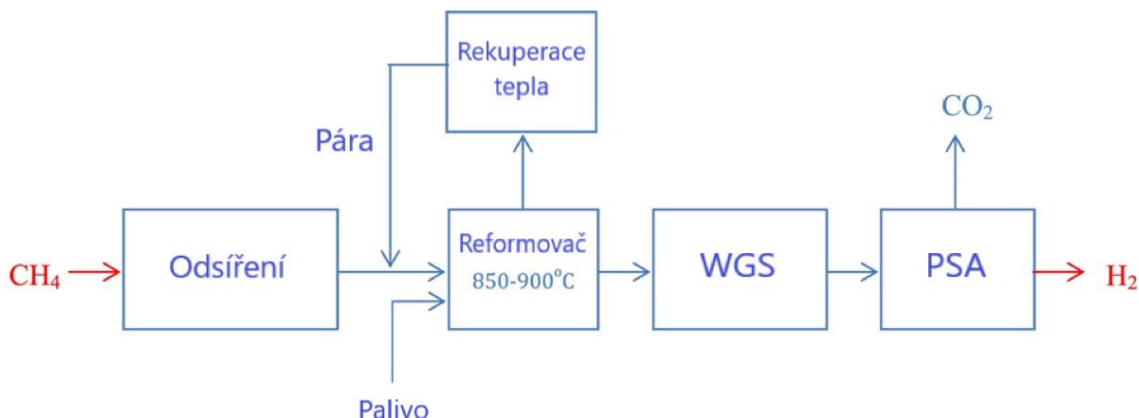
Vodík produkovaný z fosilních paliv představuje 95 % celkového objemu produkce vodíku. Tento fakt pramení z velmi nízké ceny vstupních surovin, které ekonomicky válčují ostatní metody. V následujících kapitolách budou představeny stěžejní metody produkce vodíku z neobnovitelných fosilních zdrojů [100].

3.1.1 Parní reformování zemního plynu (SMR)

V současné době je nejrozšířenější metodou výroby vodíku parní reformování zemního plynu, přičemž téměř polovina světové produkce vodíku je vyráběna touto metodou [101]. SMR za účelem štěpení methanu využívá katalyzátory, nejčastěji na bázi drahých kovů, nebo levnějších niklových materiálů, které jsou však méně účinné. Katalyzátor je látka, která urychluje chemickou reakci, aniž by byla v chemické reakci spotřebovávána. V kontextu SMR katalyzátor pomáhá snížit aktivační energii potřebnou pro reakci, čímž zvyšuje rychlost reakce a činí proces efektivnějším.

Proces katalytické reakce probíhá za vysokých teplot, okolo 800 °C [102], [103]. Rozštěpení methanové molekuly má tři hlavní procesy. Nejprve je methan pomocí zmíněné vodní páry o vysoké teplotě a katalyzátoru rozštěpen. Produktem reakce je takzvaný „syngas“, tedy smíšený plyn s hlavními komponentami H₂ a CO₂. Následuje konverze, CO pomocí reakce přeměny vodního plynu (WGS). Nakonec je CO₂ odstraněn

z plynné směsi pomocí adsorpčního zařízení PSA za účelem zlepšení čistoty vodíku. Z hlediska zlepšení čistoty vodíku je zemní plyn před štěpením nejprve odsiřován. Schéma parního SMR je parné na obrázku 5.



Obrázek 5 Schéma znázorňující postup parního reformování zemního plynu [100]

Reakční rovnice pro první dva procesy jsou následující:



Zemní plyn obsahuje asi 95 % methanu a 3,5 % ostatních uhlovodíků [104]. Jiné alkyany (nasycené uhlovodíky) mohou také provést reakci, která je podobná reakci (1).

Diferenciál entalpie reakce (1) je +206,1 kJ/mol a změna entalpie v rovnici. (3) je také větší než nula, což znamená, že štěpná reakce zemního plynu je proces pohlcující teplo, je tedy nutné do reakce dodávat určité množství vnějšího tepla [105]. Získává se zpravidla spalováním zemního plynu [106]. Konečná plynná směs obsahuje 70–75 % vodíku, s dalšími složkami včetně 7–10 % CO, 6–14% CO₂ a malého množství methanu (2–6%). Mezi hlavní faktory ovlivňující technologii SMR patří kromě vstupních surovin, výběr konkrétního uhlovodíku, katalyzátoru, typ reaktoru a další [107].

SMR je technologicky velice vyvinutou technologií. Aktuálními směry výzkumu, kterými se zabývá technická komunita rozvíjející tuto technologii, spočívají v navýšení efektivity konverze zemního plynu při zachování, či zvýšení současných výrobních kapacit. Cílem je také snížit teplotu štěpné reakce. Přestože je v současné době SMR ekonomicky nejvýhodnější technologií, je nutné, aby její cena i nadále klesala z důvodu budoucích závazných nákladů na zachytávání skleníkových plynů produkovaných při výrobním procesu. Nízká cena pramení primárně z faktu, že zdroj energie, ze kterého je vodík vyráběn, je těžen, nikoli vyráběn např. pomocí fotovoltaických panelů [108].

Snaha snižovat energetickou náročnost technologie SMR vedla k rozvoji technologie nízkoteplotního parního reformování. Ta se používá k výrobě syngasu při teplotě 400–550 °C. Její výhodou oproti vysokoteplotním reakcím je, že nižší teplotní požadavek snižuje energii potřebnou pro předehřátí a umožňuje rychlé nastartování reakce bez reaktoru s přesunem CO. Existuje také širší výběr materiálů použitelných pro výrobu reaktoru. Výběr materiálů tedy není omezený pouze na drahé vysokoteplotně odolné slitiny. Tyto výhody mohou výrazně snížit stavební a provozní náklady na zařízení.

Je však třeba přijmout určitá opatření, aby se vyloučily negativní vlivy nízkých teplot reakcí na konverzi methanu [108].

Použití katalyzátorů je velmi důležité pro provoz membránových reaktorů, neboť katalyzátorová činnost do značné míry určuje celkový objem produkce vodíkových produktů [109], [110]. Z toho důvodu se vývoj vysoce účinných katalyzátorů stal hlavním směrem rozvojem technologie SMR.

Většina katalyzátorů je na bázi niklových slitin díky jejich výhodným vlastnostem. Niklové katalyzátory vykazují dobrou selektivitu vůči požadovaným produktům v SMR, konkrétně oxidu uhelnatému (CO) a vodíku (H₂). To znamená, že nikl podporuje tvorbu CO a H₂, zároveň minimalizuje tvorbu nežádoucích vedlejších produktů nebo vedlejších reakcí. Niklové katalyzátory také vykazují dobrou stabilitu a odolnost vůči korozně náročným podmínkám, které se při SMR vyskytují. Nikl má schopnost těmto podmínkám odolávat bez významné deaktivace nebo degradace. Nikl je relativně hojně zastoupeným prvkem a ve srovnání s jinými katalyzačními materiály, jako platina nebo palladium je cenově velmi atraktivní. Jeho cenová dostupnost z něj činí vhodnou volbu pro rozsáhlé průmyslové aplikace. Niklové katalyzátory lze snadno přizpůsobit a optimalizovat pro specifické SMR aplikace. Nikl lze například nanést na podpůrné struktury s vysokou plochou povrchu, jako je oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid titaničitý nebo zeolity, které svým charakterem růstu poskytují velkou plochu pro katalytické reakce. Kromě toho lze relativně jednoduše upravit složení a strukturu niklových slitin pro zvýšení aktivity, selektivity a stability pro specifické technologie SMR. [111]

Dalším zaměřením výzkumu je kombinace zachycování a ukládání uhlíku (Carbon Capture and Storage) s technologiemi SMR. Zvýšení míry zachycování CO₂ je přínosem jak pro vysokou čistotu vodíku, tak pro snížení emisí skleníkových plynů. Vzhledem k tomu, že technologie SMR je v podstatě přeměnou fosilních paliv na vodík, jsou emise CO₂ během procesu značné a nesplňují očekávanou snahu o „nízkouhlíkové“ nebo „čisté“ vlastnosti procesu. Technologie SMR je však ekonomicky méně nákladná, a proto vhodná pro výrobu ve velkém měřítku. Pokud bude možné přijmout účinné prostředky pro zachytávání emisí uhlíku z výrobního procesu, bude mít tato technologie širší a slibnější perspektivu vývoje, která může poskytnout formu mezistupně až do absolutního přechodu na fázi výroby vodíku z obnovitelných zdrojů energie [112].

Kromě zemního plynu lze jako vstupní složku použít řadu dalších látek obsahujících alkanové plyny, například bioplyn, který je štěpen procesy podobnými těm, které byly popsány výše v rovnicích (1) a (2). Ačkoli se v současné době nepoužívají ve stejném měřítku jako zemní plyn, jejich potenciál produkovat vodík o vysoké čistotě byl prokázán v laboratorním měřítku [113].

3.1.2 Parciální oxidace methanu (POM) a autotermální reformování (ATR)

Fakt, že technologie SMR je procesem endotermickým, představuje problém z hlediska spotřeby energie, nutné pro iniciaci reformování. To, do jisté míry, omezuje další rozvoj. Z toho důvodu je snahou přijít s alternativními technologiemi reformování methanu, které nejsou tak energeticky náročné.

Částečná oxidace methanu (Partial Methane Oxidation) je jednou z alternativních metod výroby vodíku ze zemního plynu, která byla komerčně využita.

Částečná oxidace methanu využívá směs H_2 a CO za vstupu kyslíku při nižším než stechiometrickém poměru:



Výše uvedená reakce je exotermická a oxidace (spalování) methanu zajišťuje teplo pro systém, takže již není závislá na vnějších tepelných zdrojích [30].

Autotermální reforming (Auto Thermal Reforming) lze považovat za kombinaci příznivých vlastností jak parního reformingu, tak parciální oxidace. Umožňuje výrobu vodíku prostřednictvím sériového zapojení těchto dvou procesů. Teplo potřebné pro ATR pochází z parciální oxidace zemního plynu a exotermická reakce oxidačního procesu se používá k dosažení energie potřebné pro iniciaci parního reformingu [114]. Tato série reakcí probíhá průběžně v okamžik, kdy systém dosáhne celkové tepelné rovnováhy prostřednictvím exotermických a endotermických reakcí. Vzhledem k existenci parciální oxidační reakce vyžaduje ATR také zajištění čistého kyslíku jako reaktantu. Technologie ATR zatím není komerčně dostupná ve velkém měřítku [99], [105].

3.1.3 Zplyňování uhlí (CG)

Zásoba uhlí je ze všech fosilních paliv ta nejhojnější, což představuje v blízké budoucnosti zajímavý přechodový mezistupeň pro výrobu vodíku. Extrakce vodíku z uhlí se uskutečňuje hlavně jeho zplyňováním (Coal Gasification). Zplyňování uhlí lze rozdělit na nadzemní (Surface Coal Gasification) a podzemní (Underground Coal Gasification) [115]. Nadzemní zplyňování je technologicky vyspělou technologií, která byla poprvé použita již v roce 1780 pro výrobu plynného paliva bohatého na vodík a oxid uhelnatý. Podzemní zplyňování je nově vyvinutou technologií, která zatím skýtá mnoho neznámých. Rámcově se ale jedná o extrakci vodíku z uhlí přímo v podzemí, v místě ložiska.

Nadzemní zplyňování uhlí probíhá ve speciálním zařízení zvaném zplyňovač. V závislosti na kontaktním režimu mezi reaktanty a zplyňovačem je lze rozdělit na různé typy [116]. Jejich základní mechanismus je nicméně stejný. Uhlí se vysuší a rozemele, poté se přivádí do zplyňovače, kde za vysokých teplotních podmínek postupně reaguje s kyslíkem a párou za vzniku plynné směsi obsahující H_2 , CO a CO_2 . Reakční rovnice je znázorněna níže.

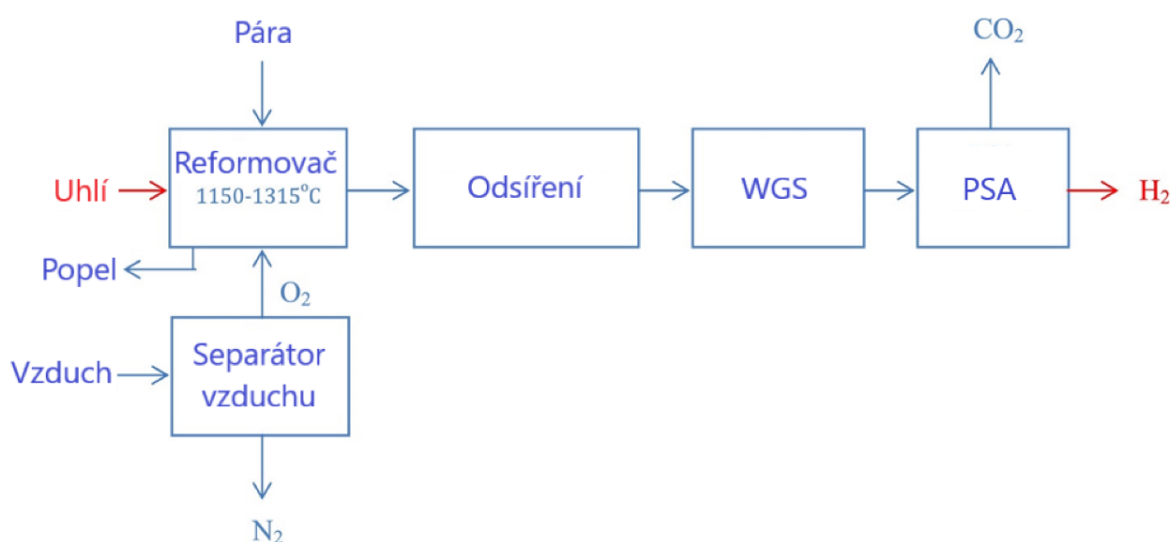


Tento výrobní proces není kontinuální. Nejprve se do zplyňovače zavede vzduch, který díky obsahu kyslíku na základě rovnice (4) oxiduje část paliva a podporuje exotermickou reakci v palivové vrstvě. Poté je vnesena pára a přívod vzduchu je zastaven. Vodní pára se přemění na tzv. vodní plyn dle rovnice (5). V okamžik, kdy se do určité míry spotřebuje teplo palivové vrstvy, je opět vnesen vzduch. Tyto dvě reakce se střídavě cyklují a získaným produktem je zmíněný vodní plyn [117]. Valná většina výroby vodíku z uhlí je prováděna výše uvedenou metodou.

Další důležitou reakcí je tzv. reakce posunu vodního plynu (Water Gas Shift) která spotřebovává CO a produkuje H₂ prostřednictvím dle rovnice (6).



Tato reakce při zplyňování uhlí hraje zásadní roli, protože pomáhá upravovat složení syngasu posunutím rovnováhy mezi CO a CO₂. Reakce zahrnuje interakci páry (H₂O) s oxidem uhelnatým, čímž vzniká plynný vodík a oxid uhličitý. Nakonec je CO₂ ze směsi odstraněn v tlakové adsorpční jednotce (Pressure Swing Adsorption), která obvykle kombinuje oxid vápenatý (CaO) s CO₂ za vzniku uhličitanu vápenatého (CaCO₃), kdy výsledkem je vysoce čistý vodík [97], [118]. Proces je znázorněn na obrázku 6.



Obrázek 6 Schéma znázorňující proces zplyňování uhlí [100]

Metoda zplyňování uhlí je již relativně dlouho dostupná pro komerční účely a zajišťuje 18% světové produkce vodíku. Vzhledem ke své nižší účinnosti (60–75 %) oproti SMR (70–85%) [119], není tak široce využívána. V zemích a regionech, kde jsou zásoby uhlí relativně hojné, nebo ceny zemního plynu nejsou příznivé jako je Čína, je CG hlavním výrobním procesem produkce vodíku [105], [107]. Vzhledem k nedostatku zásob a rostoucím cenám zemního plynu se očekává, že výroba vodíku z uhlí bude v budoucnu dávat ekonomický smysl ve více a více světových regionech [95].

Jednou ze zřejmých nevýhod CG pro výrobu vodíku je jeho významný dopad na životní prostředí. Podle zpráv v literatuře má CG přibližně dvakrát vyšší emise uhlíku než SMR, pokud se obě hlavní technologie výroby vodíku z fosilních paliv hodnotí z pohledu celého životního cyklu. Zplyňování uhlí má ve skutečnosti nejvyšší potenciál přispět ke zrychlování globálního oteplování ze všech stávajících metod výroby vodíku a má nejvyšší acidifikační potenciál, související s vyšším obsahem síry v uhlí [97], [120].

Aby bylo možné snižovat škodlivé dopady emisí CO₂ na životní prostředí, musí být přijata účinná opatření na jejich snížení či filtrování z výrobního procesu. Výzkumníci se pokusili zakomponovat technologii zachytávání a skladování uhlíku (CCS) k dosažení tohoto cíle. Výsledky byly poměrně příznivé, kdy se emise skleníkových plynů z CG za pomoci CCS podařilo snížit o 81,72 %, zatímco spotřeba primární fosilní energie vzrostla pouze o 2,32% [121]. Dalším příkladem je studie provedená Burmistrz a kol., kteří navrhli

tři scénáře s výběrem různých vstupních kvalit uhlí a zplyňovacích jednotek od dvou společností, GE Energy/Texaco a Shell. Dle měření a výpočtů byly emise CO₂ sekvestrací sníženy o 69-78 % pro tyto různé scénáře [122]. Zmíněné studie ukázaly potenciál a účinnost CCS technologií, které mohou příznivě přispět bezbolestnému přechodu od neekologických řešení, k řešením ekologičtějším.

3.2 Produkce vodíku z biomasy

Vzhledem k tomu, že fosilní paliva jsou dlouhodobě neudržitelná, je naléhavě nutné vyvinout technologie na výrobu vodíku s využitím obnovitelných zdrojů energie. Výroba vodíku z obnovitelných zdrojů v současné době přispívá pouze malým zlomkem k celosvětové produkci.

Energie z pramenící z biomasy je nejstarším zdrojem energie, který lidé využívali. Zároveň se jedná o obnovitelný zdroj energie, který je využíván až do dnešní doby [58]. Biomasa pochází z široké škály zdrojů, včetně dřeva, trávy, zemědělských produktů, zbytků plodin, rostlinných a živočišných odpadů, komunálních pevných odpadů, zbytků potravin a řas, a je považována za alternativu k fosilním palivům [58], [60].

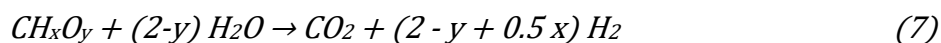
Dle způsobu generování plynu lze dosáhnout přímé výroby vodíku z biomasy dvěma hlavními způsoby, a to termochemickými metodami a biochemickými procesy pomocí mikroorganismů. Termochemické metody k produkci využívají zplyňování, pyrolýzu a zkapalňování [99]. Z těchto technologií je zplyňování biomasy relativně dobře zvládnutou technologií a bylo prokázáno, že má zajímavý potenciál pro budoucí energetický mix. Produkce vodíku biochemickými procesy je momentálně předmětem studií a pilotních laboratorních testů.

Další možností, doplňující metody přímé výroby, je nejprve konvertování biomasy do podoby dobře skladovatelné přechodné látky, ze které je následně generován vodík [125].

3.2.1 Nadkritické vodní zplyňování biomasy (SCWG)

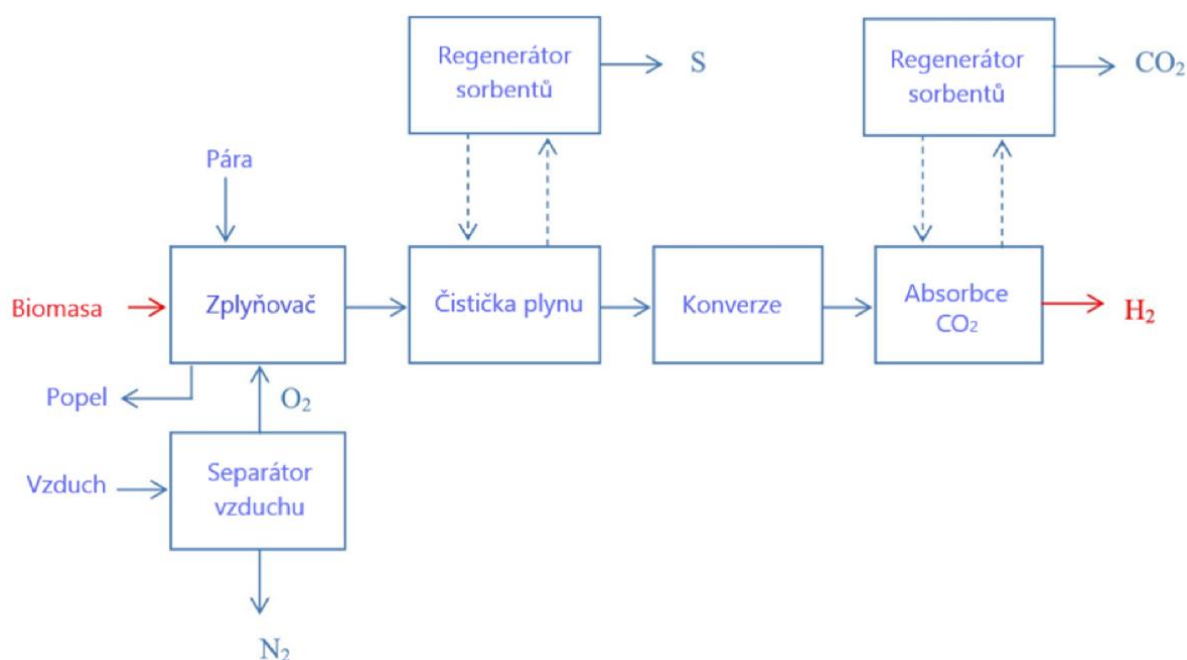
Nadkritická tekutina je tekutina, jejíž teplota a tlak překročí její kritický bod. Hlavní charakteristikou nadkritické tekutiny je nemožnost jasného rozlišení mezi její kapalnou a plynnou fází. Voda dosahuje nadkritické teploty za podmínek 374 °C a tlaku 22.1 MPa. Biomasa může být zplyňována za podmínek nad nadkritickým bodem vody, kdy voda působí dvojnásobným účinkem jako reakční médium a také reaktant. Při nadkritické teplotě má voda nízkou dielektrickou konstantu, nízký počet vodíkových vazeb, vysokou rozpustnost, reaktivitu a difuzivitu. Za těchto podmínek vlastnosti vody zapříčiňují, že organické sloučeniny a plyny mohou být jednodušeji míseny do homogenní fáze, která usnadňuje konverzi reaktantů [126], [127].

Při SCWG (Super Critical Water Gasification) podstupuje biomasa v prostředí superkritické páry komplexní procesy pyrolýzy, hydrolýzy, kondenzace a dehydrogenace [128]. Velké molekuly jako celulóza, hemicelulóza a lignit jsou hydrolyzovány do menších organických molekul sacharidů, které jsou následně katalyticky degradovány do menších kyselin, alkoholů, fenolů atd. Po proběhnutí veškerých degradačních procesů se složky stanou součástí vodního plynu. Následně je vodík získáván pomocí reakce posunu vodního plynu (WGS) [129]. Zjednodušená podoba reakce je dána následující rovnicí:



Proces SCWG je graficky znázorněn na obrázku 7.

Technologie nadkritického vodního zplyňování biomasy je studována na laboratorní úrovni, kdy komerční využití stále stagnuje. Přestože má technologie SCWG vysokou efektivitu energetické přeměny a může být prováděna za relativně nízkých teplot, ve srovnání s parním zplyňováním biomasy, narážíme na problém vysokých tlaků, potřebných pro daný proces. Pumpování za vysokých tlaků vyžaduje náročný systém čerpadel, zapříčiňující velký nárůst celkové ceny industriální produkce [126]. Optimalizace tohoto výrobního procesu je proto nezbytně nutná, pokud má být tato technologie cenově kompetitivní v komerčním prostředí. Řada studií naznačuje potenciální směr optimalizace výrobních parametrů, mezi které patří operační teplota, tlak, doba v prostředí reakce, složení biomasy, koncentrace reaktantů, katalyzátory a minerální soli [129].



Obrázek 7 Procesní schéma SCWG [100]

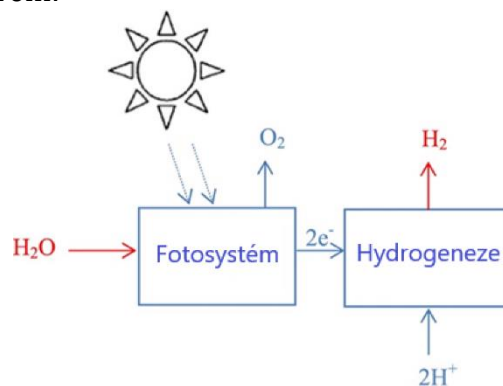
3.2.2 Biologická přeměna

Určité enzymy obsažené v mikroorganismech jako jsou mikro řasy a sinice těmto organismům dovolují syntetizovat vodík pomocí biochemických reakcí. Biotransformace může být rozdělena na biofotolýzu, fotofermentaci a tmavou fermentaci [130]. Na rozdíl od všech přechodících zmíněných technologií, mikrobiální produkce vodíku nevyžaduje vysoké teploty, může tak být prováděna za pokojové teploty a atmosférickém tlaku. Není také nutné dodávat dodatečné katalyzátory, neboť tuto funkci zastupují zmíněné biologické enzymy [126]. V případě tmavé fermentace je možné využít zbytkových odpadů pramenících z lidské činnosti. Přes nesporné výhody biologických metod přeměny vodíku je jejich implementace do komerčních procesů fundamentálně omezena jejich nízkou výnosností vodíku [124].

Biofotolýza může být rozdělena do dvou forem:

- Přímá fotolýza
- Nepřímá fotolýza

Při procesu přímé fotolýzy mikroorganismy využívají sluneční světlo pro dekompoziční reakce vody za produkce vodíku, konvertují sluneční energii do formy skladovatelné chemické energie. Touto schopností oplývají mikroorganismy, které dokáží provádět fotosyntézu, jako například řasy obsahující chlorofyl, za přísunu dostatečného množství světelného toku, pro odstartování reakce. Nepřímá fotolýza je dvoustupňový proces. Nejprve je CO₂ zafixováno do karbohydrátu, který je následně rozbit hydrogenizačním enzymem za produkce vodíku [131]. Schéma je patrné na obrázku 8.



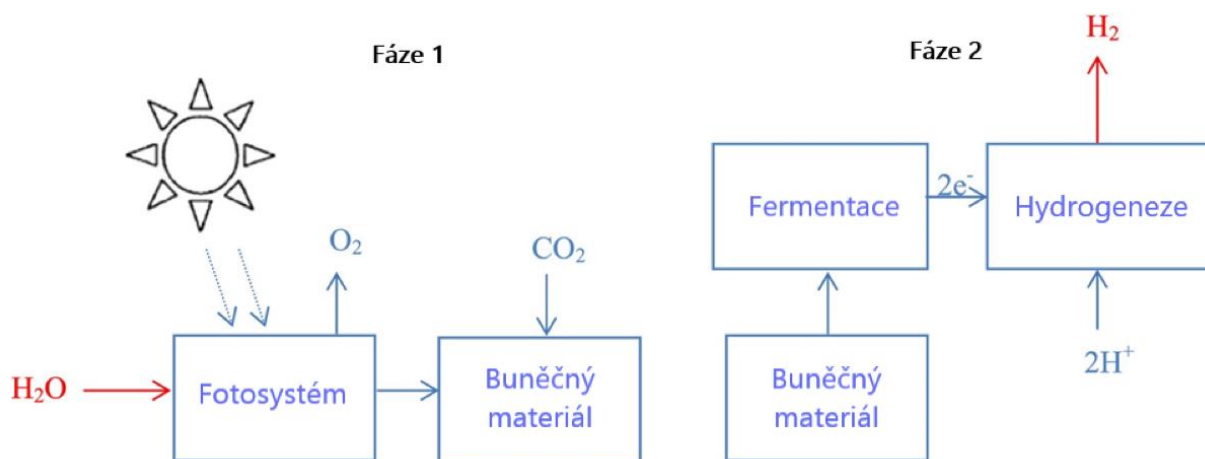
Obrázek 8 Schéma procesu biofotolýzy [100]

Foto-fermentace je proces výroby vodíku, při kterém mikroorganismy využívají energii slunečního světla pro konverzi organických sloučenin na vodík a oxid uhličitý, například dle rovnice (8). Typickým příkladem je fialová nesířčitá bakterie (PNS), která je primárně závislá na nitrogenyze za účelem katalyzace následující reakce v prostředí pozbývajícím dusík [131], [132].



Schéma daného procesu je patrné na obrázku 9.

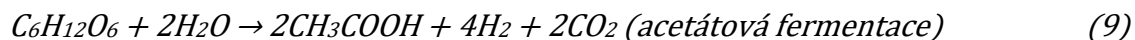
Okolní podmínky mají signifikantní dopad na proces biochemické reakce bakterie. Kolonie bakterií proto musí být striktně kontrolované a opečovávané pro zajištění hladkého procesu produkce vodíku [133].



Obrázek 9 Nepřímý biofotolytický proces fermentace [100]

Tmavá fermentace využívá především anaerobní bakterie na substrátech bohatých na sacharidy v anoxických (bez přítomnosti kyslíku) tmavých podmínkách. Jak je patrné z rovnic (21), (22), s glukózou jako modelovým substrátem tvoří kyseliny octová

a máselná více než 80 % celkových konečných produktů a teoretické výtěžky H₂ jsou 4, resp. 2 mol na mol glukózy při fermentaci acetátového a butyrátového typu [103].



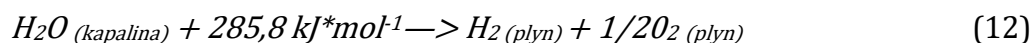
Glukóza jako preferovaný zdroj pro tento proces je poměrně drahá a není snadno dostupná ve velkém množství, ale lze ji získat ze zemědělských odpadů. Alternativně lze použít materiály obsahující škrob, které jsou v přírodě hojné, a také celulózu, která je hlavní složkou rostlinné biomasy [101]. Pro optimální produkci je třeba udržovat pH v rozmezí 5 až 6, protože na jeho hodnotě velmi závisí množství produkce H₂ tímto procesem [122]. Dalším omezením je, že vodík musí být odstraňován při jeho vzniku, protože s rostoucím tlakem má produkce H₂ tendenci klesat [112]. Temná fermentace se však realizuje přes poměrně jednoduchý proces, který není závislý na dostupnosti světelných zdrojů, jak je patrné z obr. 15 [87]. Není tedy zapotřebí mnoho půdy a vodík lze vyrábět nepřetržitě ve dne i v noci ze širokého spektra potenciálně využitelných substrátů včetně odpadů a odpadních produktů [125].

3.3 Produkce vodíku na bázi elektrolýzy vodných roztoků

Vodík může být taktéž vyráběn z vodného roztoku elektrolytu za pomoci obnovitelných zdrojů elektrické energie v procesu zvaném vodní elektrolýza. Zajímavostí je, že první syntéza čistého vodíku byla provedena právě pomocí elektrolýzy vody [134]. Vzestup ekonomicky výhodnějších technologií SMR a CG elektrolýzu odsunul do ústraní. Zájem o elektrolýzu však nabyl váhy za energetické krize v 70. letech minulého století. Elektrolýza je v současnosti využívána pouze v malém měřítku pro specifické účely vyžadující vysokou čistotu vodíku. V současné době je v mixu globální produkce vodíku elektrolýza zastoupena pouze ze 4 %. Využitím stejnosměrného proudu vodný elektrolyt podstupuje dekompoziční reakci. Vodík je produkován na katodě a kyslík na anodě, oba v čisté formě. Je tedy jednoduché vzniklé plyny separovat a uchovat. Vzhledem k možnosti generování vodíku z vody za použití elektrické energie, jeho tvorba není limitovaná na regiony s bohatou zásobou fosilních paliv. Je nicméně nutné zmínit, že nelze použít mořskou vodu bez předchozí desalinizace a úpravy, které jsou energeticky náročné. Proces dekompozice vody probíhá dle rovnice:



Za účelem disociace vody do jejích komponent, tedy plynného vodíku a kyslíku, je nutné vložit energii, která je v případě elektrolyzérů kombinací elektrické a tepelné energie. [135]



Aby mohlo dojít k této elektrochemické reakci, musí dojít k překonání řady bariér, vyžadující dostatečně silný zdroj elektrické energie. Mezi tyto bariéry patří elektrický odpor obvodu, aktivační energie elektrochemické reakce probíhající na povrchu elektrod, dostupnost elektrodového povrchu v důsledku tvorby bublin na jejím povrchu a odpor iontového přesunu prostředím elektrolytického roztoku. Minimalizace těchto bariér vede k maximalizaci účinnosti elektrolýzy.

Celkový odpor tedy lze vyjádřit následující rovnicí (13):

$$R_{\text{celková}} = R_1 + R_{\text{anoda}} + R_{\text{bublin, O}_2} + R_{\text{iontů}} + R_{\text{membrány}} + R_{\text{bublin, H}_2} + R_{\text{katody}} + R' \quad (13)$$

Tyto odpory mohou být jednoduše klasifikovány do tří kategorií, první kategorie zahrnuje veškeré prvky přispívající k elektrickému odporu, druhá kategorie zahrnuje reakční odpor a třetí přenosový odpor.

Elektrický odpor článku může být jednoduše vypočten z Ohmova zákona $R=U/I$ [136], ve kterém I je proud a U napětí. Přesnějších výsledků je možné docílit rovnicí $R = L/(\kappa A)$, kde L je vzdálenost, κ specifická konduktivita a A je plocha průřezu vodiče. Z rovnice (13) do této kategorie spadá odpor R_1 a odpor R_2 .

Přenosový odpor představuje fyzikální odpor procesů probíhajících při elektrolytickém procesu. Těmito procesy jsou formování bublin plynů na povrchu elektrod a jejich přítomnost v elektrolytickém roztoku a dále odpor iontového přenosu v důsledku použití membrány separující vodík a kyslík vznikající na katodě a anodě.

Elektrický a přenosový odpor generují odpadní teplo dle Joulova zákona [136] a tak dochází k poklesu účinnosti. Tyto energetické ztráty jsou známé také pod pojmem ohmické ztráty [137].

Reakční odpor vzniká v důsledku přepětí potřebného k překonání aktivační energie nutné k formaci vodíku a kyslíku na katodovém a anodovém povrchu, které přímo ovlivňují růst celkového elektrického potenciálu článku. Tyto odpory přímo ovlivňují kinetiku elektrochemické reakce [138].

Vzhledem k odporům není účinnost elektrolýzy stoprocentní, je proto nutné vložit víc energie, než zmíněných 285.8 kJ mol⁻¹. Díky stále lepší ekonomické dostupnosti obnovitelných zdrojů začíná dávat ekonomický smysl přeměna a skladování přebytečné čisté energie do vodíku jako nositele čisté energie. Přestože je vidina tohoto systému na dobré cestě stát se realitou, je stále nutné aktivně zvyšovat účinnost a snižovat ztráty celého procesu. Výsledná cenová kompetitivnost pramenící z celkově vyšší efektivity by zaručila smysluplné skladování energie produkované fotovoltaickými panely a větrnými turbínami, která by byla následně využívána pro balancování elektrické sítě [135].

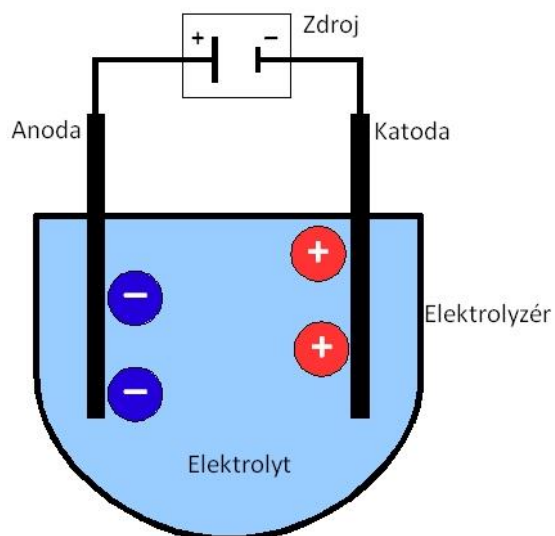
Elektrolýza je prováděna v elektrolyzátoru. Na základě elektrolytu nebo membrány použitých při elektrolýze a konstrukci elektrolyzátoru je technologie dělena na:

- Alkalická elektrolýza (AEL)
- Polymerní elektrolytická membrána (PEM)
- Elektrolýza oxidu v pevném skupenství (SOEL)
- Membrána propouštějící anionty (AEM) [139], [140].

Alkalická elektrolýza je považována za nejjednodušší a nejdostupnější technologii, využívající cenově dostupných i hojně zastoupených materiálů elektrod jako nikl a nerezové ocele. Technologie SOEL i PEM využívají velmi drahé materiálu ze skupiny platinových kovů (ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platina) pro konstrukci elektrod, což citelně navyšuje konstrukční i provozní cenu systémů [141]. Vysoká cena těchto technologií primárně pramení z ceny elektrod a membrán. Elektrodový svazek současného designu má průměrnou životnost 5-7 let [142], což ne jedna z hlavních nevýhod technologie PEM [141].

Na druhou stranu alkalické elektrolyzéry běžně dosahují kontinuální produkce trvající 10 až 15 let [141], v ojedinělých případech jejich životnost dosahuje až 40 let prakticky kontinuální produkce. Navíc mají vysokou flexibilitu operačních podmínek, dobře tedy tolerují produkci jak za vysokých, tak nízkých proudových hustot, což je klíčové pro efektivní produkci z nestabilních zdrojů. Vzhledem k jejich modulárnímu charakteru je taktéž relativně jednoduchá škálovatelnost.

Elektrolýza může být prováděna též pomocí elektrochemického článku, stejným způsobem rozkládá vodu do jejích komponentních plynů, vodíku H_2 a kyslíku (O_2) [143]. Obrázek 10. znázorňuje typický vodíkový článek se dvěma elektrodami, anodou a katodou. Ty jsou ponořeny do vodivého elektrolytu.



Obrázek 10 Zjednodušené znázornění typického vodíkového článku [145]

Při průchodu proudu mezi elektrodami dochází ke vzniku bublinek vodíku na katodě a kyslíku na anodě [143]. Kritickou komponentou vodíkových článků je separační membrána rozdělující elektrody. Tato membrána je permeabilní pro ionty, v tomto případě protony, které skrz membránu volně procházejí, ale nepermeabilní pro plyny [143]. Přítomnost membrány tedy aktivně blokuje prostup bublin plynů a tím pádem jejich nebezpečné směšování. Směs vodíku a kyslíku s koncentrací kyslíku vyšší než 4,6 %, nebo směs kyslíku a vodíku s koncentrací vodíku vyšší než 3,8%, představují v obou případech výbušnou směs [143].

Přestože jsou separační membrány vnímány jako esenciální bezpečnostní prvek elektrolyzérů, snižují energetickou účinnost štěpení vody dvěma hlavními efekty:

- snižují iontovou vodivost ve srovnání s vodním elektrolytem, což představuje signifikantní zdroj elektrického odporu v článku,
- při 100-110 °C nastává nevratná degradace membrány, což limituje provozní teplotu na 80-90°C. Účinnost elektrolýzy roste s rostoucí teplotou v důsledku zvyšující se vodivosti elektrolytu. [144].

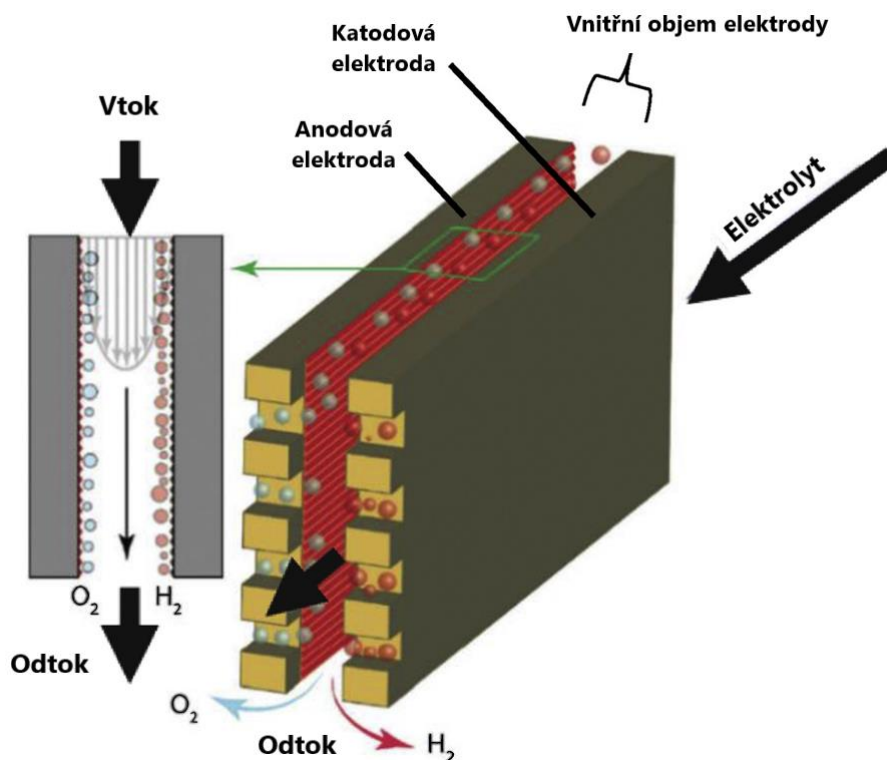
Provozní teplota nejlepších komerčních elektrolyzérů (PEM) se pohybuje v rozmezí teplot 80-90 °C, z důvodu přítomnosti separačních membrán náchylných na zvýšenou teplotu. PEM docilují proudové hustoty $\sim 1800 \text{ mA/cm}^2$ a účinnosti $\sim 85\%$. Alkalické elektrolyzéry dosahují nižších proudových hustot ($\sim 500 \text{ mA/cm}^2$ a účinnosti $\sim 75\%$) [142].

Elektrolýza bez použití membrán separujících vzniklé plyny je proto v současnosti odvětvím, přitahujícím zájem vědecké komunity. Následující kapitoly proto popíší stav tří hlavních přístupů k technologiím bezmembránových elektrolyzérů.

3.3.1 Laminární průtokové mikrofluidní články (LLFTMC)

První technologií fungující na principu bezmembránové elektrolýzy byly laminární průtokové mikrofluidní články (Laminar Liquid Flow Through Microfluidic Cells). Reakce

probíhá mezi protilehlými planárními elektrodami, které jsou od sebe vzdáleny ≤ 1 mm. Kapalný elektrolyt je pumpován skrz elektrodovou mezeru, kdy separace plynů nastává díky laminárnímu proudu udržovanému v této mezeře, který vzniklé bubliny plynu drží v bezprostřední blízkosti elektrody, na které byly vyloučeny. Proces separace je derivován ze Segré-Silberbergova efektu, který spočívá v udržování neutrálně unášené plynné suspenze ve fixní vzdálenosti od středu štěrbin, díky laminárnímu proudění. To také zabraňuje míšení plynů a efektivně nahrazuje funkci separační membrány. Jednotlivé proudy kapaliny s plynnou fází jsou následně odkloněny do adekvátní separační komory, kde dojde k separaci kapalné a plynné fáze. Obrázek 11. schematicky znázorňuje daný proces [5].



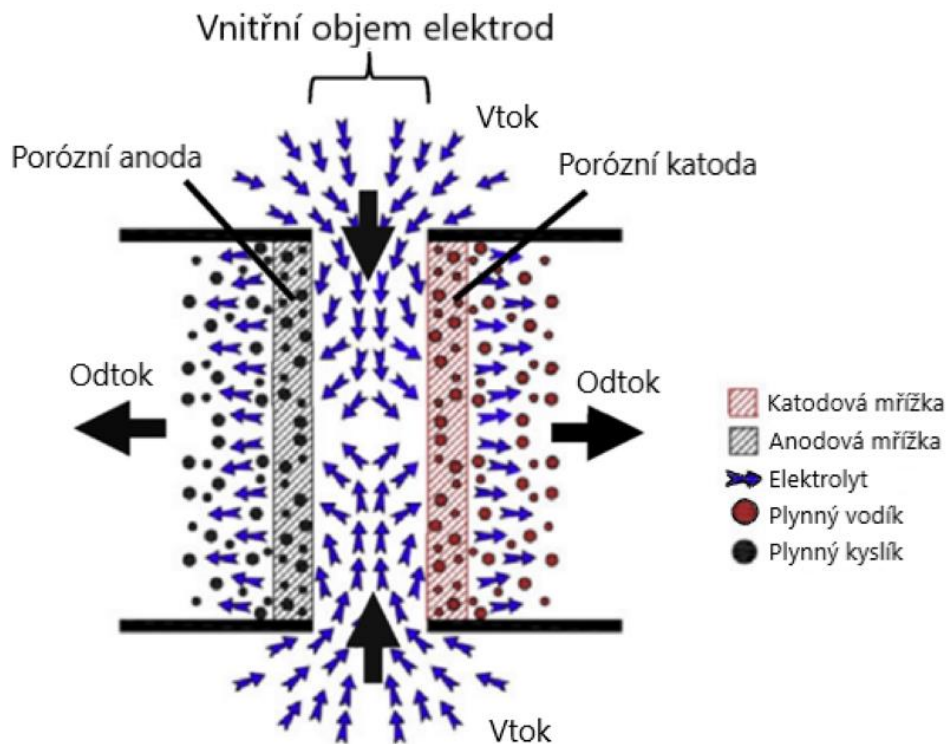
Obrázek 11 Znárodnění laminárního mikrofluidního článku [146]

První patent týkající se laminární separace toků plynů vznikl v brzkých devadesátých letech v Japonsku a poprvé uvedl do povědomí termín „bezmembránové elektrolýzy“ [5]. V roce 1994 byl patentován první kompletní popis technologie bezmembránové laminární elektrolýzy [6].

V roce 2015 byla následně publikována vlivná studie, která nezohlednila předchozí práci na toto téma a mylně označila tuto technologii za novou [5]. Elektrolytický článek konstruovaný v této studii nicméně dosáhl proudových hustot 71.5 mA/cm^2 a $2,3 \text{ V}$, což představuje energetickou účinnost dosahující 64% (HHV) [5]. Za podmínek toku 12 mL/h mezi elektrodami, byla naměřena hodnota přestupu plynů $\leq 4 \%$, což je hodnota splňující bezpečnostní normy. Provoz čerpadla pumpující elektrolyt spotřebovává ekvivalent 5% horní výhřevné hodnoty (HHV), efektivně tak snižuje energetickou účinnost systému na $\sim 59 \%$ (HHV) [5].

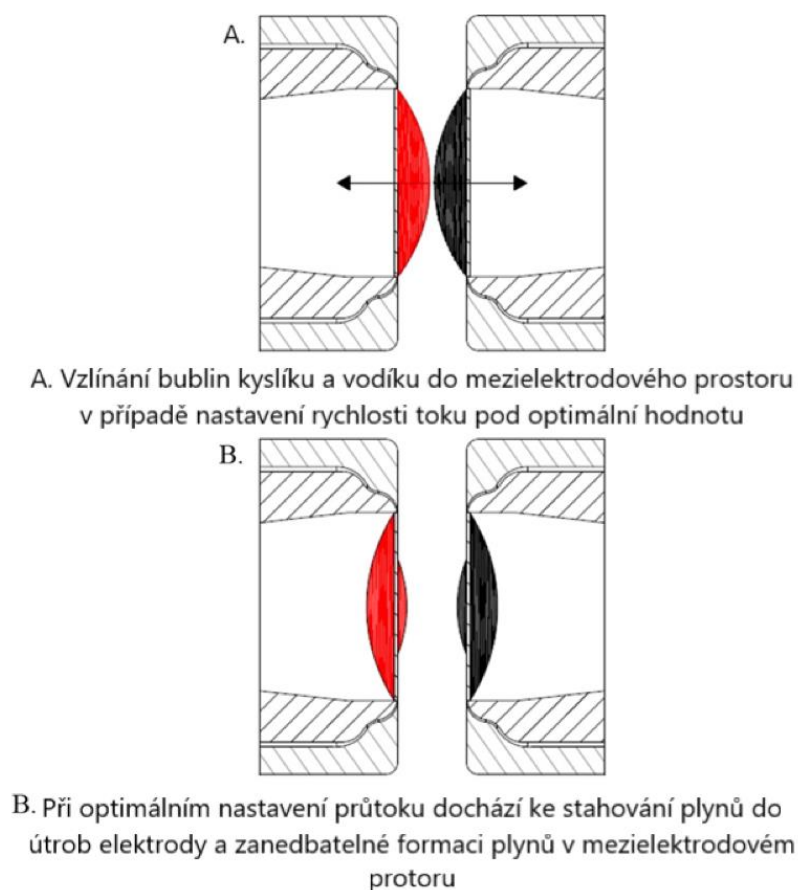
3.3.2 Divergentní tok skrz porézní elektrody (DEFT)

Principem této technologie je separace plynů pomocí divergentního toku procházejícího skrz porézní elektrody, nejčastěji kruhové mřížky. Tyto mřížky jsou paralelně proti sobě. Mezi nimi je ponechána pouze malá štěrbina v řádu jednotek milimetrů. Díky podtlaku vznikajícím za elektrodami vlivem čerpadla jsou plyny vznikající na elektrodách efektivně strhávány dál po směru toku, tím pádem nedochází k jejich směšování, viz obrázek 12 [136].



Obrázek 12 Schéma DEFT elektrolyzátoru zobrazující odvod vzniklých bublinek [146]

Za předpokladu správné konstrukce, nastavení průtoku a vzdálenosti elektrod dochází k zanedbatelnému vylučování plynů v prostoru mezi elektrodami. Tento jev je patrný na obrázku 13.



Obrázek 13 Schématické znázornění vhodného nastavení rychlosti průtoku hlavicemi elektrod [136]

Absence membrány také redukuje vzdálenost mezi elektrodami na minimum a tím pádem minimalizuje jejich elektrický odpor. Díky nižšímu elektrickému odporu je možné docílit vyšších proudových hustot, které dosahují hodnot vyšších jak hodnoty běžných alkalických elektrolyzérů, pohybující se v rozmezí 250-500 mA/cm² [147], [148]. Jednou z největších nevýhod současných alkalických elektrolyzérů je jejich neschopnost pracovat nad hodnotami proudové hustoty >800 mA/cm²[147]. To má za důsledek nižší efektivitu jednotky

Myšlenka vodíku jako nositele energie na globálním měřítku má potenciál pouze za předpokladu využití elektrolyzérů, které jsou levné, spolehlivé, kompaktní a provozně flexibilní [149]. Průmyslová aplikace bezmembránových elektrolyzérů (DEFT) může vést k signifikantnímu pokroku v naplňování těchto vlastností a zároveň ke snížení produkčních nákladů, tzn. nižší vstupní kapitál a produkční náklady díky:

- jednodušší konstrukci a procesu produkce,
- nižším nákladům na provoz a údržbu,
- zmenšení počtu součástí zvyšující odpor.

Zatímco porézní průtokové elektrody se používaly pro elektrolyzu vody již v roce 1983 [147], Anagnostopoulos z Hydrox Holdings podal v roce 2008 první publikaci o bezmembránové elektrolytické buňce DEFT [148]. Ta byla rozpracována v patentové přihlášce z roku 2012 [150]. Buňky tohoto typu vykazovaly výrazně lepší výkony oproti svým mikrofluidním protějškům. Například při 30 wt % KOH elektrolytu čerpaném

rychlostí 0,075–0,100 m/s bylo možné bezpečně provozovat mezery 2,5 mm mezi elektrodami z kovových ok bez přítomnosti separační membrány [151]. Pomocí katalyzátorů ze skupiny platinových kovů bylo dosaženo proudové hustoty 220 mA/cm² při 1,8 V a 70 °C [151], což odpovídalo 82 % energetické účinnosti (HHV) na elektrodách. Vzhledem k tomu, že čerpadlo spotřebovalo dalších ~5 % energie, byla celková energetická účinnost systému ~77 % (HV). Tento výkon je srovnatelný, ne-li o něco lepší než dnešní komerční alkalické elektrolyzéry podobného rozsahu [88].

3.4 Vodíkové články

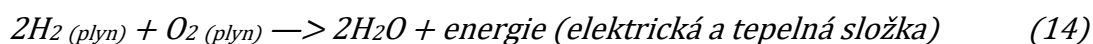
Palivové články jsou v podstatě otevřenými termodynamickými systémy. Fungují na bázi elektrochemické reakce, při které jsou spotřebovávány reakční činidla z externího zdroje [152], [153]. Představují zajímavou alternativu ke konvenčním metodám generování elektrické energie v maloměřítkových aplikacích. Vodík a uhlovodíky mají podstatně vyšší koncentraci chemické energie v porovnání s bateriovými systémy. Z toho důvodu je zkoumána jejich aplikace v řadě energetických aplikací. Palivové články jsou slibným substitutem fosilních paliv v případech nutnosti generovat elektrickou energii v odlehlých místech, do kterých by bylo ekonomicky nesmyslné ji zavádět pomocí elektrické sítě.

Dále jsou výhodné pro systémy, které vyžadují kontinuální přísun energie. Mohou tedy být velice jednoduše zakomponovány pro účel záložního generování elektrické energie [154], [155].

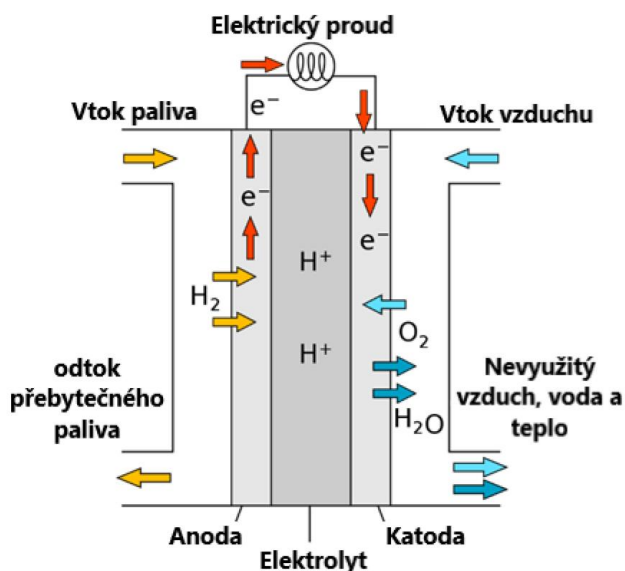
Palivové články obecně vzato pracují s vyšší účinností (40-85 %) ve srovnání s konvenčními systémy generující elektrickou energii jako jsou například diesellové (35%) nebo turbínové (29-42%) generátory. Zároveň mají jednoduchou konstrukci, která je spolehlivá a zároveň nenáročná na údržbu. Palivové články navíc mohou využívat kyslík z filtrovaného atmosférického vzduchu. Pro produkci energie jsou zároveň lokálně vzato nejčistším a nejtišším způsobem generování elektrické energie, neboť jejich vedlejším produktem je pouze čistá voda [156], [157], [158]. V současné době jsou systémy palivových článků široce využívány jak v menších i větších aplikacích typu kombinované systémy vytápění a generování elektrické energie, mobilní generátorové systémy, automotive, přenosné počítače, vojenská technika nebo pro generování elektrické energie a pitné vody na mezinárodní vesmírné stanici.

Navzdory veškerým výhodám mají vodíkové články značné limitace. Příkladem je jejich životnost, která je nepříznivě ovlivňována hlavně rapidními výkyvy ve výkonu a nečistotami, které se nacházejí ve vodíku z procesu výroby. Přestože je patrný pozitivní trend snahy překonávat tyto výzvy, stále čekáme na přelomový technologický příspěvek k řešení této problematiky.

Palivové články generují elektřinu a teplo pomocí elektrochemické reakce, která je v podstatě reverzním procesem elektrolýzy. Reakce probíhá mezi vodíkem a kyslíkem za produkce vody. Existuje řada dostupných konstrukcí palivových článků, nicméně všechny operují na stejném základním principu. Hlavním rozdílem v různých palivových člancích je chemické složení reaktantů, které vstupují do reakce [152]. Rovnice (14) znázorňuje reakci probíhající na elektrodách [152].



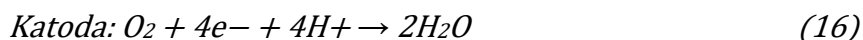
Obrázek 14 schematicky znázorňuje funkci palivového článku. Toto schéma je principiálně aplikovatelné na i na ostatní palivové články. Konstrukce zůstává stejná, mění se pouze druh paliva, vedlejších produktů membrány nebo elektrolytu.



Obrázek 14 Schéma PEM (Proton Exchange Membrane) palivového článku [159]

Palivový článek má 4 hlavní komponenty. Anodu, katodu elektrolyt a vnější obvod. Na anodě je vodík rozložen na protony a elektrony, na katodě je redukován kyslík z atmosférického vzduchu a společně obě složky reagují za vzniku vody. Na základě druhu palivového článku prochází protony nebo ionty skrz separační membránu či elektrolyt, které jsou v obou případech neprostupné pro elektrony. Ty jsou vedeny externím obvodem, který je nejčastěji napojený na baterii, kde se energie akumuluje [152]. Palivové články často produkují jen velmi malé množství proudu v důsledku nízké kontaktní plochy mezi elektrodami, elektrolytem a plynem. Další problém, který je nutný brát v potaz, je vzdálenost mezi elektrodami, neboť s rostoucí vzdáleností roste také elektrický odpor.

Reakce mezi kyslíkem a vodíkem za vzniku elektřiny je u různých typů palivových článků odlišná. V palivovém článku s kyselým elektrolytem se elektrony a protony (H^+ a e^-) uvolňují ionizací plynného vodíku na anodové elektrodě. Vzniklé elektrony procházejí externím elektrickým obvodem (využitelná elektrická energie) a putují směrem na katodu, zatímco protony jsou přenášeny elektrolytem. Současně na katodové straně vzniká voda v důsledku reakce mezi elektrony a protony. Reakce, které se dějí na anodě a katodě, jsou uvedeny v rovnicích (15) a (16) [152].



Kyselé elektrolyty a některé polymery, které obsahují volné ionty H^+ , se často nazývají „membrány pro výměnu protonů“. Tyto membrány slouží účelu přenosu protonů, protože dovolují přestup pouze iontům H^+ , tím pádem protonům. V případě, kdy by elektrony mohly procházet skrz membránu či elektrolyt, došlo by ke ztrátě elektrického proudu [155].

3.4.1 Typy palivových článků

Palivové články se liší dle jejich provozní teploty, účinnosti, využití a ceny. Palivové články jsou klasifikovány do 6 hlavních skupin na základě druhu paliva a elektrolytu [160].

- Palivový článek s alkalickým elektrolytem (AFC – Alkaline Fuel Cell)
- Palivový článek s polymerní elektrolytickou membránou (PEM – Polymer Electrolyte Membrane/Proton Exchange Membrane)
- Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell)
- Palivový článek s pevným oxidickým elektrolytem (SOFC – Solid oxide fuel cell)
- Palivový článek s taveninou alkalických uhličitánů (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell)
- Palivový článek s přímou reakcí methanolu (DMFC – Direct methanol fuel cell)

Vzhledem k tomu, že prakticky produkovat a spotřebovávat čistý vodík, bez vedlejší produkce skleníkových plynů mohou pouze první tři zmíněné technologie palivových článků, nebude zbytku z důvodu rozsahu věnována bližší pozornost.

3.4.2 Alkalický palivový článek (AFC)

Alkalické palivové články generují elektrickou energii využitím alkalického elektrolytu, nejčastěji hydroxidu draselného (KHO) ve vodném roztoku, méně často hydroxidu sodného (NaOH). Přítomnost hydroxylových aniontů (OH⁻) přestupujících elektrolytem dovoluje navození elektrického obvodu, díky kterému může dojít k extrakci energie z chemické reakce.

Na anodě dochází ke kombinaci dvou vodíkových molekul a 4 hydroxylových aniontů za produkce 4 molekul vody a elektronů. Probíhající redoxní reakce je reakcí oxidační a její průběh je dle rovnice (17) [161]:



Elektrony uvolněné v této reakci putují ke katodě skrz vnější obvod a reagují s vodou za produkce iontů (OH⁻). Na katodě jsou slučována molekula kyslíku a dvě molekuly vody. Tato reakce absorbuje 4 elektrony, a tak produkuje 4 negativně nabitě hydroxylové ionty. Tato redoxní reakce je procesem redukce dle rovnice (18) [161]:



Alkalické palivové články (AFC) běžně pracují za teplot v rozmezí 60 až 90 °C, ale modernější verze dokáží pracovat za nižších teplot v rozmezí 23 až 70 °C. Tyto AFC jsou klasifikovány jako nízkoteplotní alkalické palivové články s nízkonákladovým katalyzátorem. Nejčastěji používaným katalyzačním materiálem jsou sloučeniny niklu. Účinnost AFC přeměňovat elektrickou energii na chemickou energii je okolo 60 % a v případě kombinované produkce elektrické energie a tepla je účinnost až 80%. Jeden alkalický palivový článek dokáže generovat elektrický výkon až 20kW [162],[163].

NASA využívá alkalické palivové články na palubě ISS za účelem generování elektrické energie a pitné vody. Současně jsou využívány na palubách ponorek, lodí, vysokozdvíhových vozíků a okrajových transportačních aplikacích [164]. AFC jsou považovány za cenově nejvýhodnější typ palivových článků, neboť elektrolyt je běžně

dostupný a levný hydroxid draselný (KHO). Katalyzátorem je zároveň nejčastěji nikl, který je velmi levný ve srovnání s katalyzátory z kategorie platinových kovů.

AFC mají jednoduchou strukturu díky absenci bipolárních desek. Spotřebovávají vodík a čistý kyslík k výrobě přenosných zdrojů vody, tepla a elektřiny. Nemají žádné emise skleníkových plynů a pracují s vysokou účinností okolo 70%. Přes všechny výhody však AFC mají velmi nepříjemnou vlastnost a to, že se snadno „otráví“ oxidem uhličitým. Alkalický roztok na bázi vody (KOH) používaný v AFC jako elektrolyt absorbuje CO₂ z atmosféry přeměnou KOH na uhličitán draselný (K₂CO₃). Ten se následně váže na katalyticky aktivní materiál elektrod (platina) a tak znehodnocuje jeho schopnost vstupovat do katalytické reakce, čímž postupně snižuje celkovou efektivitu palivového článku. Proto AFC obvykle používají filtrovaný a čištěný vzduch nebo čistý kyslík, což zvyšuje provozní náklady. Jedním z cílů vědecké komunity je proto najít levnou alternativu za KHO [155], [162].

3.4.3 Palivový článek s polymerní protonovou membránou (PEMFC)

Palivové články s polymerní elektrolytickou membránou (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) mají oproti ostatním palivovým článkům vyšší proudovou hustotu a zároveň díky své konstrukci nižší hmotnost i rozměry. Oproti většině ostatních článků má pevnou polymerní elektrolytickou membránu namísto tekutého elektrolytu. Díky tomu má PEMFC jednodušší a efektivnější zatěsnění probíhajícího chemického procesu, což zpomaluje korozní jevy a zvyšuje životnost palivového článku. PEMFC taktéž pracují při relativně nízkých teplotách, díky čemuž je proces náběhu do výkonu rychlejší a dovoluje téměř okamžitou odezvu na potřebu požadovaného výkonu. Navíc mají delší životnost a jejich výroba je levnější [163], [165], [166].

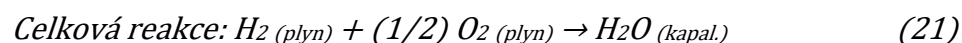
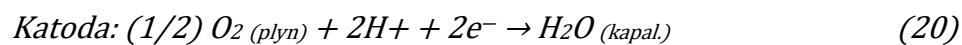
Vyjmenované důvodu předurčily PEMFC pro aplikaci v automotive, kde jsou současně primárně využívanou technologií palivových článků. Mimo automotive jsou PEMFC využívány v omezené míře také pro stacionární využití.

Zmíněná protonově vodivá membrána je vyráběna nejčastěji z perfluorovaného polymeru kyseliny sulfonové. Vložené porézní elektrody jsou nejčastěji povrchově upravené platinou. Opačná strana elektrod musí být vodou nesmáčivá. Nesmáčivosti je dosahováno například vrstvou teflonu.

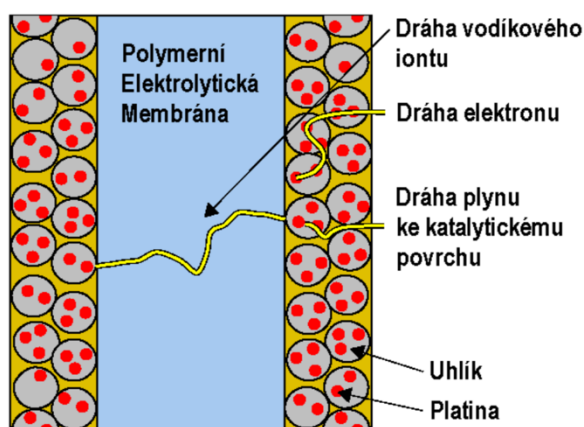
Z hlediska účinnosti platí, že čím vyšší je pracovní teplota, tím vyšší účinnosti lze dosáhnout. Je to dáno vyšší reakční rychlostí. Nicméně při pracovní teplotě nad 100 °C se voda odpařuje, a tak dochází k dehydrataci membrány, což vede ke snížení protonové vodivosti membrány. Elektrická účinnost PEMFC se pohybuje mezi 40 a 50% a výstupní výkon může být až 250 kW.

Vzhledem k nízkým provozním teplotám PEMFC je nutné použít platinu jako účinný katalyzátor. Ta je vhodná, neboť přímo nevstupuje do reakcí, ale efektivně snižuje energii potřebnou pro reakce vodíkových a kyslíkových meziproductů probíhajících na elektrodách. Zároveň účinně uvolňuje meziproducty vznikající při tvorbě výsledné sloučeniny. Na anodě platina rozkládá molekulární vodík H₂ na atomární vodík, který se rozkládá na samotný proton a elektron jak je patrné v rovnicích (19), (20), (21) [163].





Snahou konstrukce je maximalizovat povrch elektrody za účelem co největšího katalytického účinku. Elektrody jsou tvořeny porézním uhlíkem s malými částicemi platiny. Vizualizace je patrná na obrázku 15. Rozměry těchto částic se pohybují v rozmezí 2nm, díky čemuž mají velmi výhodný poměr plochy ku objemu částice, a tak mají velkou celkovou plochu dostupnou pro proces reakce za současné minimalizace celkového množství použité platiny [167].

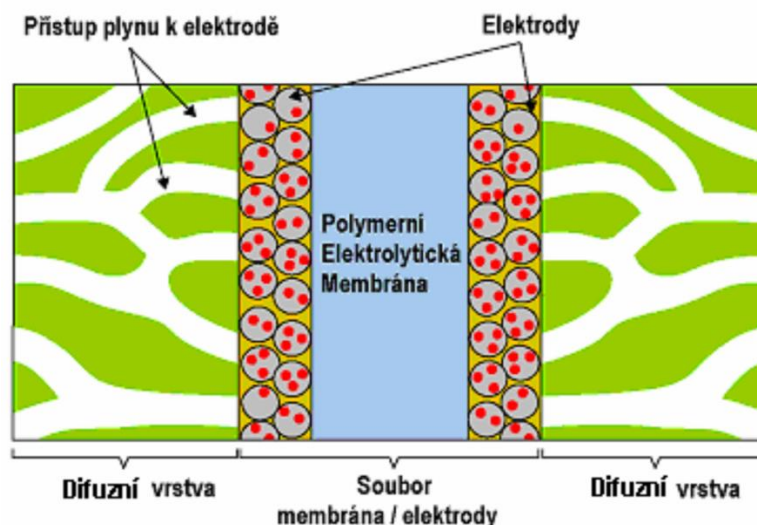


Obrázek 15 PEM s porézními uhlíkovými elektrodami a částicemi Pt [167]

Nevýhodou platiny je silná afinita vůči oxidu uhelnatému při teplotách nižších jak 150 °C. Vodík vyráběný pomocí reformování uhlíkových paliv běžně obsahuje přibližně 1 % oxidu uhelnatého. Je tedy nutné silně dbát na čistotu používaného vodíku [163].

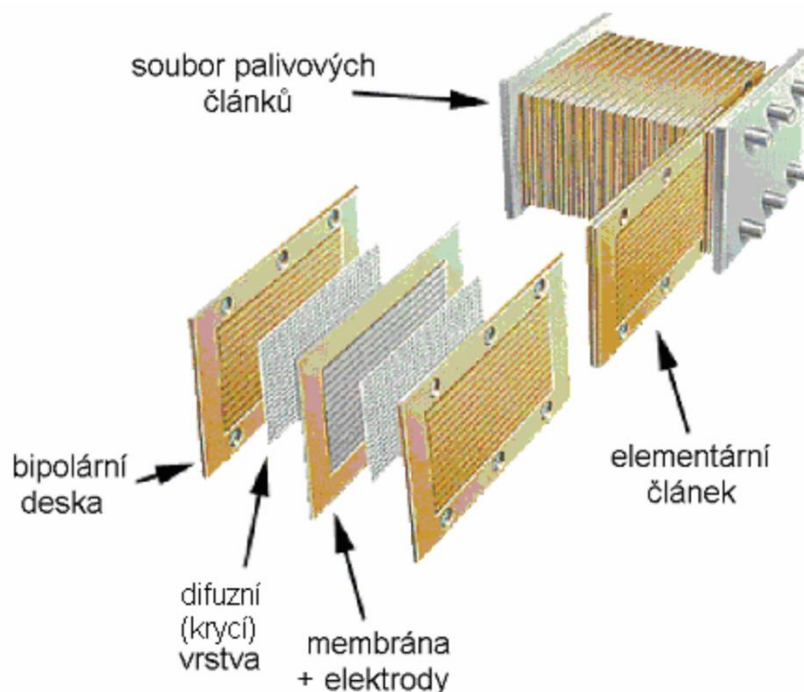
Tloušťka katalytické vrstvy se běžně pohybuje pod hodnotami méně než 10 mikronů, což představuje cca vrstvu 0,15mg Pt/cm². Tloušťka elektrolytické membrány se běžně pohybuje okolo 200 mikronů. Z druhé strany mají elektrody difúzní vrstvu, které je nejčastěji z porézního uhlíkového papíru, nebo uhlíkové tkaniny běžné tloušťky 100 až 300 mikronů, díky které dochází k efektivní difúzi reaktantů ke katalytickému povrchu elektrod. Difúzní vrstva zajišťuje rovnoměrný přísun reakčních plynů na elektrody.

Z vnější strany difúzní vrstvy je přilísována deska plnící dva účely, a to rozvod plynů ve vodíkovém článku a vyvádění elektrického proudu. Tyto desky jsou vyráběny z materiálů, které jsou nepropustné pro plyny, elektricky vodivé a zároveň lehké. Obvykle se tak vyrábí z lehkých kovů, grafitu nebo vodivých kompozitních materiálů. Na krycí vrstvu jsou z vnější strany napojeny rozváděcí kanály, jejichž struktura má zásadní vliv na efektivní rozvod reaktantů k aktivním plochám elektrod a na odvod produkované vody. Schéma je patrné na obrázku 16.



Obrázek 16 PEM-elektrody-difuzní (krycí) vrstva [167]

Souhrn zmíněných komponent tvoří celek jednoho elementárního palivového článku. Vzhledem k nízkému jmenovitému elektrickému napětí na elementárním článku se palivové články zapojují do větších souborů, což je patrné na obrázku 17. Pokud by byly elementární palivové články zapojeny klasicky sériově, byl by anodový a katodový sběrač zády k sobě, a tak by zabíraly zbytečné místo a zvyšovaly by hmotnost palivového systému. Proto byly za účelem šetření místa a hmotnosti zavedeny tzv. bipolární desky, které oddělují sousedící články. Na jedné straně bipolární desky je rozvod kanálků pro vodík a na druhé pro kyslík [163], [167].



Obrázek 17 Soubor článků PEMFC [167]

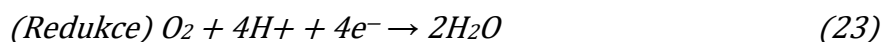
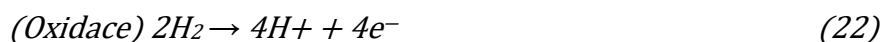
Systémy PEMFC se obvykle používají v přenosných a stacionárních aplikacích. Mezi aplikacemi PEMFC se však jako nejvhodnější jeví doprava, protože zajišťují nepřetržité dodávky elektrické energie s vysokou účinností a hustotou výkonu. Vyžadují také minimální údržbu, protože v zásobnících zdrojů energie palivových článků nejsou žádné

pohyblivé části. Vozidla s palivovými články jsou nejslibnější aplikací systémů PEMFC [163].

3.4.4 Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC)

Palivové články s kyselinou fosforečnou (Phosphoric Acid Fuel Cell) používají elektrody z uhlového papíru a tekutý elektrolyt kyseliny fosforečné (H_3PO_4). Kyselina fosforečná je čirá, bezbarvá kapalina používaná v hnojivech, detergentech, dochucovadlech a léčivech. Iontová vodivost kyseliny fosforečné je nízká za nízkých teplot. PAFC proto musí z důvodu efektivity pracovat v rozmezí teplot 150–220 °C. Nosičem náboje v tomto typu palivového článku je vodíkový iont H^+ (proton). Ty se vylučují z anody na katodu přes elektrolyt nepropustný pro elektrony, které se vracejí na katodu přes vnější obvod a vytvářejí využitelný elektrický proud. Na katodové straně se tvoří voda jako výsledek reakce mezi elektrony, protony a kyslíkem s přítomností platinového katalyzátoru, který urychluje reakce. Vyprodukovaná vodní pára se obvykle používá pro účely vyhřívání. Kontinuální provoz a spouštění systému začíná být problematické za teplot kolem 40 °C kvůli solidifikaci kyseliny fosforečné [168], [169], [170].

Vodík H_2 se na anodě rozdělí na základní 4 protony a 4 elektrony. Redoxní reakce, která probíhá na anodě, je prakticky oxidace viz rovnice (22). Na katodě probíhá redoxní reakce redukce (23), kdy se 4 protony a 4 elektrony spojí s kyslíkem za vzniku vody [23], [169], [170]:



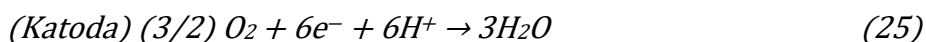
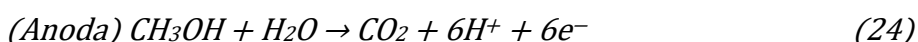
Elektrony a protony procházejí vnějším okruhem, respektive elektrolytem. Výsledkem je tvorba elektrického proudu a tepla. Teplo se obvykle využívá pro ohřev vody nebo výrobu páry za atmosférického tlaku; nicméně reakce reformování páry produkují určitý oxid uhelnatý (CO) kolem elektrod, který by mohl „otrávit“ palivový článek a ovlivnit výkon PAFC. Řešením pro snížení absorpce CO je zvýšení chemické odolnosti anody za zvýšených teplot. Za vysokých teplot je totiž CO desorbován v obrácené elektro katalyzátorové reakci na katodě. Na rozdíl od jiných kyselých elektrolytů, které potřebují vodu pro vodivost, je koncentrovaný elektrolyt kyseliny fosforečné PAFC schopen pracovat za teplot vyšších než bod varu vody.

PAFC nevyžaduje pro svůj provoz čistý kyslík, protože CO_2 neovlivňuje výkon elektrolytu nebo článku. PAFC jsou provozovány v běžné atmosféře. Kromě toho má H_3PO_4 nižší těkavost a dlouhodobou stabilitu. Počáteční náklady jsou vysoké, protože PAFC používá místo čistého kyslíku vzduch s ~21 % kyslíku, což má za následek trojnásobné snížení proudové hustoty. Proto je PAFC navržena v komínové bipolární desce, aby zvětšila plochu elektrod pro větší výrobu energie, což znamená vysoké počáteční náklady na tuto technologii. V současné době jsou systémy PAFC v komerční fázi s kapacitou až 200 kW a systémy s vyššími kapacitami (11 MW) jsou již testovány. Výroba PAFC je nákladná vzhledem k potřebě jemně rozptýleného platinového katalyzátoru, který elektrody pokrývá. Na rozdíl od AFC nemá nečistota vodíkové páry (CO_2) na PAFC vliv. Elektrická účinnost tohoto typu palivových článků se pohybuje mezi 40 a 50% a účinnost CHP okolo 85%. Obvykle se používají pro stacionární aplikace na místě [168], [169], [170].

3.4.5 Přímý metanolvý palivový článek (DMFC)

Přímý metanolvý palivový článek (Direct Methanol Fuel Cell) je typem PEMFC. Díky nízké teplotě provozu, dlouhé životnosti a rychlou reakční dobou systému je vhodným zdrojem energie pro přenosné energetické účely. Kromě toho jsou klasifikovány jako čistý obnovitelný zdroj energie.

Zdrojem chemické energie DMFC je methanol. Na anodě se methanol reformuje na oxid uhličitý (CO₂), zatímco na katodě je tvořena voda pomocí kyslíku dostupného ze vzduchu. Reakce jsou znázorněny v rovnicích (24) a (25) [163]:

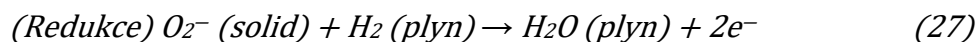
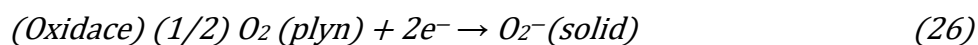


3.4.6 Palivový článek s pevným oxidickým elektrolytem (SOFC)

Palivový článek s pevným oxidickým elektrolytem (Solide Oxide Fuel Cell) jsou vysokoteplotní palivové články s pevným keramickým elektrolytem oxidu kovového.

SOFC obvykle používají směs vodíku a oxidu uhelnatého vzniklou vnitřním přetvořením uhlovodíkového paliva a vzduchu jako oxidant v palivovém článku [4]. Yttriem stabilizovaný zirkoničitan (YSZ) je nejčastěji používaným elektrolytem pro SOFC pro svou vysokou chemickou a tepelnou stabilitu a čistou iontovou vodivost [171], [172].

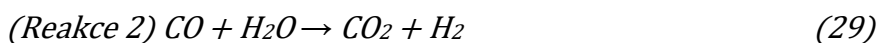
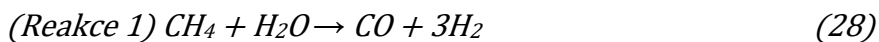
Kyslík se oxiduje redukční reakcí v katodě (vzduchová elektroda) při 1000 °C, zatímco k oxidaci paliva dochází na anodě. Anoda by měla být porézní, aby vedla palivo a přepravovala produkty oxidace paliva mimo rozhraní elektrolytu a palivové elektrody. Obě reakce jsou patrné v rovnicích (26) a (27) [174], [175].



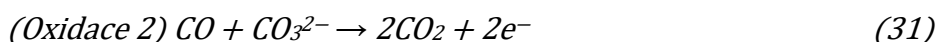
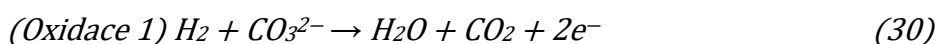
3.4.7 Palivový článek s taveninou alkalických uhličitánů (MCFC)

Palivové články s taveninou alkalických uhličitánů (Molten Carbonate Fuel Cell) jsou vysokoteplotní palivové články. Používají směs roztavené uhličitánové soli jako elektrolyt suspendovaný v porézní, chemicky inertní keramické matici z pevného beta-hlinitého elektrolytu (BASE).

V MCFC dochází k reakci na vodíkové elektrodě mezi vodíkovým palivem a uhličitánovým iontem, které reagují za vzniku oxidu uhličitého, vody a elektronů. Na anodě se přiváděcí plyn (obvykle methan CH₄) a voda H₂O přeměňují na vodík (H₂), oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO₂). Obě reakce jsou patrné v rovnicích (28) a (29) [163]:



Současně dvě elektrochemické reakce spotřebovávají vodík a oxid uhelnatý a uvolňují elektrony na anodě. Obě reakce v (30), (31)[163] používají uhličitánové ionty (CO₃²⁻), které jsou k dispozici v elektrolytu:



3.5 Shrnutí a současný stav výroby vodíku

Celkové shrnutí problematiky produkce vodíku je následující. Procesy výroby vodíku z fosilních paliv doplněné o metody zachytávání skleníkových plynů budou pravděpodobně hrát klíčovou roli v přechodu na čistou výrobu vodíku elektrolýzou z vodných roztoků. Je tomu z důvodu již existující masivní infrastruktury, která přispívá k nízké ceně takto produkovaného vodíku. Nejpravděpodobnějšími kandidáty v pro přechodové období jsou modrý vodík z důvodu relativní čistoty zemního plynu ve srovnání s ostatními uhlovodíky a paradoxně černý a hnědý vodík, neboť při procesu zplyňování uhlí je hlavním vedlejším produktem uhlík v pevném skupenství, který lze ve srovnání s ostatními procesy jednoduše uchovávat a případně dále zpracovávat. Produkce vodíku z biomasy v současnosti představuje prakticky nulovou kontribuci celkové produkce a v budoucnu tomu tak pro potřeby velkovýroby bude nejspíše nadále. Nicméně lokální produkce, například v odlehlých domácnostech, nebo zemědělských objektech, může přispívat k energetické soběstačnosti těchto entit a celkově vyšší rozmanitosti energetického mixu. Elektrolýza z vodných roztoků představuje finální cíl, ke kterému je nutné dříve nebo později dospět. V současnosti jsou všechny technologie elektrolýzy ve srovnání s produkcí z fosilních paliv neúměrně drahé (ale levnější jak biomasa) a nedávají smysl pro potřebu jinou, než maximální dostupnou čistotu vodíku (např. pro potřeby palivových článků). V současnosti nejlevnější alkalické membránové elektrolýzery mají potenciál do budoucna snižovat jejich cenu v důsledku hromadné výroby, státní podpory a pokroku v materiálovém inženýrství, které by zvyšovalo jejich životnost a účinnost.

Rekapitulace energetické účinnosti jednotlivých produkčních metod s jejich výhodami a nevýhodami je patrná v tabulce 2.

Tabulka 2 Shrnutí výhod a nevýhod jednotlivých výrobních procesů [163]

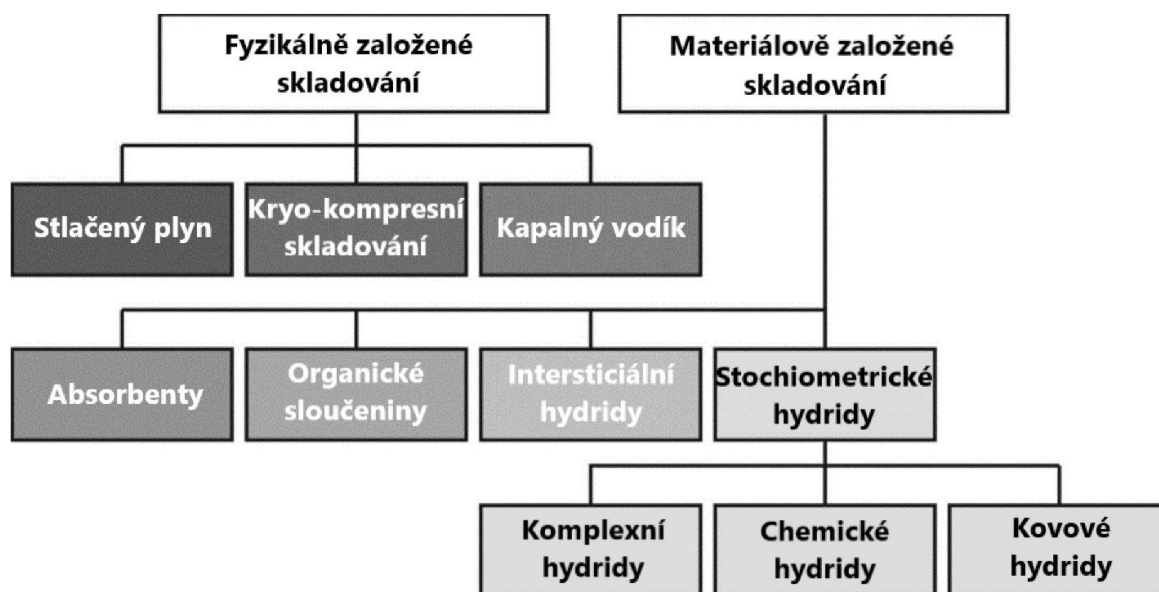
Proces	Účinnost (%)	Hlavní výhody	Hlavní nevýhody
SMR	74-85	Nejvyvinutější technologie, existující infrastruktura	Vedlejší produkt CO ₂ , závislost na fosilních palivech
POX	60-75	Otestovaná technologie, existující infrastruktura	Vedlejší produkt CO ₂ , závislost na fosilních palivech
ATR	60-75	Otestovaná technologie, existující infrastruktura	Vedlejší produkt CO ₂ , závislost na fosilních palivech
CG	50-60	Minimální plynné emise, nízký počet kroků tech. postupu	Vedlejší produkt uhlík, závislost na fosilních palivech
Pyrolýza biomasy	35-50	CO ₂ neutrální, jednoduše dostupné a levné vstupní suroviny	Tvorba dehtu, proměnlivé vstupní suroviny, jejich sezónnost a nečistoty
Zplyňování biomasy	-	CO ₂ neutrální, jednoduše dostupné a levné vstupní suroviny	Tvorba dehtu, proměnlivé vstupní suroviny, jejich sezónnost a nečistoty
Bio-fotolýza	10	Je spotřebováván CO ₂ , O ₂ je jediným vedlejším produktem, provozována za mírného tlaku a teploty	Vyžaduje světlo, nízká produkce H ₂ , nutnost objemných reaktorů, vysoká cena vstupních surovin
Tmavá fermentace	60-80	CO ₂ neutrální, jednoduše dostupné a levné vstupní suroviny, O ₂ je jediným vedlejším produktem, přispívá k recyklaci biologických odpadů.	Separace nasycených mastných kyselin, nízká produkce H ₂ , nízká účinnost přeměny, nutnost objemných reaktorů
Foto-fermentace	0.1	CO ₂ neutrální, přispívá k recyklaci biologických odpadů, může využívat různé organické zbytky a odpadní vody	Vyžaduje světlo, nízká produkce H ₂ , nízká účinnost přeměny, nutnost objemných reaktorů, citlivost na O ₂
Elektrolýza	40-60	Žádné znečištění za předpokladu použití obnovitelných zdrojů, časem ověřená technologie, existující infrastruktura, jednoduše dostupné vstupní suroviny, O ₂ je jediným vedlejším produktem, přispívá k implementaci obnovitelných zdrojů jako možný způsob ukládání energie.	Celkově nízká účinnost, náročná vstupní investice
Termolýza	20-45	Čistý a udržitelný proces, jednoduše dostupné vstupní suroviny, O ₂ je jediným vedlejším produktem	Toxické prvky, problematika koroze, náročná vstupní investice
Foto-elektrolýza	0.06	Nulové emise, jednoduše dostupné vstupní suroviny, O ₂ je jediným vedlejším produktem	Vyžaduje světlo, nízká efektivita přeměny, neefektivní fotokatalytický materiál

4 Skladování a přeprava vodíku

Systémy skladování energie hrají zásadní roli při využívání obnovitelných zdrojů energie tím, že vyrovnávají jejich proměnlivý a nepředvídatelný charakter, a tak zvyšují jejich spolehlivost a aplikovatelnost [178], [179], [180]. Uložená energie může být využívána na denní bázi, v okamžicích zvýšené denní poptávky, nebo na sezónní bázi, tedy v zimě, kdy je spotřeba energie obecně vyšší a zároveň celková produkce obnovitelných zdrojů nižší.

Vodík má nejvyšší obsah energie na jednotku hmotnosti (120 MJ/kg H₂), ale jeho objemová hustota energie je v porovnání s uhlovodíky velice nízká. Při standardním atmosférickém tlaku a teplotě 25 °C je hustota vodíku pouze 0,0824 kg/m³, zatímco hustota vzduchu je za stejných podmínek o řád vyšší a to 1,184 kg/m³. Nízká hustota vodíku má za následek extrémně malý energetický obsah vodíku, který je 0,01 MJ/l H₂ za atmosférického tlaku a 8,5 MJ/l H₂ pro zkapalněný H₂ (LH₂). Pro srovnání, methan a benzin mají objemový obsah energie za atmosférického tlaku 0,04 MJ/l a 32 MJ/l [178], [179] [182].

Metody skladování vodíku se dělí na skladování na fyzikální bázi a skladování na materiálové bázi. Rozpad je patrný na obrázku 18.



Obrázek 18 Rozpad jednotlivých metod skladování vodíku

Pro hodnocení množství energie či látky možné uskladnit ve skladovacím systému byla definovaná gravimetrická a volumetrická hustota.

Gravimetrická hustota definuje množství vodíku, které může být skladováno na jednotku hmotnosti skladovacího systému (SS). V podstatě je hodnota vyjádřena jako poměr kg_{H₂}/kg_{SS}. Výsledná hodnota tak může být vyjádřena v procentuálním poměru (wt %), nebo také v jednotkách kWh/kg systému.

Volumetrická hustota systému představuje v podobném smyslu objemové množství uskladněného vodíku na objemové množství skladovacího systému. Může podobně definovaná jako kg_{H₂}/L_{SS} anebo jako kWh/L_{SS}.

Cíle stanovené americkým institutem DOE (Department Of Energy) pro gravimetrickou hustotu a objemovou hustotu skladování vodíku jsou patrné v tabulce 3.

Tabulka 3 Cílové hodnoty gravimetrické a volumetrické kapacity dle DOE

Skladovací parametr	Jednotky	2020	2025	Cílová hodnota
Gravimetrická kapacita systému				
Využitelná specifická energie H ₂ (celková využitelná energie/max. hmotnost systému)	kWh/kg (kg H ₂ /kg _{system})	1.5 (0.045)	1.8 (0.055)	2.2 (0.065)
Volumetrická kapacita systému				
Využitelná energetická hustota H ₂ (celková využitelná energie/max. objem systému)	kWh/l (kg H ₂ /l _{system})	1.0 (0.030)	1.3 (0.040)	1.7 (0.050)

V současnosti jsou nejčastějšími způsoby skladování vodíku v plynné nebo kapalné formě, ale ani jeden z nich nesplňuje cíle DOE.

Nízká objemová energetická hustota vodíku je významnou překážkou účinného a ekonomicky smysluplného skladování vodíku, a v konečném důsledku i úspěchu vodíkové ekonomiky. Volumetrická i gravimetrická hustota představují kritické měřítko celkové výkonnosti a vhodnosti systému skladující vodík pro určité aplikace. V ideálním případě by SS měl docílit jak vysoké gravimetrické, tak volumetrické hodnoty, nicméně v praxi jdou často tyto metriky proti sobě, a proto je nutné dělat kompromisy v jejich hodnotách. V rozvinutém vodíkové ekonomice se očekává, že vodík bude využíván jak pro stacionární, tak pro dopravní účely. Pro potřeby stacionárního skladování nehraje volumetrická i gravimetrická hustota tak zásadní roli. Pro dopravní aplikace jsou však obě vlastnosti rozhodující, neboť prostor i hmotnost je u dopravního prostředku limitovanou hodnotou. Nicméně objemová hustota energie je sestupně pro velkoprostorová vozidla typu lodě, vlaky a kamiony relativně méně důležitá [182].

Pro využití ve vozidlech je zapotřebí dostatečné množství vodíku, aby bylo možné ujet přiměřenou vzdálenost bez opětovného doplňování paliva. Proto je zapotřebí způsob skladování, který poskytuje jak vysokou gravimetrickou hustotu energie, tak vysokou objemovou hustotu energie. Kromě toho jsou nezbytnými požadavky mírné provozní podmínky (primárně teplota), nízká změna entalpie a rychlá kinetika skladování a uvolňování vodíku. Dalšími důležitými faktory jsou bezpečnost, nízké náklady a přijetí veřejností.

Existuje řada fyzikálních a chemických technik skladování vodíku se specifickými vlastnostmi a skladovací kapacitou, které mohou být výhodné pro rozvoj budoucího vodíkové ekonomiky. Několik příkladů metod skladování s avizovanými volumetrickými a gravimetrickými kapacitami je patrných v tabulce č. 4.

Tabulka 4 Volumetrické a gravimetrické hodnoty jednotlivých metod skladování vodíku [89]

Metoda skladování	Volumetrická kapacita (g/L)	Gravimetrická kapacita (g/kg)
Stlačený vodík (700 bar)	40-70	4.2-5.5
Kapalný vodík	70	0.7
Kryo-kompresní vodík (350 bar)	56	4.4
Kovový hydrid (TiFeH ₂)	50-90	1.5-2.0
Kovový hydrid (MgH ₂)	100-140	3.6-7.6
Čpavek (NH ₃)	10-15	0.1-0.2
Organické kapalně nosiče vodíku	60-80	4.0-5.0

Čtyři esenciální, nicméně často opomíjené vlastnosti systémů skladující vodík jsou mohutnost přestupu tepla, rychlost uložení a uvolnění vodíku, pracovní teploty [11].

Účelem následujících podkapitol je představit přehled v současnosti dostupných metod skladování vodíku a poskytnout čtenáři informace potřebné pro úvodní zasvěcení do problematiky jednotlivých technologií. [181]

Z hlediska přepravy a distribuce vodíku H₂ existují dva možné způsoby. První kategorie se týká dopravních prostředků pro hromadnou přepravu, tedy přívěšů nákladních vozidel, železničních cisternových vozů a lodních kontejnerů, zatímco druhá zahrnuje potrubí [99].

Nízká nosnost spolu s nedostatečnou schopností manipulovat s H₂ konvenčními prostředky první kategorie vede k vysokým nákladům na dodávky [96]. Budoucí přepravní a distribuční systém H₂ by mohl vypadat jako současné plynovody pro přepravu zemního plynu. Tento systém by byl představitelný jako součást soustavy sítě, včetně elektřiny a zemního plynu [100]. V důsledku toho jsou nutné významné inovace, protože ztráty způsobené v důsledku přepravy methanu potrubím a elektřiny elektrickou sítí na velké vzdálenosti jsou podobné a to přibližně 5–7 %, zatímco použití stejných potrubí pro H₂ by se ztráty zvýšily v důsledku fyzikálních vlastností vodíku až na 20 % [101].

Vedle použití v chemickém a ropném průmyslu lze H₂ použít ve spalovacích motorech, palivových článcích, turbínách, sporácích a plynových kotlích [24]. Pokud jde o jednoduchost, modularitu a ochranu životního prostředí, palivové články mají potenciál v sektoru výroby energie, vytápění a dopravy. Polymerové elektrolytové palivové články (PEMFC) budou schopny poskytnout od několika kW až po stovky kW pro výrobu energie a kogeneraci v obytných a průmyslových aplikacích a dvakrát až třikrát vyšší účinnost než u konvenčních vozidel, zatímco roztavené uhlíčanové palivové články (MCFC) a palivové články s pevným oxidem (SOFC) budou k dispozici pro distribuovanou výrobu a průmyslovou kombinovanou výrobu od zhruba stovek kW až po desítky MW [100].

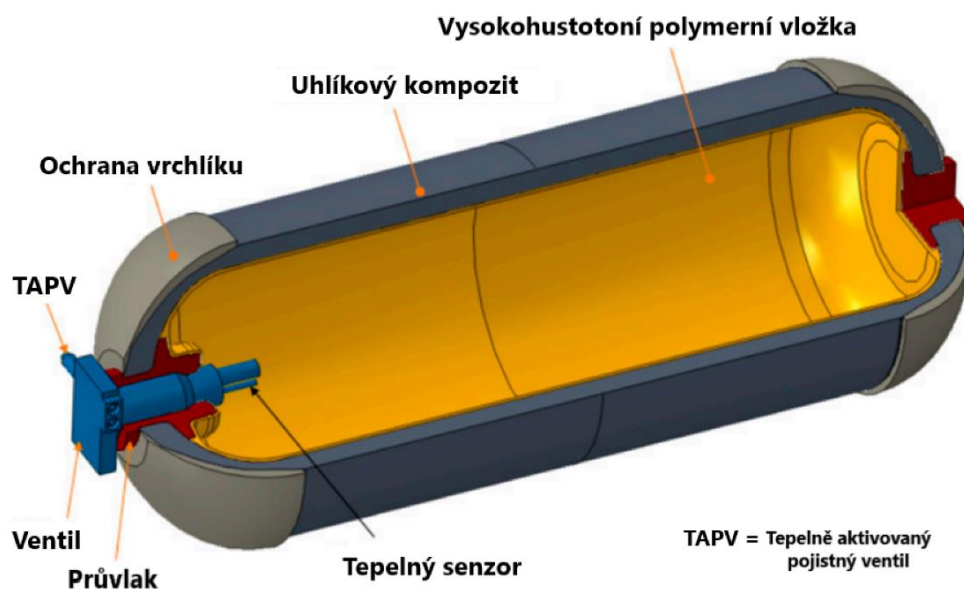
Nicméně vzhledem k tomu, že realizace vodíkového hospodářství s vnitrostátní distribuční soustavou jsou daleko, je na místě nejprve upřednostňovat navrhovaná řešení podporující využití místních malých vodíkových generátorů pro menší stacionární i mobilní aplikace [101]. Pokud jde o vozidla na bázi vodíku, jsou dvěma zvažovanými alternativami buď přímé skladování H_2 poskytované čerpacími stanicemi, nebo nepřímá, palubní výroba H_2 z methanolu [23], [22]

4.1 Skladování stlačeného vodíku

Skladování vodíku za vysokého tlaku je nejrozšířenější a technologicky nejrozvinutější metodou skladování vodíku [177], [183], [184], [185], [186], [187]. Široká adopce pramení z vysoké rychlosti plnění a uvolňování vodíku z tlakových nádob [189]. Kromě toho po kompresi již není nutné vynakládat další energii pro uvolnění vodíku z nosiče [190], [191]. Téměř 80% hydrogenačních procesů po celém světě využívá vysokotlaké metody skladování vodíku, jak v oblasti jeho skladování, tak v oblasti dopravy [192]. Pro použití ve vozidle je však nutný extrémně vysoký tlak o hodnotě 700 až 1000 bar [184]. Pro natlakování vodíku na 700 bar činí spotřebovaná energie asi 10 % energetického obsahu plynu, což ovlivňuje celkovou ekonomii procesu [193]. S rostoucím tlakem z 1 baru na 700 bar se hustota vodíku zvyšuje z 0,1 g/l na 40 g/l a objemová hustota energie z 0,0033 kWh/l na 1,32 kWh/l. Limitujícími faktory pro skladování vodíku za vyšších tlaků je tedy cena a bezpečnost materiálů, ze kterých jsou vyráběny tlakové nádoby. [190].

4.1.1 Typy nádob pro tlakové skladování

Vodík je nejčastěji skladován ve válcových nádobách, které jsou skladnější a jednodušší pro implementaci do dopravního prostředku. Model tlakové nádoby je patrný na obrázku 19. Tlaková nádoba musí být vyrobena z lehkého a levného materiálu, který dokáže dlouhodobě odolávat vysokému tlaku. Vybraný materiál musí být schopen odolat difuzi vodíku a s tím spojenou vodíkovou křehkostí.



Obrázek 19 Tlaková nádoba typu IV s kompozitním přebalem v současnosti „state of art“ skladování vodíku v automotive [187]

Na základě výše uvedených kritérií se pro skladování stlačeného vodíku používají čtyři různé typy nádob [187], [194], [195], [153].

Typ I: Jedná se o nejlevnější variantu [153]. Nádoby jsou vyrobeny z kovových materiálů a jsou schopné odolávat tlaku do 30 MPa [194], [195]. S rostoucím tlakem vodíku roste také tloušťka stěny. Tím se zvyšuje hmotnost tlakové nádoby a podstatně se snižuje čistá hustota gravimetrické energie vodíku. Nádoby typu I nabízejí extrémně nízkou hustotu gravimetrické energie kolem 1 wt% H₂ [194], [195], [200]. Nejběžněji používaným materiálem pro konstrukci je ocel nebo slitiny hliníku [187], [194].

Typ II: U těchto nádob je kovová stěna válcové nádoby obalena kompozitem složeným z nejčastěji uhlíkových vláken a pojiva [194], [195]. Ve srovnání s typem I mají o 30-40 % nižší hmotnost, nicméně zhruba o 50 % vyšší cenu [153]. Díky nižší hmotnosti mají také vyšší gravimetrickou hustotu.

Typ III: Jsou vyrobeny z kompozitních materiálů z uhlíkových vláken (plast vyztužený uhlíkovými vlákny, CFRP) z vnitřku vyložených nejčastěji hliníkem, primárně z důvodu maximálního snížení úniku vodíku porézním kompozitem [177]. Většina mechanického namáhání je přenášena na kompozit. Nádoby typu III jsou pevné a lehké, ale mají nízkou tepelnou vodivost, což představuje komplikaci při plnění tlakové nádoby, při kterém dochází k ohřevu nádoby na vysoké teploty, které negativně ovlivňují kohezi uhlíkového kompozitu [177]. Jsou vhodné pro aplikace vyžadující tlak 450 bar [153]. Lze je však použít až do tlaku 700 bar.

Typ IV: Podobně jako typ III jsou vyrobeny výhradně z kompozitních materiálů. Liší se však tím rozdílem, že vložka v typu III je zpravidla kovová a přispívá ≥5 % k mechanické pevnosti [194], [195]. U typu IV je vložka většinou polymerní jako u vysokohustotního polyethylenu (HDPE) [194], [195]. Používají se také pro skladování vodíku při tlaku 700 bar.

Druh nádoby typu V je modifikací typu IV s výztužnými kostrami výplní prostoru [196] a je navržen tak, aby měl ještě vyšší objemovou a gravimetrickou hustotu vodíku. Tyto nádoby však zatím nejsou komerčně dostupné. Podrobnější konstrukční rysy zásobníků vodíku uvádí Barthelemy a kol. [194].

Tabulka 5 Přehled materiálů jednotlivých typů tlakových nádob [92]

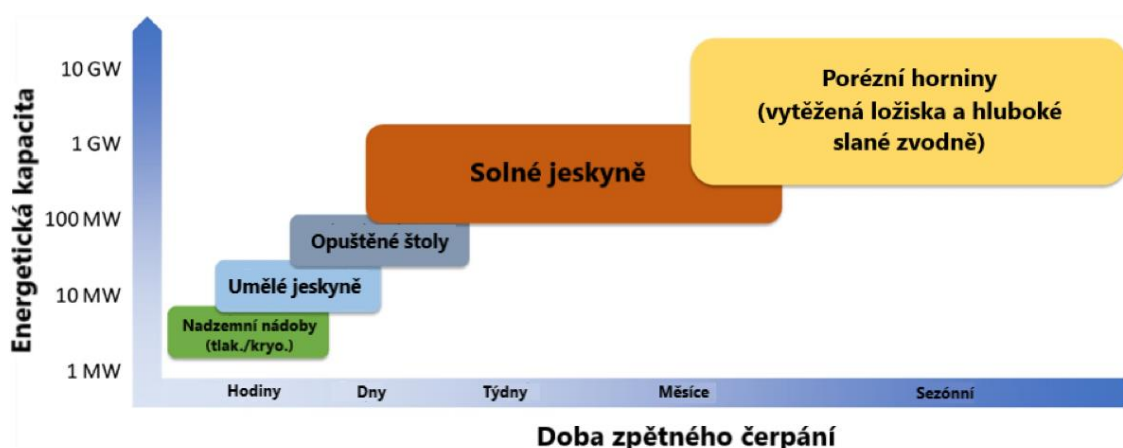
Typ tlakové nádoby	Materiály	Běžný tlak (bar)	Cena (EUR/kg)	Gravimetrická hustota (% celkové váhy systému)
Typ I	Celokovová konstrukce	300	75	1.6-2.0
Typ II	Převážně kovová konstrukce, kompozitní přebal	200	79	2.0-2.5
Typ III	Kovová vložka, kompozitní přebal	700	638	1.5-2.5
Typ IV	Celo kompozitní konstrukce	700	577	1.2-1.5

Vodík skladovaný při tlaku 700 bar v nádobách typu III nebo typu IV poskytuje uspokojivou gravimetrickou hustotu s dobou doplňování paliva kratší než 3 minuty a dojezdem 500 km na cca 5kg vodíku [197]. Při skladování v nádobách typu IV o tlaku 700 bar má vodík hustotu energie 5,7 MJ/l [187]. Palubní tlakové nádoby jsou však méně přijímány veřejností [183], neboť mají zvýšené riziko výbuchů v důsledku možné dopravní nehody. Vzhledem k vysoké těkavosti vodíku však při porušení tlakové nádoby dochází velmi rychle k rozptýlení do okolní atmosféry na koncentraci, která již není nebezpečná. Za účelem snížení tlaku ze 700 bar na vstupní tlak do palivového článku je nutná sofistikovaná technologie ventilů, což navyšuje cenu celého systému. Praktické problémy s tankováním při 700 bar [199] a s tím spojené bezpečnostní problémy na čerpacích stanicích jsou rovněž nezanedbatelné. Vyžadovaná infrastruktura pro vodíková paliva včetně její přepravy a výdeje je taktéž velice nákladná, nicméně s rostoucí adopcí a dospíváním vstupních technologií lze očekávat klesající nákladovost [183], [200].

4.1.2 Skladování stlačeného vodíku v podzemních rezervoárech

Skladování energie pro sezónní účely ve střední Evropě by se současnou cenou za kWh uskladněné energie dostupnými metodami bylo neuskutečnitelné. Z toho důvodu je intenzivně studována možnost skladování stlačeného vodíku v podzemních geologických formacích, jako jsou solné jeskyně, zvodně a vyčerpané zásobníky zemního plynu/ropy. Ty mohou poskytnout dostatečnou skladovací kapacitu pro skladování velkého množství vodíku. Kromě skladovací kapacity je skladování vodíku v těchto strukturách bezpečnější ve srovnání s nadzemním skladováním kvůli absenci kontaktu s atmosférickým kyslíkem (směs vodíku a kyslíku je výbušná téměř v jakékoliv koncentraci). Možnost skladování velkého množství vodíku do podzemních rezervoárů činí myšlenku sezónního skladování energie ekonomicky životaschopnou, a ve střednědobém horizontu potenciálně ekonomicky uskutečnitelné [202], [201].

Povrchové systémy skladování vodíku mají limitovanou kapacitu skladování a rychlost zpětného uvolňování vodíku. Podzemní systémy skladování v solných jeskyních a porézních strukturách (vytěžená ložiska uhlovodíků, solné zvodně) mají podstatně vyšší potenciál skladování energie v řádově větším měřítku, což je patrné na obrázku 20.



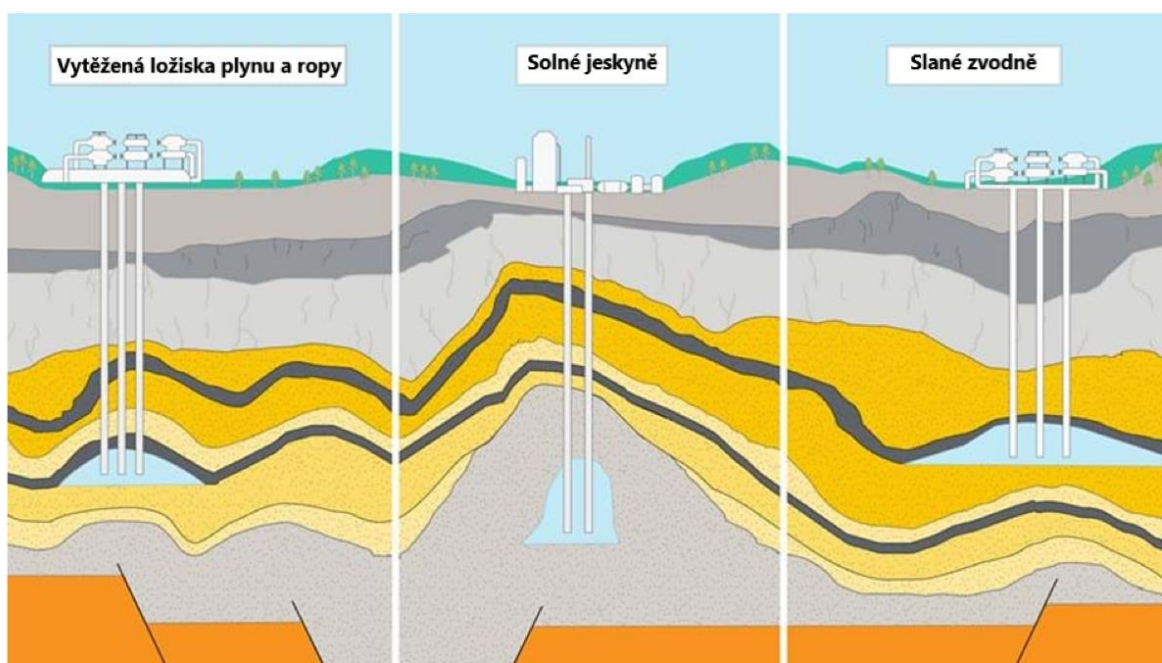
Obrázek 20 Graf znázorňující potenciální energetickou kapacitu jednotlivých metod v závislosti na racionalitě doby zpětného čerpání vodíku [226]

Podle Taylora a kol. (1986) je podzemní skladování nejlevnější metodou pro skladování velkého množství plynného vodíku, neboť využívají již existující skladovací

prostory [203]. Koncepce skladování plynů (přírodních plynů), zejména v geologických podzemních formacích, byla poprvé úspěšně testována v roce 1915 na částečně vyčerpaném plynovém poli Ontario v Kanadě. Bylo zjištěno, že charakter podzemního skladování vodíku v mnoha ohledech podobný skladování zemního plynu. Díky tomuto zjištění většina minulých i probíhajících projektů zabývajících se podzemním skladování vodíku využívá zkušenosti nabyté podzemním skladováním zemního plynu.

Skladovací systémy v solných jeskyních jsou v porovnání s ostatními zmíněnými metodami podzemního skladování snadno ovladatelné. Plyn může být injektován a extrahován vícekrát za rok. Patří mezi ideální možnosti pro udržení zásob energie ve špičce [61]. I přes omezení kapacity byl úspěch skladování v solných jeskyních již podrobně diskutován v různých studiích literatury [204], [205], [206], [207], [209].

Znázornění jednotlivých podzemních útvarů je patrné na obrázku 21.



Obrázek 21 Znázornění podzemních útvarů schopných jímat vodík

Solné jeskyně

Solné jeskyně jsou vhodné pro skladování různých plynných látek za vysokých tlaků. Jedná se o umělé, člověkem vytvořené elipsoidní objekty v podzemních solných usazeninách, které jsou vybudovány z povrchu kontrolovaným vstřikováním vody do studny v solné hornině. Tento proces se nazývá rozpouštěcí těžba [204], [207]. Na základě požadavků a technických možností mohou být vybudovány až v hloubce 2000 m, o objemu 1 000 000 m³, výšce 300–500 m a průměru 50–100 m, což umožňuje skladovat plyn ve velkém množství [207]. Obecně platí, že pro podzemní skladování vodíku v solných jeskyních se tlak během provozu pohybuje v rozmezí 30–80 % litostatického tlaku [202].

Specifické geologické podmínky, jako je těsnost, příznivé mechanické vlastnosti a odolnost soli vůči chemickým reakcím, činí ze solných jeskyní praktickou možnost pro skladování vodíku [61]. Navíc viskoplastické atributy evaporitických hornin napomáhají

jejich lepší těsnící funkci a vzhledem k tomu, že solné jeskyně jsou mechanicky stabilní, činí tento proces (vstřík-odběr) adaptabilním a vhodným pro střednědobé a také krátkodobé skladování. Vysoká salinita prostředí solné jeskyně také efektivně brání mikrobiálním reakcím a s nimi spojenou ztrátou vodíku, například produkcí methanu [208].

V případě solných jeskyní ovlivňuje hloubka jeskyní kapacitu skladování (lito statickým tlakem). Čím hlouběji jeskyně je, tím vyšší tlak horniny působí na její stěny, což příznivě napomáhá k vyšším skladovacím tlakům. Na druhou stranu, pokud je jeskyně blíže k povrchu, je zapotřebí nižší množství tzv. polštářového plynu, který udržuje dostatečný vnitřní tlak pro stabilitu stěn kavity a pomáhá zajišťovat přetlak pro efektivnější odčerpávání plynu zpět z rezervoáru.

Zvodně

Zvodně jsou tvořeny pórovitým a propustným médiem, které je vyplněno čerstvou nebo slanou vodou. Zvodně lze nalézt po celém světě, což z nich činí dobrou volbu pro podzemní skladování vodíku. V literatuře byly popsány případy skladování vodíku ve zvodních, což z nich vzhledem k jejich počtu dělá potenciálně atraktivní způsob uchovávání vodíku [209].

Zvodně vznikají kombinací geologických a hydrologických procesů. Obecně vznikají po dlouhou dobu v rozmezí od tisíců do milionů let [209].

Prvním krokem při tvorbě zvodně je uložení sedimentu nebo horniny, která je porézní a propustná. Postupem času, jak se na vrchní porézní a propustnou vrstvu ukládá více sedimentu nebo horniny, hmotnost překrývajícího se materiálu vrstvu stlačuje a snižuje její poréznost. Pokud je však vrstva dostatečně hluboko a ji překrývající vrstvy jsou nepropustné, porézní vrstva se může nasýtit vodou a vytvořit zvodně.

Podmínky potřebné pro skladování vodíku v podpovrchových hlubokých zvodních jsou:

- dobré vlastnosti zásobníku hostitelské horniny
- přítomnost nepropustné vrstvy, která zabraňuje migraci skladovaného plynu [209].

Jak je vodík vstříkován do zvodně, která je naplněna vodou, dochází v důsledku rozdílných hustot mezi kapalinou a plynem k vytlačování vody do stran. Dochází tak k nárůstu tlaku porézního média, protože je přidáván vodík ve stejném objemu bez odebrání kapaliny. Nevýhodou zvodní je potenciální problematika vzniku dvojfázového toku (vodíku a vody) při zpětné extrakci vodíku z rezervoáru [208], [210], [209].

Existuje řada rizik a jevů, které ovlivňují provoz skladování vodíku, jako například riziko nedetekovaného úniku vodíku a jevy biochemické reakce nebo reakce vodíku s minerály přítomnými v hornině ložiska. Navíc zásadní informace, jako je struktura a vlastnosti hornin zvodní, které jsou esenciální pro charakterizaci takových podpovrchových útvarů, jsou ve srovnání s informacemi dostupnými pro vyčerpané zásobníky plynu a ropy strohé a k dispozici jen zřídka. Proto je nutné provést více nových vrtů a více laboratorních studií, aby se předešlo jakémukoli potenciálnímu riziku, které by mohlo zvýšit náklady na provoz a bezpečnost celého procesu [208], [210], [209].

Vytěžená ložiska ropy a zemního plynu

Uhlovodíková ložiska jsou geologické jímky, které jsou nejčastěji uzavřeny nepropustnou vrstvou vrchní horniny a obvykle podpořeny zvodní ze dna nebo z okrajů. Vyčerpané uhlovodíkové nádrže jsou nejvhodnější možností pro podzemní skladování plynu, a to díky svým dobře identifikovaným geologickým strukturám, dobré těsnosti, celistvosti, a hlavně z důvodu již existující infrastruktury zbylé po těžebních operacích.

Nejlépe prozkoumané podzemní struktury jsou vyčerpaná plynová ložiska, pro která jsou k dispozici téměř všechny potřebné informace. Dále mají léty prokázanou těsnost vrchních hornin, které uchovávaly uhlovodíky po miliony let, než došlo k jejich využívání pro potřeby člověka. Existence zbyvajících plynu v ložisku, který není ekonomické extrahovat, je považována za výhodu, protože může fungovat jako polštářový plyn. Na druhou stranu představuje i nevýhodu z hlediska čistoty zpětně čerpaného vodíku, na kterou jsou vodíkové články náchylné. Při plánování a projektování zařízení potřebných pro podzemní skladování vodíku, nebo zemního plynu ve vyčerpaném ložisku je důležité ukončit těžbu plynu v optimálním čase, což vede k úsporám jinak nutných na zpětné natlakování ložiska polštářovým plynem. Zároveň pokud je ložisko po ukončení těžby necháno svému osudu, dochází po době k zaplnění kavity vodou, kterou je následně nutné odčerpat, což vede k ekonomické zátěži celé operace. Následně skladovaný vodík je možné natlakovat na vyšší tlak, než pod kterým byl původně v ložisku zemního plynu [209].

Využití vyčerpaných ložisek ropy pro skladování vodíku vyžaduje další komplexní studie. Současná nejistota v ohledu technické realizace pramení z potenciálních chemických reakcí se zbytkovou ropou v rezervoáru za vzniku methanu, který vodík efektivně znečišťuje. Na rozhraní vodík-ropa jsou možné více kontaktní interakce mezi ropou a vodíkem, které vedou ke snížení čistoty vodíku. Rozpuštění vodíku ve zbylém oleji může navíc způsobit ztrátu vodíku.

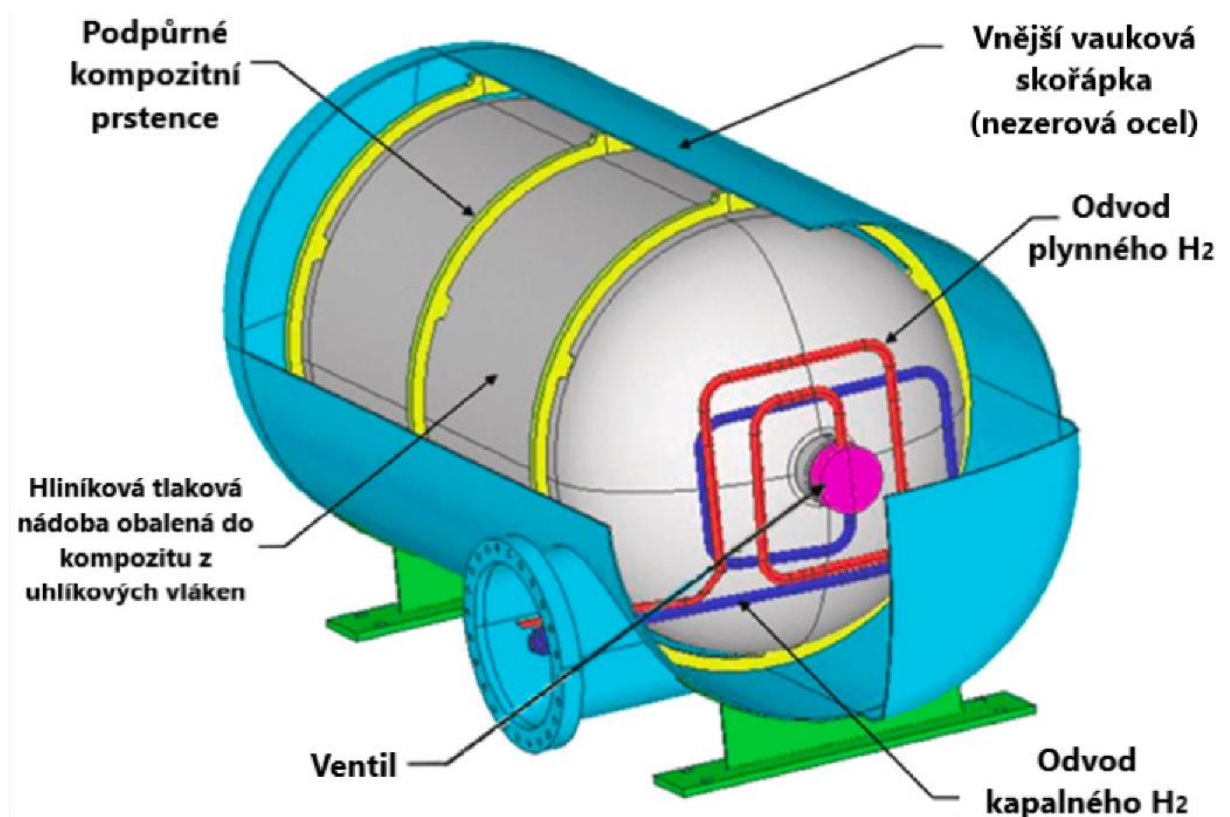
4.2 Skladování zkapalněného vodíku

Základní podmínkou výroby kryogenického zkapalněného vodíku (LH_2) je snížení jeho teploty na -253 °C (20 K), tedy na teplotu varu molekulárního vodíku za atmosférického tlaku [223]. Zkapalněný vodík má hustotu 71g/l, což je přibližně 1,8 krát vyšší hustota v porovnání s vodíkem skladovaným pod tlakem 700 bar za teploty 15 °C (288 K). Vzhledem k velmi nízkému bodu varu molekulárního vodíku, je nutné vynaložit velké množství energie na provoz komplexního systému chlazení. Celkem je nutné na proces zkapalnění vynaložit přibližně 36-45 % celkové energie vodíku, což silně ovlivňuje finální cenu na kg vodíku [227], [224], [211].

Nádoba na zkapalněný vodík není běžně navržena tak, aby odolávala vnitřnímu tlaku. Prioritou je maximální izolace kryogenické tekutiny, jejíž snahou je minimalizovat vnik tepla z okolního prostředí na minimum [229]. Pomalu rostoucí teplota zkapalněného vodíku vede k navyšování jeho tlaku. Vzhledem k tomu, že nádoby na zkapalněný vodík nejsou dimenzovány pro odolávání vnitřního tlaku, dochází ke kontrolovanému uvolňování tlaku přetlakovým ventilem. Tento proces je v literatuře označován jako „Boil Off“ [230], [231], [232]. Vzhledem k tomu, že izolace nádob není perfektní, dojde postupem času k úniku veškerého vodíku z nádoby. Rychlost úniku je závislá primárně na velikosti nádoby, aktuálním množství vodíku v nádobě, kvalitě izolace

a okolním podmínkám. Malé nádoby na zkapalněný vodík mají únik přibližně 1-2 % celkového objemu za den, což je pro účely automotive velmi nepraktické. U velkých nádob je Boil Off podstatně nižší. Kryogenické nádoby o velikosti 50m^3 mají Boil Off kolem 0.4% za den, pro nádoby o velikosti $20,000\text{ m}^3$ je již kolem hodnoty 0.06 % za den [212].

Velké kryogenické nádoby mají příznivější proporci mezi svým objemem a plochou izolace. Z toho důvodu je jednodušší docílit nižších hodnot odparu [233]. Nejprůzračivější tvar nádoby je koule, která má nejvyšší poměr objemu ke své ploše. Hypotetická kulová nádrž obklopená 25 mm izolačním materiálem, schopná pojmout 5 kg vodíku, nepřekročí objemovou a gravimetrickou hustotu energie 6,4 MJ/L, respektive 7,5 wt % [234]. Kinetika uvolňování zkapalněného vodíku z nádoby není problematická a je srovnatelná s rychlostí uvolňování stlačeného vodíku.



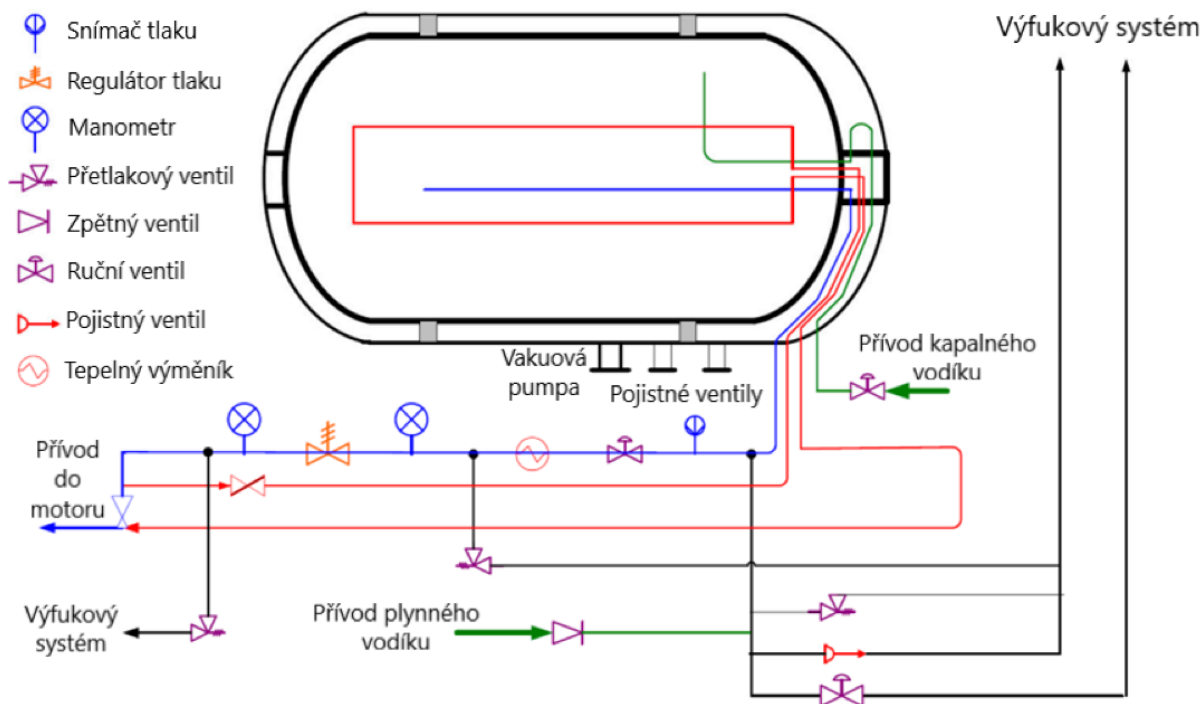
Obrázek 22 3D model běžné kryogenické nádoby pro skladování vodíku [228]

Kapalný vodík je použitelný tam, kde je požadována vysoká hustota energie a odpařování je kvůli okamžitému využití méně problematické. Lze uvažovat o dopravních letadlech, neboť jsou letově vytížené prakticky na maximum a tankování probíhá na určených místech. Objemová hustota energie kapalného vodíku je však téměř čtyřikrát nižší než hustota energie kerosinu [235], [236], a to i bez započtení objemu potřebného pro izolaci. Z toho důvodu má kapalný vodík nepříjemně nízkou objemovou hustotu pro jeho praktické využití v komerčním letectví, neboť by došlo k výraznému snížení využitelného prostoru letadla a jeho doletu. Zkapalněný vodík je nicméně hlavním palivem využívaným pro pohánění vesmírných raket na tekuté palivo. V porovnání s kerosinem má vodík sice nižší objemovou hustotu energie, nicméně jeho hmotnost je nižší v porovnání s kerosinem. Zároveň rychlost výfukových spalin zkapalněného vodíku je výrazně vyšší v porovnání s kerosinem.

Skladování kapalného vodíku je vyspělou technologií a je základem stávající sítě průmyslové infrastruktury pro skladování a dodávky.

4.3 Kryokompresní skladování

Kryokompresní skladování vodíku je hybridní metodou kombinující stlačování a kryogenní zkapalňování vodíku [216]. Nádoba musí být konstruována tak, aby byla jednak dobře izolovaná a zároveň aby byla schopná odolávat vnitřnímu tlaku. Kryo-kompresní vodík (CCH_2) má relativně vysokou energetickou hustotu a poměrně přijatelnou cenu, která je výhodnější s rostoucí kapacitou [217]. BMW představilo prototyp kryokompresní nádoby dosahující hodnot gravimetrické a volumetrické hustoty 5.4 wt% a 4 MJ/l. Rychlost odpařování dosáhla hodnoty 3-7 g/h, což při běžném objemu vodíkové nádrže osobního automobilu (cca 5kg vodíku) představuje Boil Off přibližně 1.2 % denně [218]. Vzhledem k relativně vysokému objemu vodíku v nádrži by i po delší době, po kterou by automobil byl zaparkovaný, v nádrži zůstalo převážné množství paliva [219]. Kinetika uvolňování vodíku této technologie není problematická, vzhledem k tomu, že nedochází k žádným fyzikálně-chemickým vazbám, které by bylo nutné vázat, nebo rozvazovat.



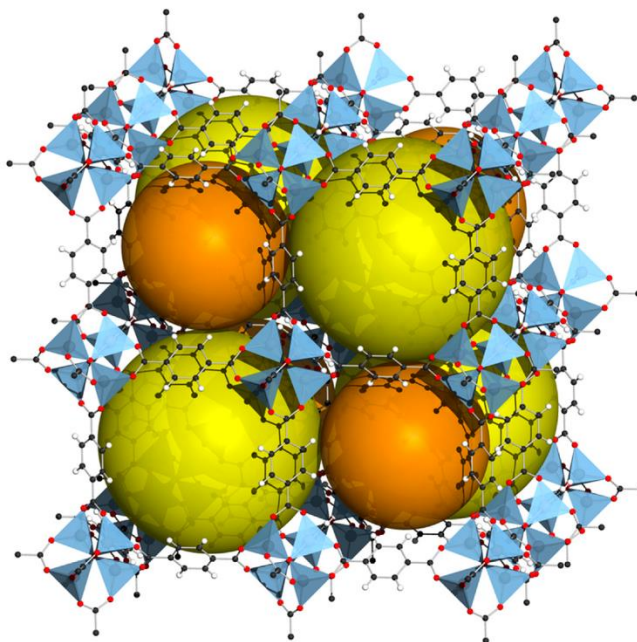
Obrázek 23 Schéma kryokompresní nádoby pro skladování vodíku [90]

Z pohledu účinnosti systému lze kryokompresní systémy považovat za nadřazené vůči čistě kryokapalnému vodíku a z důvodu nižších hodnot odpařování. V porovnání s tlakovým vodíkem o tlaku 700 bar a pokojové teplotě je zapotřebí výrazně méně vysokopevnostních materiálů pro výrobu, což je pozitivní z environmentálního hlediska pozitivní [220]. Izolace je běžně docilována pomocí vakua [221] a tlak média je držen pomocí vysokopevnostních materiálů, kdy vakuum ani vysokopevnostní materiály nejsou zdraví škodlivé, nebo vzácné. Cena systému je v současnosti odhadována na 355 € /kgH₂ [195].

4.4 Metalickoorganické matrice (MOF)

Metalickoorganické matrice (Metal Organic Framework) jsou třídou materiálů, které nejčastěji vyžadují podmínky pro skladování vodíku při nízkých teplotách přibližně 77 K. Existuje široká škála MOF, které jsou konstruovány pro různé aplikace, včetně skladování paliva [95], baterií [96], superkondenzátorů [97], fotokatalýzy [98] a fototerapie [99]. MOF jsou porézní materiály složené z krystalů [102]. Mechanismus skladování vodíku je proces na principu difuze, tedy absorpce do volných porézních struktur v krystalech [103]. Rychlost adsorpce závisí na difuzivitě vodíku v MOF, ale také na velikosti krystalů a pórů [104]. Celý proces je nicméně poměrně rychlý, v řádu sekund, a neměl by představovat problémy týkající se doby saturace pórů. Stabilita krystalů při cyklickém satureování a uvolňování je v současnosti záležitostí výzkumu, neboť je stále problematická a poměrně rychle dochází ke snížení účinnosti tohoto cyklu [105]. Gravimetrická hustota MOF při pokojové teplotě je relativně nízká. Objemová energetická hustota může dosáhnout 7,2 MJ/l při 100 bar a 77 K [101].

Na obrázku 24 je možné vidět schématické znázornění konkrétní matrice MOF-5. Žluté a oranžové koule znázorňují póry ve struktuře.



Obrázek 24 Schématické znázornění krystalové struktury MOF-5 [92]

Adsorpce a absorpce MOF je ovládaná změnou teploty a tlaku. Je tedy nutné do skladovacího systému zakomponovat chladicí a kompresorové systémy [107]. Při navrhování takových systémů je možné aplikovat mnoho konstrukčních přístupů [108], [109], [110], [111], [112], [113], [114], [115], [116], [117], [118], [119].

Silný limitující faktor MOF je jejich tepelná vodivost, která je přibližně 0,3 W/(m·K) [120], což je velice málo ve srovnání s mědí, která má tepelnou vodivost 400 W/(m·K). Vzhledem k tomu že je proces skladování řízen primárně pomocí změny teploty, představuje navyšování tepelné vodivosti další výzvu při zdokonalování nových systémů skladování.

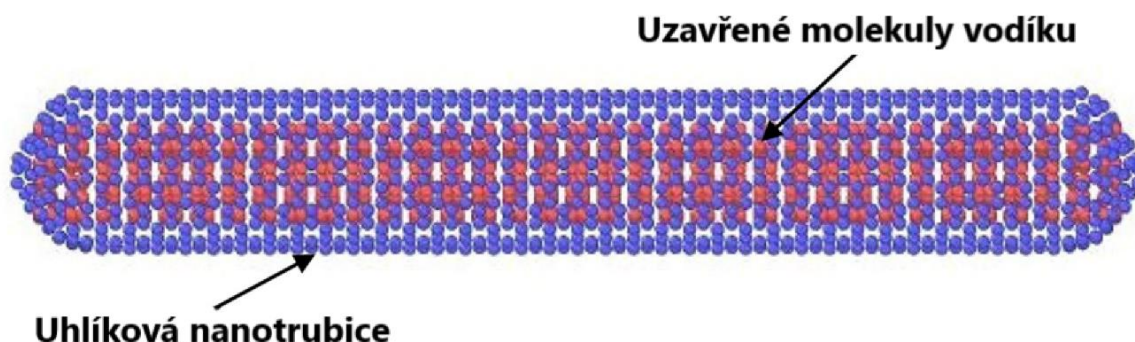
Současné systémy pro skladování vodíku na bázi MOF vyžadují materiál, který by dokázal uložit 4,5krát více vodíku než MOF-5 (4,5 wt % při 73K a 1 wt % za pokojové teploty [100]), aby byly splněny cíle DOE pro rok 2025 [121]. Chemický vzorec MOF-5 je $Zn_4O(BDC)_3$, ve kterém BDC představuje 1,4-benzenedikarboxylát. Přidávání nanočástic drahých kovů, jako je platina a palladium, do MOF může dojít ke zvýšení jejich kapacity pro skladování vodíku. Proch a kol. [122] dosáhli skladovací kapacity 2,5 wt % přidáním platinových částic, ale po několika cyklech došlo k prudkému poklesu na 0,5 wt %.

Dalo by se tvrdit, že MOF spojují nevýhody dvou technologií, a to kryogenního skladování a skladování pod tlakem. Kryogenní teploty znamenají nízkou účinnost kvůli nákladným a energeticky náročným chladicím zařízením. Kromě toho je nutné zakomponovat vhodné systémy izolace nádrží a chladicího řízení. Přestože tlak není tak vysoký ve srovnání s hodnotami, kterých dosahují vysokotlaké nádoby pro skladování vodíku v automotive, stále překračují hodnoty, které představují riziko v případě aplikace v automotive.

Předmětem současného vědeckého výzkumu [123], je také zjednodušení produkce MOF, neboť jejich produkce ve velkém měřítku je v současnosti velmi náročná.

4.5 Uhlíkové nanostruktury

Skladování vodíku pomocí uhlíkových nanostruktur (uhlíkové nanotrubičky, fullereny, grafen atd.) přitahuje v současnosti mnoho pozornosti. Nadšení obecné veřejnosti i vědecké komunity pramení z potenciálně vysokých volumetrických hodnot uloženého vodíku, možnosti produkovat nanostruktury z obnovitelných zdrojů energie, také obnovitelného a obecně hojně dostupného vstupního materiálu. Schématické znázornění skladování vodíku v uhlíkové nanotrubicí je patrné na obrázku 25.



Obrázek 25 Uhlíková nanotrubička jímající vodík [92]

Nicméně realita problematiky skladování v uhlíkových nanostrukturách se potýká s řadou technologických výzev.

Mechanismus ukládání vodíku se obecně dělí na dvě hlavní metody:

První metoda je založena na fyzisorpci, kdy jsou molekuly vodíku adsorbovány na povrch materiálu pomocí Van der Waalsových sil. Nanomateriály mají z definice velmi vysoký poměr plochy k objemu, což původně vedlo k myšlence potenciálního využití ke skladování vodíku. Vzhledem k tomu, že hlavním mechanismem

vazby jsou obecně slabé Van der Waalsovy síly, je maximální adsorpce relativně nízká a vyžaduje nízké teploty a vysoké tlaky.

Druhá metoda ukládání využívá chemisorpci vodíkových molekul na povrch struktur, která má obecně vyšší volumetrické hodnoty. V tomto případě dochází ke vzniku chemických vazeb mezi vodíkovými molekulami a povrchem materiálu. Oproti fyzisorpci je nutná přítomnost katalyzátoru pro opětovné uvolnění vodíkových molekul. [92]

Potenciální hodnoty uloženého vodíku pomocí jednovrstvých uhlíkových nanotrubic byly vypočítány pomocí metody Monte Carlo (GCMC), která predikovala kapacitu lehce pod gravimetrickou hodnotou 10 wt % za teploty 298 K a tlaku 10 MPa [237]. Ariharan a kol. [238] syntetizovali uhlíkové nanotrubičky obohacené o dusík. Výsledkem jejich práce byla gravimetrická kapacita 2 wt% za teploty 298 K, tlaku 100 bar s vyhovující reversibilitou skladovacího procesu. Zmíněné hodnoty představují neuspokojivý výsledek, který není zdaleka blízko teoretickým propočtům, ani cílům stanovených DOE. Tlak systému je také relativně vysoký. V případě praktického využití by bylo nutné zajistit nádobu schopnou dlouhodobě odolávat vysokému tlaku, která by svojí vahou vedla k dalšímu snížení celkové gravimetrické kapacity systému.

Kaskun a Kayfeci [239] uvedli kapacitu 0.298 wt % při 20 bar, při použití více stěnných uhlíkových nanotrubic obohacených niklem. Silambarasan a kol. [240] zkoumali vliv ozáření gama zářením na skladovací vlastnosti vodíku více stěnných uhlíkových nanotrubic. Výsledky byly také skromné: 1.2 wt % při 100 °C.

Masika a Mokaya [241] dosáhli skladovací kapacity 7,3 % hmot. při 20 bar a 77 K za použití uhlíkových trubic syntetizovaných na zeolitové šabloně. Gravimetrická skladovací kapacita vodíku je sice v tomto případě zajímavá, nicméně teplota uchování je extrémně nízká.

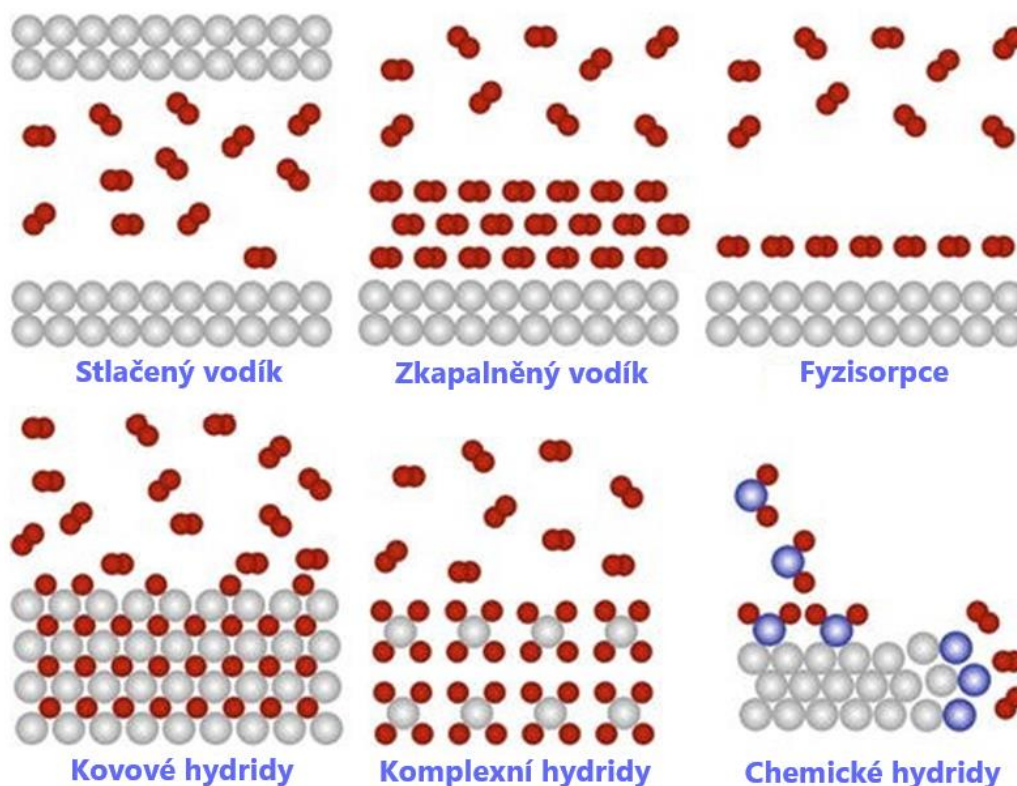
Ukládání vodíku v uhlíkových nanostrukturách obnáší řadu technologických překážek, které je do budoucna nutné překonat, pokud má tato technologie docílit praktického využití. Pokud pomineme relativně nízkou kapacitu vodíku, kterou je možné touto technologií skladovat, narazíme na nepříznivé kinetické vlastnosti adsorpce a desorpce. Adsorpce i desorpce vyžadují zároveň vysoké teploty a přítomnost vakua, což nadále komplikuje celý systém. Laboratorní testy zároveň naráží na problematiku strukturálního poškození nanočástic v důsledku cyklického nasycování a uvolňování vodíkem. Uhlíkové nanočástice jsou také náchylné na kontaminaci. V případě, že dojde ke kontaminaci povrchu struktur například adsorpcí vody, kyslíku nebo dusíku, dochází k efektivnímu snížení účinné plochy pro adsorpci. V současnosti je také velice obtížné tyto materiály hromadně vyrábět, což vede k nepříznivým cenám [215].

4.6 Kovové hydridy

Hydridy kovů jsou sloučeniny obsahující kov (kovy) a vodík. Například hydrid hořečnatý MgH_2 [242] je díky své hojnosti a cenové dostupnosti přitažlivým materiálem pro skladování vodíku [243]. Při hustotě $1,45 \text{ g/cm}^3$ jsou energetické hustoty této suroviny 7,6 % hmot. a $13,22 \text{ MJ/l}$.

Kovové hydridy jsou tvořeny pomocí chemických vazeb, nicméně chovají se spíše jako fyzikální metoda skladování [8], [12], [244]. V nádobě obsahující kov nebo slitinu kovů schopnou tvořit hydridy, dochází k vazbě vodíkových molekul do struktury materiálu za podmínek zvýšené teploty a tlaku, běžně mezi hodnotami 3 a 30 bar, což je v porovnání se stlačeným vodíkem podstatně méně. Nižší hodnota tlaku a zároveň nutnost dodat energii za účelem zpětného uvolnění vodíku dělá systém skladování vodíku pomocí kovových hydridů znatelně bezpečnější, neboť nemůže dojít ke spontánnímu uvolnění vodíku či jeho explozi [12], [245]. Nicméně nádoby na kovové hydridy jsou ve srovnání se stlačeným vodíkem velmi těžké, mobilní aplikace jsou proto v současnosti jen těžko myslitelné. Na druhou stranu pro stacionární účely, například za účely sezónního skladování, nebo v případě malých domácích úložišť nehraje hmotnost primární roli. V okamžiku, kdy dojde k pokroku materiálového inženýrství, za účelem snížení hmotnosti materiálů schopných tvořit kovové hydridy, bude jejich aplikace možná i pro mobilní technologie [246].

Grafické znázornění různých metod skladování vodíku v kovových hydridech, porovnané s klasickými způsoby skladování je patrné na obrázku 26



Obrázek 26 Grafické znázornění porovnání vybraných metod skladování vodíku s různými kovovými hydridy

Kovové hydridy mají v porovnání s ostatními metodami zajímavé hodnoty objemového množství energie, stabilitu uloženého vodíku a k ukládání/uvolňování vodíku dochází změnou okolního tlaku. Tyto vlastnosti slibné predispozice k řešení problematiky skladování vodíku [8], [12], [245]

Hydridy kovů vznikají interakcí vodíku s různými kovy, buď čistými, nebo slitinami (ve formě granulí nebo částic různých velikostí, kdy primárním parametrem je povrch částice), což vede k ukládání v pevném stavu při mírné teplotě a tlaku [8], [247], [248]. Za těchto podmínek je bezpečnost těchto systémů podstatně vyšší oproti plyným a kapalným systémům skladování. Klíčovým faktorem přispívajícím k širokému využití hydridů kovů v oblasti skladování vodíku je jejich obrovská schopnost pojmout významné množství vodíku ve svých strukturách [12], [249]. Přestože to zní neintuitivně, je teoreticky možné pojmout více atomů vodíku do kovu, který tvoří hydridovou mřížku než do stejného objemu kapalného vodíku. Tato vizualizace je patrná na obrázku 27. Množství atomů vodíku, které lze v látce pojmout, závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech materiálu. Hydroxidy kovů jsou sloučeniny složené z kationtu kovů a hydroxidových aniontů. Tyto materiály mají krystalickou mřížkovou strukturu, která může pojmout určitý počet atomů vodíku procesem zvaným interkalace. V případě kovů tedy do intersticiálních pozic. Dalšími způsoby vazby vodíku v kovových hydridech jsou absorpce, adsorpce a chemisorpce. Specifické mechanismy podléající se na skladování vodíku se mohou lišit v závislosti na typu hydridu kovu, jeho složení, struktuře a provozních podmínkách. [12], [249].



Obrázek 27 Vizualizace objemu 1kg vodíku skladovaného v kovových hydridech (Mg_2NiH_4 a $LaNi_5H_6$), v kapalně formě a pod tlakem [83]

Pokud je do systému přidáno dostatečné množství energie, molekuly vodíku se disociují na atomy vodíku, poté se rozptýlí do hmoty a obsadí intersticiální místa kovové krystalové mřížky a vytvoří pevný roztok s menším množstvím vodíku (α fáze). Jak se do systému přidává více energie, obsah vodíku se zvyšuje, hydridová fáze (β fáze) se nukleuje, což umožňuje kovu absorbovat vodík ve větším množství a roste, dokud se kov nenasytí vodíkem. Například koncentrace vodíku hydridu hořečnatého ($6,5H$ atomů/ cm^3) je mnohem vyšší než u plynného vodíku ($0,99H$ atomů/ cm^3) nebo kapalného vodíku ($4,2H$ atomů/ cm^3). Proto je skladování vodíku v kovových hydridech potenciálně

bezpečným, objemově efektivním skladovací metodou pro dopravní aplikace [8], [33], [246], [247] [248], [249].

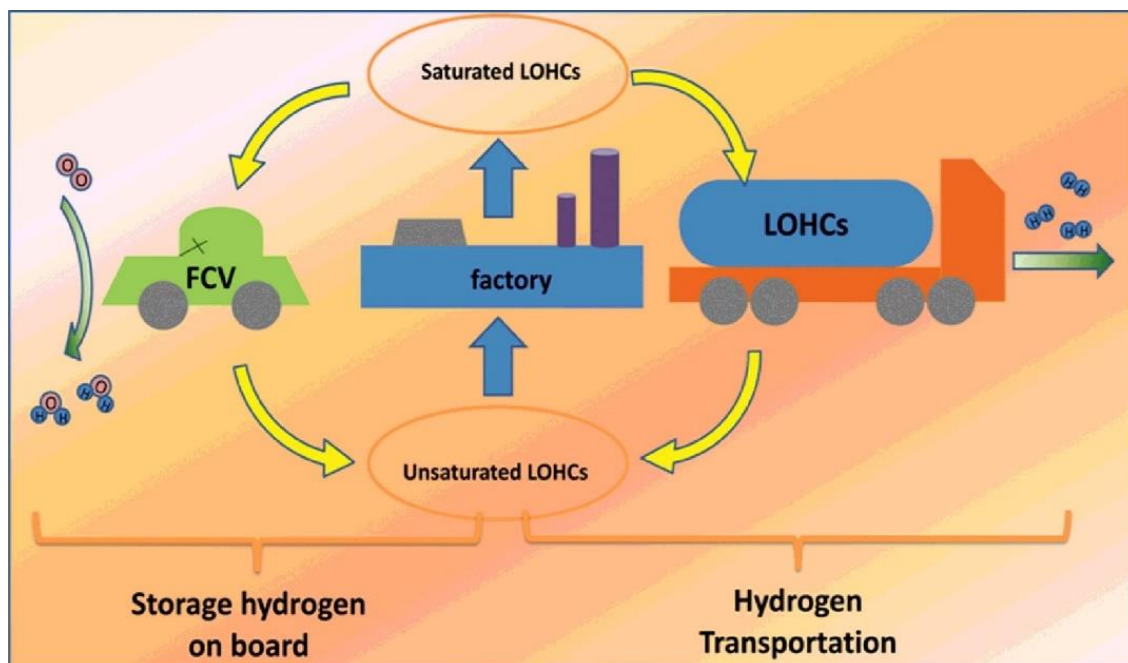
Vysoké teploty [250], vysoká energie a pomalá kinetika [251] zapojené do reakce jednoduchých hydridů jsou bohužel obecně problémem vratného skladování. Ve své čisté formě musí být hořčík výrazně zahříván, a to až na 260–425 °C, aby mohl být přeměněn na hydrid [252]. Z hlediska tlaku bylo pro uložení vodíku do kovové matrice vyžadováno tlaku 20 bar. Výše uvedené nevýhody mohou překonat různé metody. Například redukcí MgH_2 na nanočástice a jejich suspenzí v LiCl solné matici [253]. Tímto způsobem bylo ve srovnání s čistým hydridem hořčíku dosaženo snížení rovnovážné teploty přibližně o 6 K. Snížení teploty však bylo mírné a nemělo by významný vliv na tepelné řízení vodíkového zásobníku na bázi hydridu hořčíku. Kinetiku – rychlost hydrogenace a dehydrogenace – lze zlepšit přidáním nanočástic. Bylo vyzkoušeno, že přidání palladia k hořčíku výrazně urychluje kinetiku sycení a uvolňování vodíku [254]. Používání ušlechtilých kovů má však své nevýhody, převážně jejich cenu.

Účinnost hydridů kovů není optimální. Vysoké teploty při tankování a provozu znamenají energetické ztráty a objemnou izolaci. Komplexní hydridy působí v širokém rozmezí teplot. Vzhledem k tomu, že reakce hydrogenace a dehydrogenace jsou endotermické a exotermické [255], je nepravděpodobné, že by teplo vznikající nebo požadované chemickými reakcemi mohlo být uchováno v uzavřené smyčce nebo recyklováno. Sporná je také bezpečnost hydridů. Například hydrid hořečnatý je extrémně reaktivní a může se vznítit, pokud je vystaven vzduchu nebo vodě [256].

V roce 2007 Sakintuna a kol. [248] došli k závěru, že neexistuje dokonalý materiál pro skladování vodíku, který by splňoval cíle DOE pro dopravní aplikace. Zmínili, že navzdory pozitivním výsledkům (zlepšená kinetika, nižší teploty rozkladu) u kovových hydridů stále existuje potřeba dalšího výzkumu, aby byl vyvinut optimální materiál. V současné době přitahují pozornost vědecké komunity kovové borohydridy [178], [257], [258], [259] a hydridy využívající interakci tzv. Kubasova typu [260], [261], [262], pojmenované dle autora. Z hlediska rozsah práce jim ale nebude věnováno více prostoru.

4.7 Kapaln  organick  nosiče vodíku (LOHC)

Kapaln  organick  nosiče vodíku (Liquid Organic Hydrogen Carriers) uplatn j koncept hydrogenace a dehydrogenace chemických sloučenin pro skladování vodíku [263], [264], [265.] Obrázek 29 ilustruje tuto myšlenku na p r kladu. Výhodou skladování vodíku t mto způsobem je možnost využití stávající infrastruktury, jako jsou tankery a cisternov  vozy. [66]



Obrázek 28 Znázornění cyklu LOHC [267]

V sou asn  době je hlavní pozornost upírána na heterocyklick  aromatick  uhlovodíky [268]. Strategie u LOHC je hydrogenovat organickou sloučeninu pro skladování vodíku a jednoduší transport a dehydrogenovat ji, když je vodík potřeba pro generování elektrick  energie. Manipulace s tímto typem nosiče je mnohem snaz  i než se stla en m vod kov m plynem [269]. V této souvislosti byla věnována pozornost sloučenině dodecahydro-N-ethylkarbazol [270], [271], [272]. Po dehydrogenaci se látka stává N-ethylkarbazolem. Ta udr j teoretick  maximum 8,5 wt % vodíku [273]. To odpov d  p bli n  7 MJ/l, což je zcela srovnateln  s kapaln m vodíkem. Procesy hydrogenace a dehydrogenace LOHC jsou typicky endotermick , respektive exotermick . Dehydrogenace dodecahydro-N-ethylkarbazolu produkuje 22,1 wt % vodíku, což v procesu produkuje v znamn  množství tepla, t m r 60 % gravimetrick  energetick  hustoty nafty. Vzhledem k vysok  spotřebě energie při hydrogenaci a velkému množství uvoln n  energie při dehydrogenaci je nutné zajistit zázemí, kde lze teplo efektivn  dodávat i rekuperovat.

V důsledku charakteru LOHC nejsou vhodn  pro mobilní aplikace. Je d le it  poznamenat, že hydrogenace a dehydrogenace LOHC vyžaduje katalyzátor [274]. Katalyzátory s nejlepšími výsledky pro dehydrogenaci dodecahydro-N-ethylkarbazolu obsahují v porad i platinu, palladium, rhodium, zlato a ruthenium [275]. Cena těchto drah ch kovů tak představuje hlavní nákladovou položku. Sou asn  ekologick  a ekonomick  náklady spojen  s těžbou těchto drah ch kovů jsou v c než zna n  [268], [275].

Většina systémů LOHC zahrnuje katalyzátory založené na ušlechtilých kovech. Nicméně použití katalyzátorů založených na neušlechtilých kovech je v některých případech možné. Byla zkoumána dehydrogenace propanu pomocí katalyzátoru na bázi niklu [276]. Aktivita katalyzátoru se nicméně snížila z 94% na 81% za dobu 82 hodin. Rychlý úpadek efektivity je problematický jak pro spotřebitelské, tak průmyslové aplikace, u kterých se očekává, že katalyzátory vydrží několik tisíc hodin, než bude nutná jejich výměna.

Je zajímavé poznamenat, že zmíněné LOHC nejsou akutně toxické, a jsou také nerozpustné ve vodě, což je stěžejní v případě rozsáhlého nahodilého úniku.

Vodík může být také skladován jako methylcyklohexan (MCH), který se po dehydrogenaci stává toluenem. NASA uvažovala o tomto přístupu v roce 1975. Vodík pod známým pod komerčním označením „Spera“ je nyní komercializován, a byl použit v demonstračním zařízení s kapacitou přeměny 50 Nm³/h vodíku [277]. MCH obsahuje o 6 atomů vodíku více než toluen. Molární hmotnost MCH je 98,19 g/mol, a má potenciál uvolnit 6 wt % vodíku nebo 5,5 MJ/l po přeměně na toluen. MCH je však toxický [278]. Kvůli své rozpustnosti ve vodě je navíc nebezpečný také pro mořské živočichy, kteří by s ním mohli při potenciální havárii tankeru přijít do kontaktu [279]. Toluén je také toxický a při vniknutí do organismu poškozuje nervovou soustavu [280].

Dibenzyltoluén je další LOHC, který je zkoumán a hodnocen [281], [282]. Dokáže uchovat až 6,2 wt % při 7,7 MJ/l vodíku [283], a je to kapalná látka při teplotě okolí s nízkou rozpustností ve vodě, hořlavostí a toxicitou [284]. Reakce je silně exotermická a musí probíhat za vysokých teplot, což není ideální pro mobilní aplikace. Opět platí, že pro konverze [285] je nutný platinový katalyzátor.

Technologie LOHC může pomoci širší adopci vodíku jako nositele energie. Potenciál LOHC je nesporný, nicméně další zkoumání problematiky je nutné před uvedením do technické praxe. Navrhování, syntéza a hodnocení nových organických hydridů a vývoj účinných, neušlechtilých kovových katalyzátorů jsou oblasti intenzivního vědeckého bádání. V případě technologického posunu je díky obrovské univerzálnosti LOHC možné očekávat jejich implementaci jak pro palubní aplikace, tak pro dálkovou přepravu H₂ ve velkém měřítku.

4.8 Vodík v chemické vazbě

Je zřejmé, že čistý vodík je obtížně transportovatelný vzhledem ke svým fyzikálně-chemickým vlastnostem, převážně své nízké energetické hustotě. Cesty skladování vodíku v chemických vazbách proto stojí za pozornost. Termín chemický vodík se používá k popisu strategie skladování vodíku syntézou molekul, které vodík obsahují.

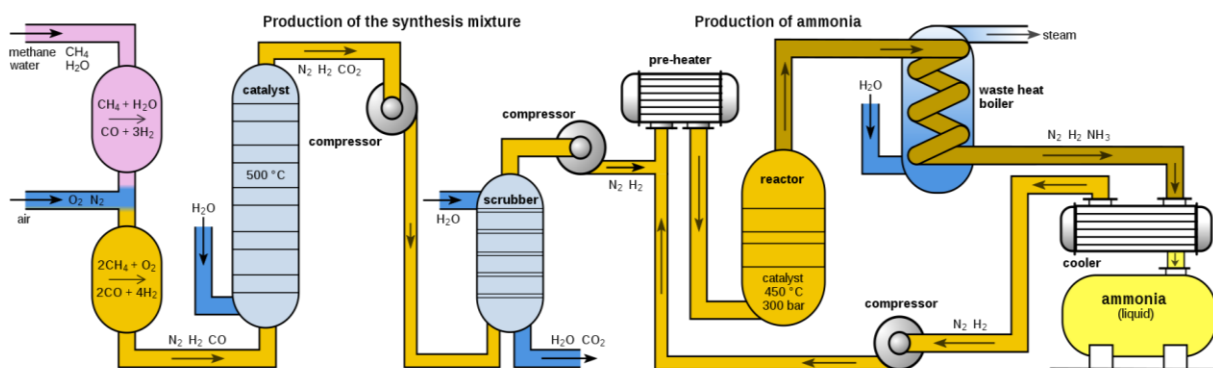
Methan, nejjednodušší uhlovodík, může být syntetizován procesem známým jako methanace. Současný celosvětový trend dekarbonizace podnítil obnovený zájem o tento proces [284]. Methanaci lze provádět biologicky [285] nebo katalyticky, z oxidu uhelnatého nebo oxidu uhličitého. Vodík použitý pro methanaci je vyráběn elektrolyticky za použití obnovitelných zdrojů. Poté je methanací katalytický vodík s oxidem uhličitým, pomocí elektrické energie, efektivně přeměňován na methan. [286]. Zatímco průmyslová infrastruktura pro zemní plyn existuje, totéž nelze říci o methanu. Protože se však zemní

plyn skládá převážně z methanu, poskytují současné technologie zemního plynu přijatelný odhad methanového potenciálu.

Objemová energetická hustota vodíku stlačeného při 700 bar, a zemního plynu stlačeného při 250 bar, je zhruba stejná. Objemová energetická hustota zkapalněného zemního plynu je dvakrát vyšší, než u vodíku stlačeného při 700 bar. Avšak podobně jako u nádrží na kapalný vodík, jsou nádrže na kapalný zemní plyn vystaveny odpařování s tou nevýhodou, že methan je silný skleníkový plyn [287].

Chemické vazby mezi atomy uhlíku a vodíku jsou velmi stabilní, proto se vodík z methanu nezískává snadno. Methan proto nelze využívat stejným způsobem jako čistý vodík. Běžným způsobem výroby vodíku z methanu je parní reforming, ale tato reakce je vysoce endotermická, a v důsledku toho není vhodná pro mobilní aplikace. Štěpení methanu je možné, ale jeho energetická bilance je nejasná [289]. Joglekar a kol. [290] vyvinuli přímý methanový palivový článek, který vyrábí elektřinu přímo z methanu. Používá však platinový katalyzátor a má daleko ke komerčnímu využití. Palivové články s pevným oxidem (SOFC) jsou asi nejzajímavějším kandidátem na přeměnu methanu [291]. Jednou ze slibných vlastností SOFC je jejich palivová flexibilita [292]. Nicméně vzhledem k malé energetické hustotě methanu, by měly být zváženy jiné alternativy pro chemické skladování vodíku.

Amoniak je dalším možným kandidátem pro skladování vodíku v chemické vazbě, který je široce zkoumán [293], [294], [295]. Lze ho vyrábět bez vedlejšího produktu oxidu uhličitého [296] Haberovým-Boschovým procesem (viz obrázek 30).



Obrázek 29 Schématické znázornění produkce čpavku pomocí Haber-Boschového procesu [298]

Energetická hustota kapalného amoniaku (17,6 wt %, 11,5 MJ/L) je nepatrně lepší než hustota kapalného vodíku, ale výhodou je, že tlak jeho výparů je podstatně nižší. Tlak par amoniaku je 10 bar při 25 °C [297], což výrazně zjednodušuje konstrukci skladovací nádrže. Důkazem toho je rozsáhlá distribuční a výrobní infrastruktura, která po celém světě každoročně zpracovává miliony tun čpavku. Podobně jako u methanu je využití amoniaku obtížnější než u čistého vodíku. SOFC jsou nejpravděpodobnější cestou pro využití amoniaku v palivových článcích [298], [299], nicméně stále narážejí na problémy s životností [300]. Někteří odborníci se domnívají, že SOFC se nakonec etabluje jako dominující technologií skladování, přepravy a přeměny vodíku [301]. V současné době je možné energii ze čpavku získávat prostým spalováním. Existuje značné množství studií

o využití amoniaku jako paliva [302]. Nevýhodou Amoniaku je jeho toxicita, pokud je mu člověk vystaven v dostatečném množství. Nicméně vzhledem k tomu, že se čpavek v těle neakumuluje, je čpavek v nízkých koncentracích neškodný [303]. Vyznačuje se však štiplavým zápachem, který lze považovat za výhodný bezpečnostní atribut.

Výroba methanu, amoniaku a dalších paliv z elektřiny je běžně označována jako „power-to-gas“. Tato skupina technologií trpí vysokými náklady a nízkou účinností [285].

4.9 Shrnutí a současný trend

Vodík se jeví jako praktický kandidát pro skladování přebytečné energie obnovitelných zdrojů. Z hlediska mobility je možné demonstrovat lepší vlastnosti vodíkových automobilů (dojezd, rychlost „dobíjení“, cena) ve srovnání s bateriovými vozidly, přestože je vodíkový pohonný systém méně energeticky efektivní. Obecné rozšíření vodíkových automobilů má však řadu překážek, jmenovitě velmi náročnou přepravu vodíku, jeho vysokou cenu (palivové články vyžadují vodík o vysoké čistotě) a nákladnou distribuční infrastrukturu. Nelze však zatratit technologii na základě současných překážek. V případě rozsáhlých státních investic a dotací by bylo možné toto odvětví udělat postupně profitabilní.

Byla probána řada metod. Jejich přehled je patrný v tabulce č. 6. Nádoby na stlačený vodík jsou objemné a drahé, nicméně představují současný industriální standard z důvodu jejich praktických vlastností (energetická účinnost, možnost dlouhodobého skladování, příznivá kinetika), přestože nesplňují cíle DOE. Bylo probáno několik nevýhod skladování vodíku na materiálové bázi. Mezi tyto nevýhody patří nutnost komplexního systému termoregulace, drahé katalyzátory, problémy se stabilitou sloučenin, rychlost kinetiky vodíku, provozní tlaky, energetická hustota a celková bezpečnost. Přestože je kapalný vodík energeticky nejkompaktnější metodou skladování vodíku, potýká se s problematikou efektu „boil off“ a nízkou energetickou účinností. Stlačený vodík je jakožto „state of art“ metoda skladování technologicky nejrozvinutější metodou skladování vodíku. Energetická hustota stlačeného vodíku dosahuje hodnot 6,84 MJ/kg (5,7 wt %) a 4,9 MJ/L ve srovnání s benzinem, který dosahuje hodnot 45 MJ/kg a 35 MJ/l. [92]

Srovnání energetické hustoty vodíku pod vysokým tlakem a benzínu za atmosférického tlaku velice jasně vyjadřuje současnou nepraktičnost vodíku jako paliva pro osobní automobily. Vodík nicméně představuje velice slibný způsob pro sezonní skladování elektrické energie do chemické energie vodíku. Lithium-iontové baterie jsou ideální pro skladování energie pro potřeby malých entit typu domácnost, bytový dům, malý podnik. Nicméně z hlediska nutnosti skladovat enormní množství energie, na státní úrovni lithium-iontové baterie již nedávají ekonomický smysl. Stacionární skladování energie do vodíku se nepotýká s řadou omezení, kterým vodík čelí v automotive. Vysoká hmotnost, objem a bezpečnost tlakových nádob není natolik problematická a díky nižším požadavkům na prostor, je možné využívat levnějších nádob z korozivzdorných ocelí a nižších tlaků pro skladování, ve srovnání s velmi drahými kompozitními nádobami. Na vhodných místech lze vodík skladovat do podzemních rezervoárů přírodních (vytěžená ložiska zemního plynu, zvodně) i uměle vytvořených (solné jeskyně). V případě potvrzení předpokladů by se jednalo o cenově nejkompetitivnější metodu sezonního skladování vodíku s vysokou bezpečností.

Tabulka 6 Přehled metod skladování [92]

Metoda	Gravimetrická hustota (wt %)	Volumetrická hustota (MJ/l)	Teplota (K)	Tlak (barg)	Poznámka
Stlačený	5.7	4.9	293	700	Současný standard
Zkapalněný	7.5	6.4	20	0	Boil off představuje velkou nevýhodu
Kryo-kompresní	5.4	4	40-80	300	Boil off představuje velkou nevýhodu
MOF	4.5	7.2	78	20-100	Zajímavé energet. hustoty pouze za velmi nízkých teplot
Uhlíkové nano-struktury	2	5	298	100	Volumetrická hustota na základě hustoty prášku 2.1g/mL a 2 wt % kapacity
Kovové hydridy	7.6	13.2	260-425	20	Vyžadují systém tepelné regulace
Kovové boro-hydridy	14.9-18.5	9.8-17.6	130	105	Nízká teplota a vysoký tlak. Vyžaduje sys. tep. regulace
Kubasova vazba	10.5	23.6	293	120	Málo informací
LOHC	8.5	7	293	0	Vysoce endo/exotermické. Není vhodné pro automotive
Chemická vazba	15.5	11.5	298	10	Vyžaduje SOFC

5 Volba materiálů a povrchové úpravy elektrod

Elektrody elektrolyzérů jsou vystavovány velmi agresivním podmínkám v obou extrémech spektra pH. Vzhledem k početnější skupině alkalických elektrolyzérů a palivových článků bude z důvodu rozsahu práce a jejímu praktickému zaměření na stavbu alkalického bezmembránového elektrolyzéru věnován prostor pouze materiálům, které se aplikují do alkalického prostředí.

Cílem volby materiálu a povrchové úpravy elektrod je maximalizovat jejich životnost a katalytický účinek za současné snahy o minimalizaci celkových nákladů na 1kg vyrobeného vodíku. Celková efektivita elektrody roste s jejím volným povrchem, který je schopný vstupovat do elektrolytické reakce. S tímto ohledem jsou voleny speciální základní materiály (Zeolit, Raney nikl atd.) na které jsou následně z důvodu úspor nanášeny velice tenké vrstvy katalyzátoru.

V následujících kapitolách budou rozebrány nejčastější základní materiály a katalyzátory společně s technologiemi používanými pro jejich přípravu a nanášení. [146]

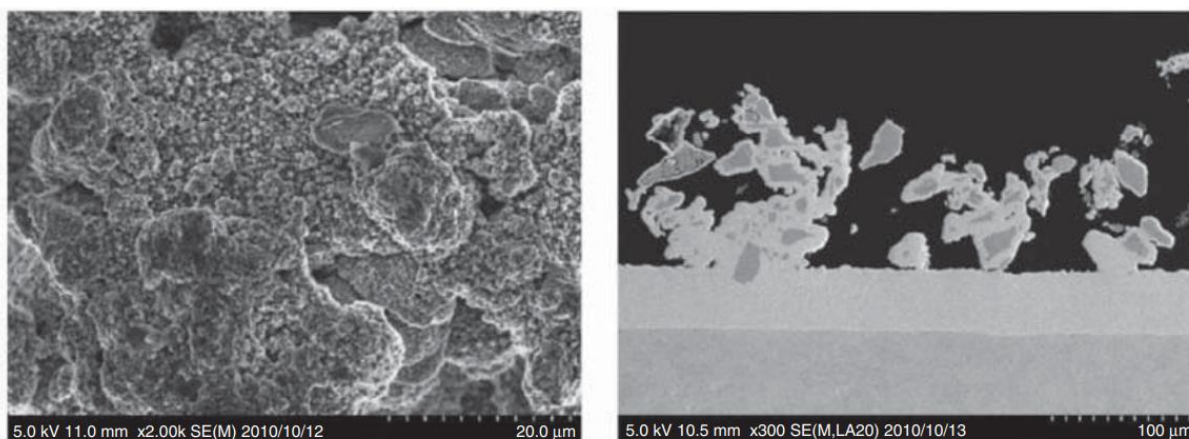
5.1 Používané materiály elektrod

Volba materiálu je založena na snaze balancovat mezi potřebami korozní odolnosti, konduktivity, katalytické aktivity a ceny [43]. Katalytická aktivita se hodnotí s ohledem na dvě žádané reakce, a to evoluci vodíku na katodě a evoluci kyslíku na anodě. Možnou variantou je korozivzdorná ocel, která představuje relativně levnou variantu s příznivým elektrodovým potenciálem, nicméně neodolává moc dobře vysoce alkalickému prostředí elektrolyzéru. Další materiály jako olovo a barevné kovy buď nejsou dostatečně odolné, nebo moc drahé pro uplatnění ve velkém měřítku. Nikl z možných variant vyplývá jako nejvhodnější materiál z důvodu dobrých katalytických účinků a zároveň lepší korozní odolností v porovnání s ostatními přechodovými kovy. Jeho cena je také přibližně 3 krát nižší než cena platiny. Stal se tak dominantním materiálem v odvětví elektrolýzy alkalických roztoků. Jeho srovnání je patrné v tabulce 7.

Tabulka 7 Kinetické vlastnosti produkce vodíku různých kokových materiálů [146]

Kov	Adsorpce tepla H ₂ (kJmol ⁻¹)	Elektrolyt	Teplota (°C)	I ₀ (Am ⁻²)	Tafelův spád (mV)
Ni	105	1M NaOH	20	1.1*10⁻²	121
Fe	109	2M NaOH	20	9.1*10 ⁻²	133
Pb	N/A	6N NaOH	25	4*10 ⁻²	121
Zn	N/A	6N NaOH	25	8.5*10 ⁻⁶	124
Co	N/A	0.5 M NaOH	25	4*10 ⁻³	118
Pt	101	0.1N NaOH	22	4	105
Au	N/A	0.1 N NaOH	25	4*10 ⁻²	120

Za účelem navýšení elektrochemické aktivity povrchu elektrody je nanášena porézní vrstva niklu, nebo slitiny niklu a železa, nejčastěji na běžnou uhlíkovou ocel. V roce 1925 byl patentován tzv. Raney Nikl, pojmenovaný dle autora. Jedná se o syntetizovanou práškovou formu niklu, která má díky své struktuře vysoký poměr povrchu k objemu. Tím pádem dovoluje vstoupit většímu množství elektrolytu na elektrodě do elektrochemické reakce. Zmíněná struktura je patrná na obrázku 30. [304] [193]



Obrázek 30 Snímky skenovací elektronové mikroskopie aktivovaného povrchu Raney nikl na niklovém substrátu [304]

Proces výroby tohoto prášku spočívá v roztavení niklu, křemíku a dalších kovů za účelem tvorby slitiny niklu a křemíku. Poměr niklu a křemíku je v rozpětí 10–80 % s ohledem na požadavky výsledné struktury. Po ochlazení slitiny pod teplotu solidu je rozemleta na prášek a ošetřena hydroxidem sodíku. Reakcí s hydroxidem sodíku dochází k oxidaci křemíku (selektivní rozpuštění křemíku) dle následující rovnice (32) [304]:



Výsledný oxid je ze struktury vyloučen. Finální produkt je prášek niklu o vysoké čistotě a porozitě. V roce 1927 byl tento proces vylepšen nahrazením křemíku hliníkem. Raney nikl byl až do roku 1950 dominantním katalyzátorem využívaným pro povlakování elektrod pro potřeby alkalické elektrolýzy.

Pro potřeby produkce vodíku jsou čistý nikl a Raney nikl stále velmi rozšířenými materiály. Účinnějšími materiály, vyráběnými na podobném principu jsou sírany niklu. Tyto slitiny Ni-S_x jsou nicméně graduálně rozpouštěny v případě, že je elektrolyzér zastaven (bez přívodu proudu dochází k růstu katodového potenciálu) a tím pádem přichází o schopnost katalytické reakce. Tento faktor silně omezuje možnost industriálního uplatnění pro potřeby produkce vodíku z obnovitelných zdrojů, neboť trvalý přísun energie nemůže být zaručen.

Využití kovových hydridů, např. LaNi_{4.9}Si_{0.1} and Ti₂Ni a povlaků Ni-Mo byly zkoumány za účelem zvýšení odolnosti při přerušované elektrolýze. Přidáním kovových hydridů, které do sebe dokážou pojmout vodík, napomáhá snížení jejich namáhání při výpadku proudu, díky postupnému uvolňování vodíku ze struktury při poklesu napětí. [304]

5.3 Fyzikálně a chemicky vyloučené povlaky PVD a CVD

Při povlakování elektrod drahými kovy je snahou minimalizovat množství materiálu, které je třeba pro efektivní maximalizaci katalytického účinku. Snahou tedy je docílit co nejtenčího homogenního povlaku s maximálním povrchem.

Principem těchto technologií je vznik vrstvy kondenzátu na povrchu substrátu vlivem fyzikálních (Physical Vapor Depositon) nebo chemických (Chemical Vapor

Deposition) mechanismů. Uplatnění PVD a CVD je v současné době na vzestupu a aplikuje se v mnoha oblastech mimo vodíkový průmysl, např. mikroelektroniky, elektrotechniky, optických zařízeních, strojírenství a zdravotnictví.

Vznik povlaku je pro obě metody až na malé nuance stejný. Atomy na povrchu substrátu jsou zachyceny pomocí chemické (CVD) nebo fyzikální (PVD) sorpce. Atomy se dále volně pohybují po povrchu substrátu až do okamžiku vzniku trvalé vazby, nebo jejich opětovného uvolnění. Proces depozice lze popsat šesti základními kroky:

- Atomy povlakuujícího materiálu jsou přesouvány do blízkosti substrátu, kde dochází k sorpci a jejich usazení slabou vazbou na substrát.
- Dochází k difuzi atomů usazených na povrchu substrátu. Vlivem afinity mezi atomy povlaku a atomy substrátu dochází ke vzniku chemické vazby.
- Dochází ke shlukování atomů na několika místech.
- Shluky atomů (zárodky) se postupně zvětšují, což postupně vede k jejich srůstání do celistvého povlaku. Tato fáze je považovaná za aktivní, dokud dva nebo více zárodků přichází vzájemně od kontaktu.
- Proces srůstání končí pokrytím celého substrátu. Jednotlivé zárodky vymezují hranice zrn a tvoří tak mikrostrukturu povlaku.
- Souvislá vrstva nadále roste na tloušťce. [305], [307]

Vizualizace těchto kroků je patrná na obrázku 31.



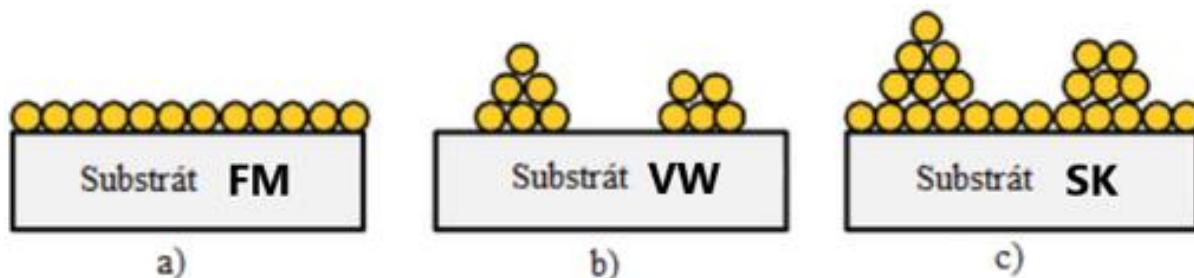
Obrázek 31 Schéma postupného vzniku povlaku a) Atomy povlakuujícího materiálu jsou přesouvány do blízkosti substrátu b) Dochází k sorpci a difuzi c) Na povrchu substrátu se postupně shlukují atomy d) Vznik prvních ostrůvků e) Růst ostrůvků až do vytvoření souvislé vrstvy f) Růst souvislé vrstvy [305]

Chování atomů na povrchu substrátu může vést k 3 druhům růstu povlaku:

- Frank-van der Merwe (FM)** – Dopadající atomy mají vysokou afinitu vůči substrátu a primárně se připojí na atom substrátu než sobě vlastní. Tato varianta je nejlepší, neboť brání tvorbě shluků a dochází k pokrytí substrátu velmi hladkým konformním povlakem.
- Volmer-Weber (VW)** – Je tomu naopak. Dopadající atomy mají nižší afinitu se substrátem jak mezi sebou. To má za následek vznik vysokých ostrůvků na substrátu. Množství materiálu a času vynaložené na stejnou tloušťku funkční vrstvy tak znatelně vyšší.

- c) **Stranski-Krastanov (SK)** – Je kombinace FM a VW, kdy se povlak nejprve tvoří podle FM až do okamžiku vzniku kritické tloušťky, od které se povlak nadále tvoří podle VW a vznikají vysoké ostrůvky.

Vizualizace je patrná na obrázku 32.



Obrázek 32 Schémata 3 různých modelů růstu: a) vrstvený růst b) ostrůvkový růst c) kombinovaný růst [305]

5.3.1 PVD (Physical Vapor Deposition)

Tato metoda pracuje s fyzikálním principem nanášení pevné látky napařováním nebo napařováním. Proces kondenzace probíhá za teplot do 500 °C, díky čemuž je tato metoda vhodná i pro povlakování materiálů, které špatně snášejí zvýšené teploty. PVD se často využívá pro depozici tvrdých vrstev na povrch řezných nástrojů, nebo pro nanášení povlaků s ultra nízkými koeficienty tření. [306]

Princip depozice spočívá v tom, že atomy nebo molekuly nanášeného materiálu jsou odpařeny či odprášeny z pevného terče nebo kapalného zdroje. Volné částice se pohybují v komoře vysokého vakua a postupně s rostoucí saturací kondenzují na povrchu substrátu. Dopadající částice se pohybují po povrchu, dokud nejsou zavazbeny. Další dopadající atomy buď projdou stejným procesem, nebo se v pozdější fázi chytají na již zavazbené atomy. Vznikají tak ostrůvky, které postupně rostou do podoby celistvé vrstvy, která dál roste na objemu. [305]

Kvalita výsledné vrstvy je podmíněná předúpravou povrchu, dále je rozhodujícím parametrem, ovlivňující jakost a složení vrstvy, tlak uvnitř komory, který musí být co nejnižší. Mezi další parametry patří teplota podložky, tok a energie dopadajících částic, úhel jejich dopadu a rychlost rozprašování či vypařování.

Tloušťka nanášených vrstev je z podstaty nanášení jednotlivých atomů či molekul velmi malá. Rozsah tlouštěk je od desetin nanometru až jednotky mikrometrů, nicméně běžný rozsah tlouštěk v praxi je 1 až 5 μm .

Jednou z nevýhod všech druhů metod PVD je složitý vakuový systém a nutnost pohybovat povlakovaným předmětem, pro zajištění rovnoměrného povlaku. Nutnost pohybovat základním materiálem souvisí se stínovým efektem. Na plochách, které nejsou v ose pohybu deponovaných částic, buď nedochází k vytvoření povlaku, nebo je vytvořený povlak velmi nekvalitní. [305], [306]

Mezi výhody patří již zmíněná nižší teplota procesu a možnost povlakovat ostré hrany, což umožňuje upravovat ostří nástroje pod poloměr ostří 20 μm .

Povlakování metodou PVD je děleno do dvou hlavních skupin, a to napařování a napařování. Charakteristika obou metod je patrná v tabulce č. 8.

Tabulka 8 Charakteristika napařování a naprašování [307]

Charakteristika	Napařování	Naprašování
Rychlost povlakování	Tisíce atomových vrstev za sekundu (~0,5 μm/min)	Jedna atomová vrstva za sekundu
Volba materiálu terče	Omezená	Téměř neomezená
Zahřívání terče	Velké	Malé
Zahřívání substrátu	Velmi malé	Při magnetronovém nap. Může být značně velké
Čistota povlaku	Dobrá (díky vysokému vakuu)	Možnost začlenění nečistot do povlaku
Poškození vzniklého povrchu	Velmi malé	Poškození ionickým bombardováním
Přilnavost	Často špatná	Vynikající
Jednotnost	Obtížná	Snadná na velkých plochách
Poruchovost procesu	Stačí jedna kontrola	Nutné provádět mnoho kontrol
Stínový efekt	Velký	Malý
Cena	Nižší náklady	Nákladnější

Vakuové napařování

Vakuové napařování, které se někdy nazývá vakuové odpařování, je proces PVD, při kterém se materiál z tepelného zdroje odpařování dostává na substrát s malou nebo žádnou srážkou s molekulami plynu v prostoru mezi zdrojem a substrátem. Trajektorie odpařovaného materiálu je "přímá". Vakuové prostředí také umožňuje velmi nízkou kontaminaci atmosférickými plyny v depozičním systému. Vakuové nanášení obvykle probíhá v rozmezí tlaku plynu 0,1 až 1 Pa v závislosti na úrovni plynné kontaminace, kterou lze v depozičním systému tolerovat.

Maximální rychlost tepelného odpařování je ve srovnání s jinými metodami odpařování velmi vysoká. Materiál odpařovaný ze zdroje (kapalného nebo pevného) má stejné chemické složení jako roztavený zdrojový materiál. Termické odpařování se obvykle provádí pomocí výkonných tepelných zdrojů, jako jsou odporové spirály z wolframového drátu, indukčními spirálami, laserem nebo ohřevem samotného zdrojového materiálu svazkem elektronů o vysoké energii (e-beam). Substráty jsou obvykle namontovány ve značné vzdálenosti od zdroje odpařování, aby se snížilo sálavé zahřívání substrátu tepelným zdrojem.

Vakuové nanášení se používá mimo povlakování elektrod k vytváření optických interferenčních povlaků, zrcadlových povlaků, dekorativních povlaků, bariérových filmů na pružných obalových materiálech, elektricky vodivých filmů, povlaků odolných proti opotřebení a antikorozi povlaků. [307]

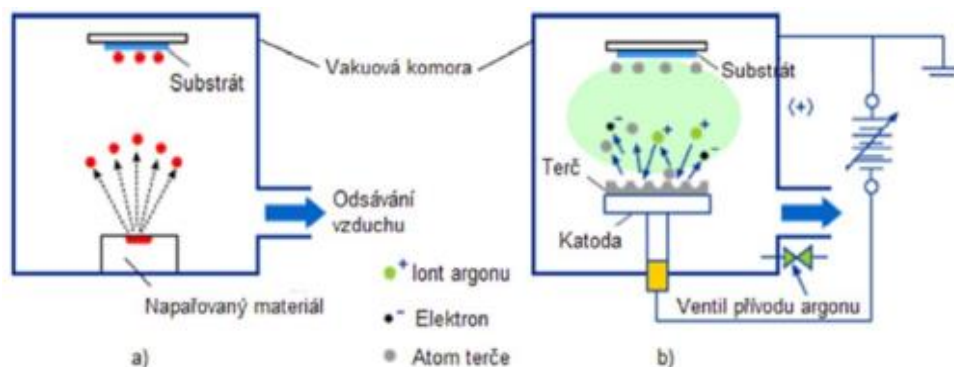
Vakuové naprašování

Naprašování je proces, při kterém se částice vyleptávají z povrchu fyzikálním vymrštěním povrchových atomů z pevného povrchu (terče) nabitou částicí, obvykle

plynným iontem urychleným pomocí plazmatu. Rozprašování lze provádět ve vakuu pomocí iontové pistole nebo nízkotlakého plazmatu, přičemž zdrojovým materiálem je prvek, slitina, směs nebo sloučenina. Obecně je vzdálenost mezi zdrojem a substrátem krátká ve srovnání s vakuovým napařováním.

Vakuové napařování je prováděno různými metodami, mezi nejznámější patří napařování doutnavým výbojem, magnetronové napařování, radiofrekvenční napařování, napařování iontovým paprskem a iontová implantace.

Napařování se používá v různých průmyslových odvětvích, například při nanášení tenkovrstvých metalizací na polovodiče, povlaků na sklo a reflexních povlaků. Používá se také pro výrobu magnetických vrstev, suchých maziv, tvrdých povlaků a dekorativních povlaků. Srovnání procesu napařování a napařování je patrné na obrázku 33. [307]



Obrázek 33 Princip metod PVD a) napařování b) napařování

5.3.2 CVD (Chemical Vapor Deposition)

Jedná se o chemický proces povlakování, při kterém dochází k reakci plynných sloučenin s plazmatem, který je tvořen v bezprostřední blízkosti povrchu substrátu. Na povrchu substrátu následně dochází k uložení produktů této heterogenní reakce. Lze obecně říci, že u CVD je vazba mezi povlakem a substrátem vyšší jak u PVD a v důsledku toho jsou CVD vrstvy tvrdší a odolnější proti opotřebení.

Povlakování probíhá při vysokých teplotách v rozmezí 1000 až 1200 °C a tlacích v rozmezí 1 až 100 kPa. Povlaky dosahují tloušťek v rozmezí 8 až 10 μm.

Nevýhodou CVD jsou vysoké teploty depozice, které ovlivňují vlastnosti substrátu. V případě povlakování nástroje ze slinutých karbidů, je nutné nástroj po povlakování zušlechtit na požadovanou tvrdost. Vzhledem k vysokým teplotám se začala v 80. letech více prosazovat metoda PVD a ta v dnešní době převládá. Vytvořený povlak je nicméně homogenní, s konstantní tloušťkou po celém povrchu a netrpí na stínění či dutiny. Je proto vhodnější pro povlakování členitých struktur, což je výhodné při depozici povlaku na členitý povrch elektrod. Vzhledem k charakteru této technologie je uplatňována pro sériovou výrobu. [308]

CVD má 4 hlavní varianty:

- Tepelně indukovaná
- Plazmaticky aktivovaná
- Elektronově indukovaná (paprsek elektronů)
- Fotonově indukovaná (nap. laser)

5.4 Galvanické pokovení

Drahé kovy lze nanášet také pomocí galvanického pokovení reakcí základního materiálu se solemi drahých kovů. Tato metoda byla použita v této práci pro vytvoření povlaku niklu, nicméně v praxi není běžné pokovovat elektrody drahými kovy pomocí galvanického pokovení. Je tomu z důvodu vysoké ceny solí platinových kovů (1g kyseliny hexachloroplatinické hexahydrátu s obsahem 40% Pt stojí přibližně 6000 Kč), problematické hygieně galvanického procesu a nutnosti likvidovat lázně. Dále při galvanickém pokovení dochází k tzv. efektu Faradayovy klece, kvůli kterému nelze pokovovat malé vnitřní dutiny.

Galvanické pokovování spočívá ve vylučování kovových povlaků na povrch základního materiálu. Vylučování kovů je založeno na elektrolýze vodných roztoků kovových solí. Elektrolýza probíhá působením stejnosměrného elektrického proudu na roztoky pomocí dvou elektrod. Na záporné elektrodě (katodě), kterou je v praxi pokovované zboží, dochází k elektrokrytalizaci. Kationty jsou na katodě redukovány a postupně zakotvují na povrchu základního materiálu. V polykrystalické struktuře povrchu pokovovaného materiálu se nachází značné množství mřížkových poruch, z nichž mají největší význam pro vznik krystalizačních zárodků dislokace. Vytvářené krystaly v počátku pokovování kopírují strukturu základního materiálu. S narůstající tloušťkou povlaku však dochází k přechodu na strukturu vlastního kovu, ze kterého je tvořen povlak.

Během procesu zároveň dochází k rozpouštění kladně nabitě elektrody (anody) na kationty, kterými je doplňován úbytek kovu v elektrolytu. Na anodě tak dochází k postupné oxidaci atomů na kationty. Nejvíce je anoda rozpouštěna po hranicích zrn. Zrna se z povrchu elektrody uvolňují a vypadávají do roztoku, kde tvoří kal. Z tohoto důvodu je vhodné vkládat elektrody do sáčků. Při některých procesech galvanického pokovení (např. chromování, zlcení) nelze anodicky oxidovat vlastní kov, jsou tedy používány inertní anody (olovo, ocel) a úbytek kovu je vyrovnáván dávkováním solí tohoto kovu do lázně (elektrolytu).

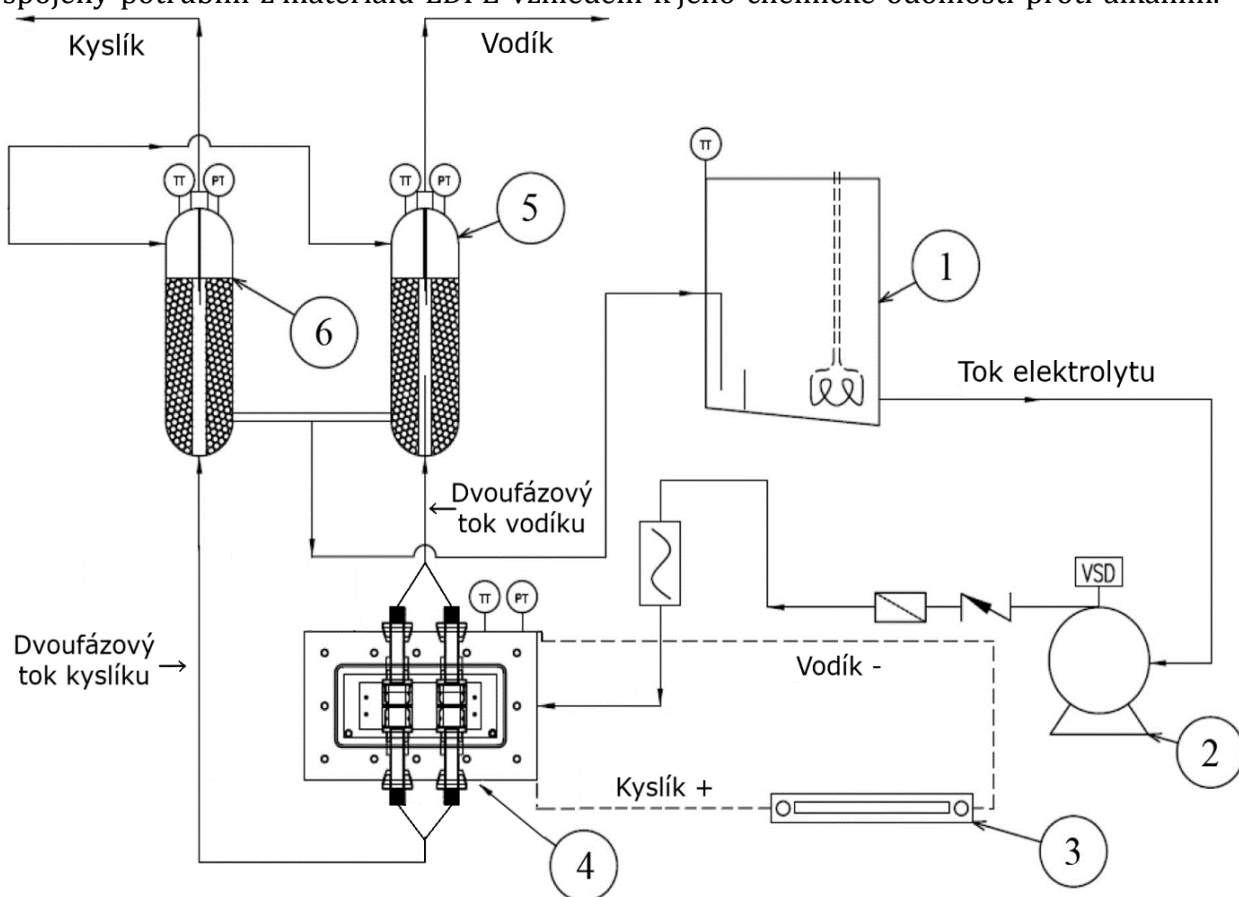
Kovové povlaky ovšem nelze vylučovat z libovolných roztoků solí. Lázně užívané pro galvanické pokovování mohou pracovat pouze v určitém intervalu teplot, hodnot pH a chemického složení. [309]

II Experimentální část

6 Návrh bezmembránového elektrolyzéro

Cílem experimentální části této práce je návrh a konstrukce bezmembránového alkalického elektrolyzéro za účelem efektivní produkce plynného vodíku a kyslíku štěpením vodného alkalického elektrolytu. Následující kapitoly popisují přehled návrhu elektrolyzéro včetně volby materiálů, provedení povrchových úprav, výčet klíčových komponent, jejich sestavení a celkové testování systému.

Systém elektrolyzéro se skládá z 6 hlavních komponent, které jsou patrné na schématu viz. obrázek 34. První komponentou je nádoba, ve které je jímán a ohříván alkalický elektrolyt. Ohřev je zprostředkován pomocí dvou topných spirál, které jsou zapínány a vypínány pomocí termostatu. Následuje chemické odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou, které pumpuje elektrolyt v uzavřeném oběhu. Variabilní laboratorní zdroj dodává stejnosměrný proud na síťkové elektrody, které jsou usazeny ve speciálních hlavících. Tok elektrolytu prochází přímo skrz elektrody a pomocí divergentního proudu dochází k efektivnímu rozdělování dvoufázových toků elektrolytu a plynných složek vodíku a kyslíku. Tyto dvoufázové toky (dvoufázový tok vodík-elektrolyt a kyslík-elektrolyt) následně putují do separačních nádob, ve kterých vzlínáním dojde k oddělení plynu od elektrolytu. Elektrolyt je následně kontinuálně čerpán zpět do jímky, kde dochází k jeho opětovnému zahřátí a přípravě na další cyklus. Komponenty jsou spojeny potrubím z materiálu LDPE vzhledem k jeho chemické odolnosti proti alkáliím.



- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Jímka elektrolytu s topnými spirálami | 4. Elektrolyzér |
| 2. Chemické čerpadlo | 5. Separační nádoba na vodík |
| 3. Laboratorní zdroj | 6. Separační nádoba na kyslík |

Obrázek 34 Schéma systému bezmembránového alkalického elektrolyzéro

6.1 Příprava nádob

Za účelem jímání elektrolytu, usazení elektrod a separace plynů od elektrolytu byla připravena série nádob z oceli a plastu. Nádoby na jímání a usazení elektrod byly vyrobeny z oceli. Separáční nádob jsou vyrobeny z  ir ho plastu z důvodu průhlednosti, která umožňuje vizuální kontrolu separace plynů od elektrolytu.

6.1.1 Ocelové nádoby

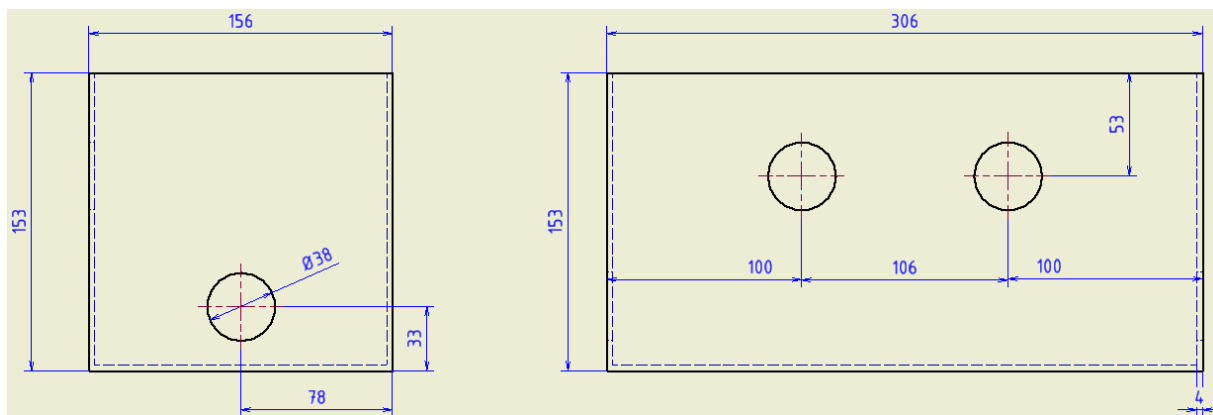
V následujících kapitolách budou popsány technologické postupy dělení materiálu, svařování, předúpravy povrchu a lakování ocelových nádob.

6.1.2 Konstrukce

Nádoby byly konstruovány v programu Autodesk Inventor. Při konstrukci byl brán zřetel na jejich objem z důvodu maximální možné kapacity elektrolytu, jednak z hlediska nákladů na množství pelet NaOH a také z důvodu dimenzování potřebného čerpadla.

Nádoba na ohřev

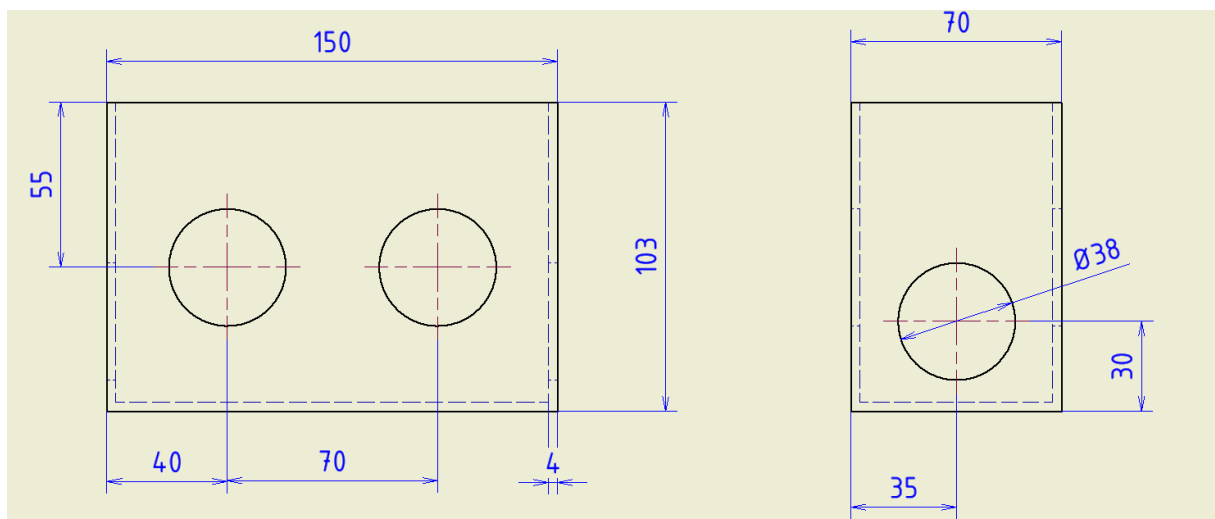
Při konstrukci jímky na ohřev byly vstupní a výstupní otvory navrhnuty tak, aby odvody, pumpující teplejší elektrolyt o niřší hustotě byly v horní části nádoby, a pr vody dodávající elektrolyt o niřší teplotě a v řší hustotě byly naopak ve spodní části. Při konstrukci byl brán zřetel na jejich objem z důvodu maximální možné kapacity elektrolytu, jednak z hlediska nákladů na množství pelet NaOH a také z důvodu dimenzování potřebného čerpadla. Výkres nádob je patrn  na obrázku 35.



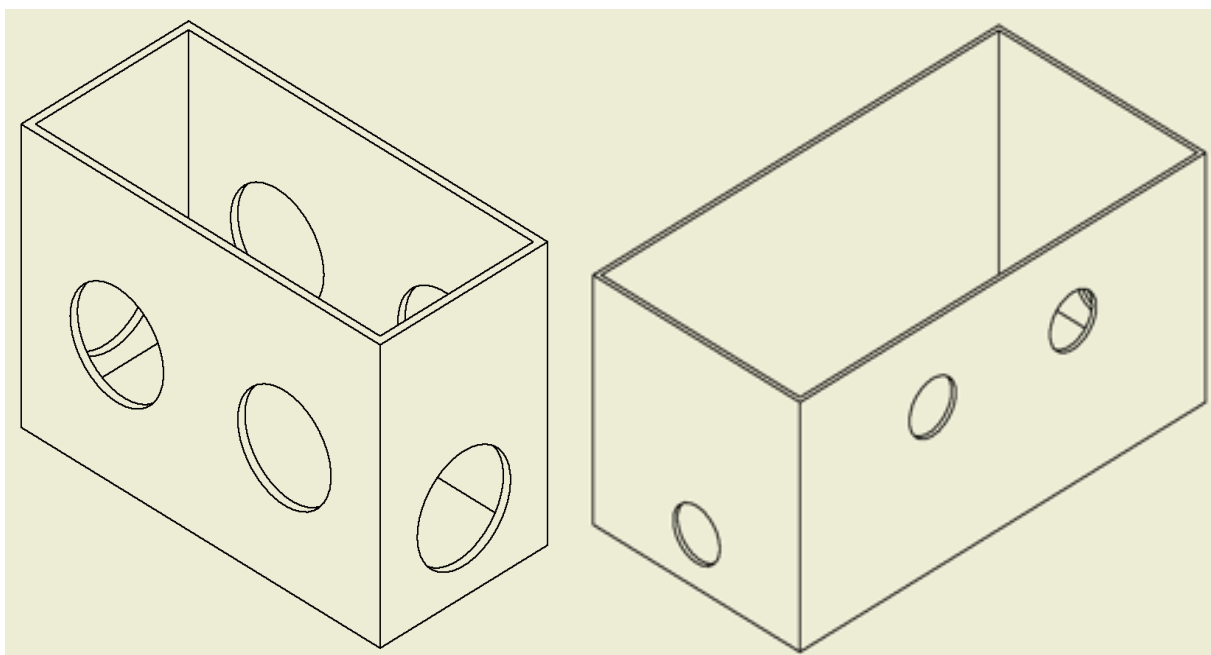
Obrázek 35 Rozměry nádoby na jímání a ohřev elektrolytu

Elektrodová nádoba

Nádoba na elektrodové jednotky, patrná na obrázku 36, je dimenzována tak, aby mezi hlavicemi elektrod, které se zasouvají do párových otvorů posazených 55mm od horní hrany nádoby, po montáži zbyla pouze malá mezera. Tyto otvory jsou vůči sobě rovnoběžné a sdílejí společnou středovou osu. Spodní otvory se středem 30mm od spodní hrany nádoby slouží k přívodu čerstvého elektrolytu do prostoru elektrod. 3D model nádob je znázorněn na obrázku 37.



Obrázek 36 Výkres nádob pro usazení elektrodových hlavic



Obrázek 37 3D zobrazení ocelových nádob

6.2 Volba a dělení materiálu

Nádoby pro jímání a usazení elektrody byly vyrobeny z plechu o tloušťce 4 mm z uhlíkové oceli třídy S460. Uhlíková ocel S460 byla volena vzhledem k její příznivé ceně a zaručené svažitelnosti. Mechanické vlastnosti jsou v tomto případě méně podstatné. Plech byl nařezán na plazmové řezačce Proxima od společnosti Vanad, která je vidět na obrázku 39. Jako plazmotvorný plyn byl použit stlačený vzduch. Jednotlivé obrysy výpalků byly exportovány z Autodesk Inventor do rozhraní programu Turbo Wrykrys, kde byly rozloženy na tabuli plechu. Vypočtené dráhy byly nahrány do řídicího systému plazmové řezačky.



Obrázek 38 Plazmová řezačka Proxima od společnosti Vanad, na které byly zhotoveny díly nádob

Před řezáním bylo nutné sestavit správnou kombinaci trysek. Kombinace jednotlivých komponent je závislá na tloušťce a pevnosti řezaného materiálu. Výsledná kombinace je patrná na obrázku 40. Hrany výpalků musí být očištěny od opalu, který vznikl rozstříkáním nataveného materiálu (viz obrázek 40). Čisté hrany jsou důležité kvůli jejich lícování v další operaci svařování.



Obrázek 39 Snímek sestavy trysky a opalky na hranách polotovaru

6.3 Svařování

Výpalky byly nejprve postupně aretovány pomocí magnetického úhelníku, kterým byl definován pravý úhel. V této poloze byly uchyceny bodovými svary technologií MAG v CO₂ atmosféře. Obě nádoby byly zhotoveny totožným způsobem (viz. obrázek 41).



Obrázek 40 Příprava bodovými svary a výsledný svařenec

Na víka nádob byly svisle přivařeny maticové podložky za účelem lepší manipulace. Svarové housenky byly začištěny pomocí úhlové brusky použitím hrubovacího lamelového kotouče (viz. obrázek 41).



Obrázek 41 Nádoby před broušením a po broušení svarových ploch

6.4 Práškové lakování

Před samotným práškovým lakováním je nutné povrch správně předpřipavit. Za účelem sjednocení povrchu materiálu a snížení vnitřního pnutí byly nádoby mechanicky tryskány ocelovými kuličkami tryskačem s metacím kolem od společnosti SAF (viz. obrázek 42).



Obrázek 42 Navěšení dílů v tryskacím prostoru tryskače a výsledný sjednocený povrch dílů po tryskání

Po otryskání byly nádoby ihned čistěny stlačeným vzduchem, následně odmaštěny alkoholovým čističem a vysušeny opět stlačeným vzduchem. Odmaštěné a suché komponenty nádob byly zavěšeny do stříkacího boxu na vodivý drát, kterým byly uzemněny. Elektrostaticky nabitě částice reaktoplastu tak přilnou k povrchu materiálu, kde drží díky opačné polaritě. Sekvence práškového lakování je patrná na obrázku 43.



Obrázek 43 Zavěšení výrobku do stříkacího boxu a následný proces nanášení prášku

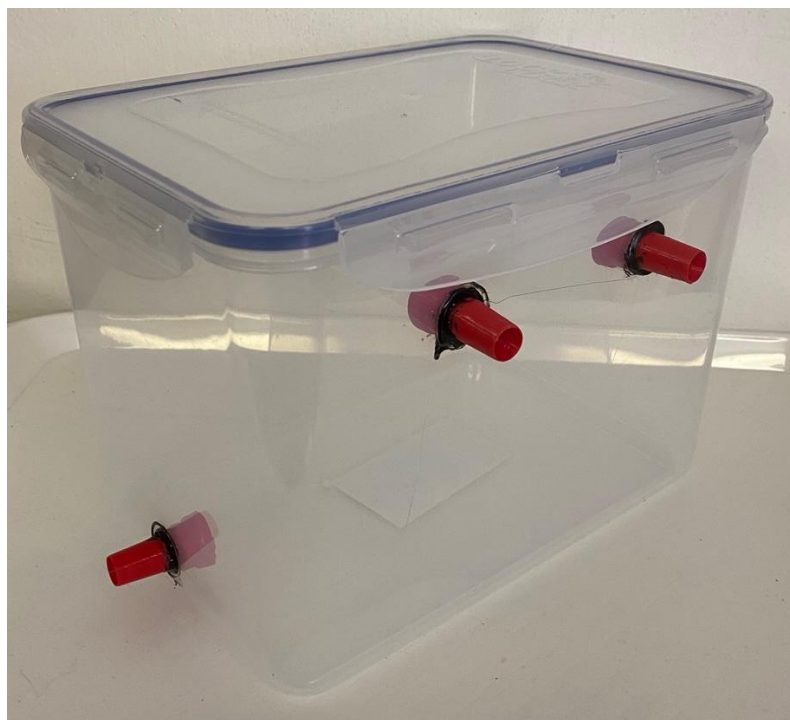
Nanesený prášek byl následně vytvrzen v peci za teploty 180 °C po dobu 15 minut. Za této teploty dojde k nevratné reakci sesíťování polymerů. Vytvrzování nádob a jejich výsledná podoba jsou patrné na obrázku 44.



Obrázek 44 Proces vytvrzování reaktoplastu v peci při teplotě 180 °C a finální podoba nalakovaných nádob

6.5 Separační nádoby

Separační nádoby musí být vzduchotěsné z důvodu zamezení úniku produkovaných plynů. Původní ideou bylo použít skleněné zavařovací nádoby o objemu 5l, nicméně v průběhu sestavování elektrolyzáru byla z důvodu potíží se zaváděním hadic do nádoby skrz víko idea přehodnocena. Vzduchotěsné potravinářské nádoby vyrobené z polypropylenu se ukázaly jako jednodušší řešení. Do plastových nádob byly těsně pod víkem pomocí žhavého drátu vytvořeny polotovary děr pro přívod dvoufázového toku elektrolytu a plynů. Polotovary děr byly pomocí jehlového pilníku zvětšeny na požadovaný rozměr pro těsné protlačení hubic, na které byly nasazeny hadice z PVC o vnitřním průměru 12mm. Stejným způsobem byly provedeny i vývody pro zpětné čerpání elektrolytu do ohřevné nádoby a vývody pro plyny. Pro zaručení těsnosti byly nátrubky oblepeny tavnou pistolí (viz obrázek 46).



Obrázek 45 Separační nádoba z polypropylenu osazená nátrubky pro nasazování hadic

7 Výroba elektrod

Z důvodu maximalizace plochy elektrody byly z hlediska charakteru průřezu voleny síťkové elektrody, které splňují také podmínku průchodnosti pro elektrolyt. Jako základní materiál elektrod byl zvolen titan. Tato volba byla opodstatněná tím, že z hlediska zachování přibližně totožné plochy elektrod je nutné zajistit stejnou vazbu mřížky. Tento závěr byl usnesen po podrobné rešerši obchodních nabídek různých výrobců tkaných sítí z kovů běžných i vzácných. Kvůli dlouhým dodacím lhůtám a cenám se jevílo jako nejvýhodnější koupit přířez titanové mřížky, z něj nadělit elektrody a ty následně pokovit.

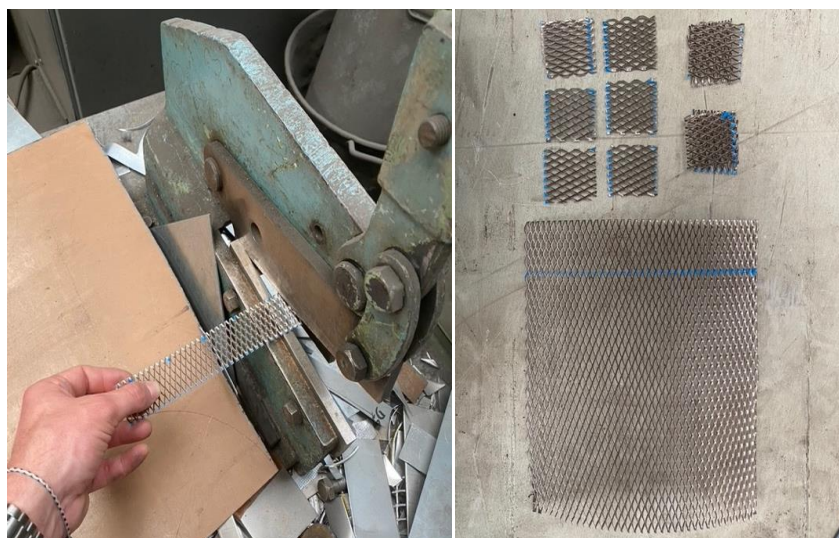
7.1 Dělení materiálu

Titanová mřížka byly stříhány na elektrody o průměru 30 mm. Tyto elektrody byly niklovány pomocí galvanického pokovení.



Obrázek 46 Tabule titanové mřížky a proces dělení pruhů na pákových nůžkách

Titanový přířez byl odměřen a na pákových nůžkách nejprve dělen na proužky, které byly na menších pákových nůžkách děleny na malé čtverce (obrázek 47).



Obrázek 47 Dokončování na menších pákových nůžkách a finální podoba polotovarů titanových elektrod

7.2 Galvanické pokovení

Polotovary elektrod byly posléze nejprve opláchnuty vodou z vodovodu za účelem odstranění nejhrubších nečistot. Následně byly odmašťovány v ultrazvukové čističce za přítomnosti lehké tenzidové alkálie po dobu 10 minut a teplotě 60°C. Následoval oplach v demi vodě a poté moření v roztoku kyseliny chlorovodíkové po dobu 4 minut za účelem odstranění oxidické vrstvy TiO_2 a aktivaci povrchu před galvanickým pokovením.



Obrázek 48 Odmašťování v ultrazvukové čističce a moření v kyselině chlorovodíkové

Plocha obou stran přířezu mřížkové elektrody byla vypočtena na 500mm^2 , tedy $0,05\text{dm}^2$. Dle literatury je známé, že pro galvanické niklování je nitné docílit proudových hustot 4 A na dm^2 . Pro jednu elektrodu tato hodnota činí $0,4\text{ A}$. Při pokovování byly najednou pokovovány 2 elektrody, hodnota proudové hustoty tedy byla nastavena přibližně na $0,8\text{ A}$. Hodnota $0,8\text{ A}$ byla na spodní hranici citlivosti laboratorního zdroje, nicméně finální kvalita pokovení proběhla výborně, bez známek spálení, nebo odlupování niklové vrstvy. Doba pokovování elektrod byla 15, 30 a 45 minut. Finální podoba poniklovaných elektrod ve srovnání s původními titanovými mřížkami je patrná na obrázku 49.



Obrázek 49 Proces galvanického niklování a srovnání povrchu titanových mřížek (vlevo) a poniklovaných mřížek (vpravo)

8 Příprava ostatních komponent

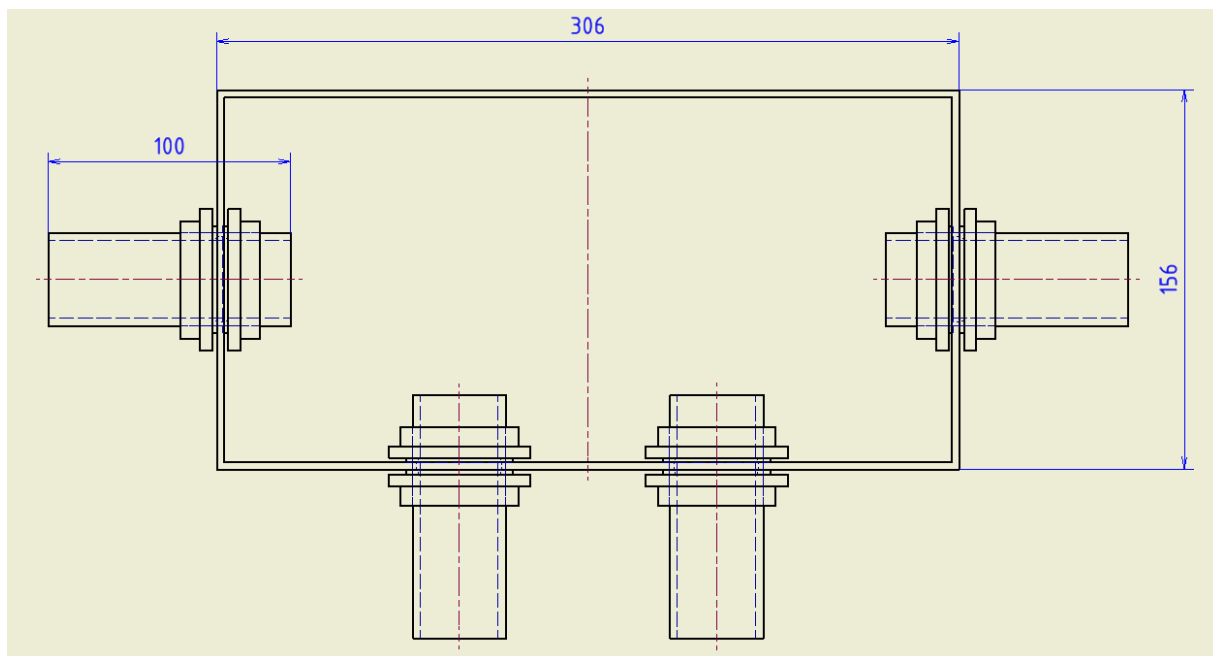
Pro konstrukci elektrolyzátoru bylo nutné navrhnout sérii součástek, které budou popsány v následujících kapitolách.

8.1 Ocelové nátrubky

Vstupní a výstupní otvory nádob bylo nutné z důvodu napojení na hadicový systém osadit hadicovými nátrubkami. Tyto nátrubky byly vyrobeny z trubky o vnitřním průměru 30 mm, tloušťce stěny 2,5 mm a délce 1250 mm. Délka jednoho nátrubku je 100 mm, celkem bylo na pásové pile vyrobeno 12 ks. Z důvodu možnosti aretace a kalibrace štěrbin mezi elektrodovými hlavicemi byly nátrubky osazeny metrickým závitem. Závit byl obroben na soustruhu. Na nátrubky osazené metrickým závitem M35x1,5 mm o délce 60 mm jsou z obou stran našroubovány matice společně s teflonovým těsněním a závitovým těsněním. Jedná se kupované o matice M35x1,5 mm původně vyrobené pro zabezpečení ložisek na hřídeli. Hotový nátrubek je patrný na obrázku 50.



Obrázek 50 Nátrubek osazený závitem M35x1.5 a maticí stejného typu



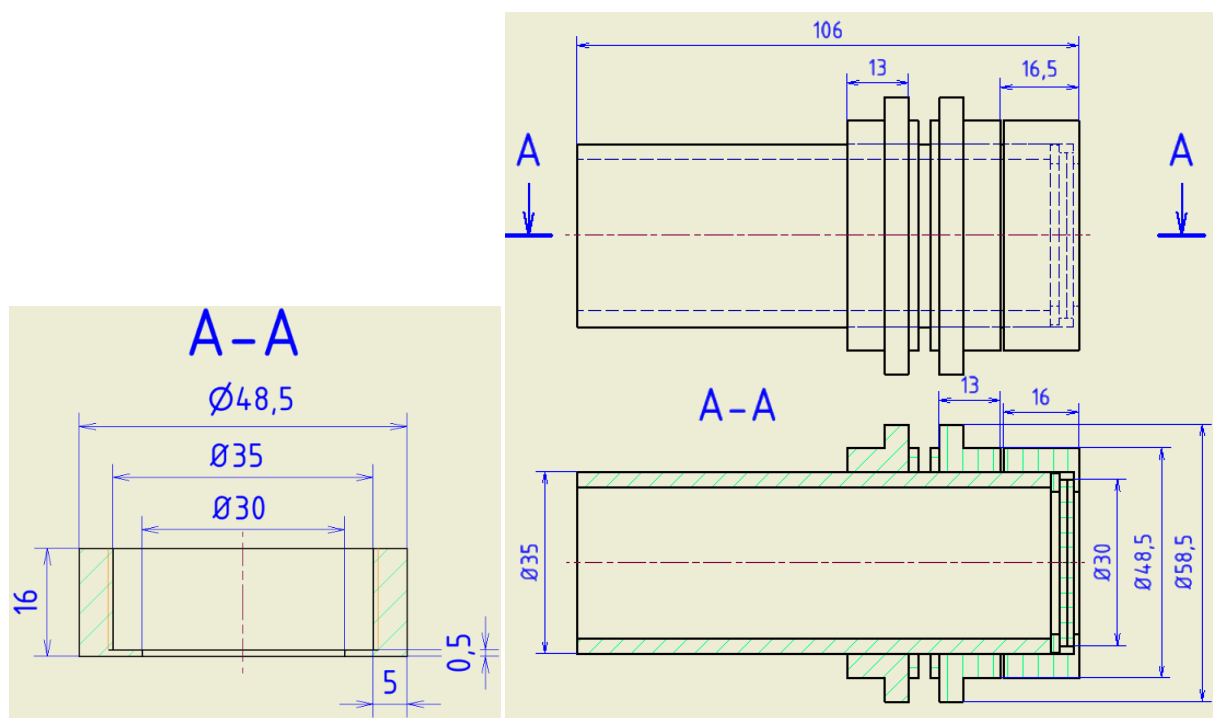
Obrázek 51 Sestavový výkres nádoby na ohřev a nátrubků

Arety nátrubků je takto řešena jak v případě jímky na elektrolyt, tak v případě nádoby na elektrodové hlavice. Na nátrubky je pomocí kroužkové svorky a páskového teflonového těsnění napojeno potrubí z LDPE (Low Density Polyethylen). Výkres je patrný

na obrázku 51. LDPE byl volen pro svoji příznivou cenu a zároveň dostatečnou odolnost proti alkáliím.

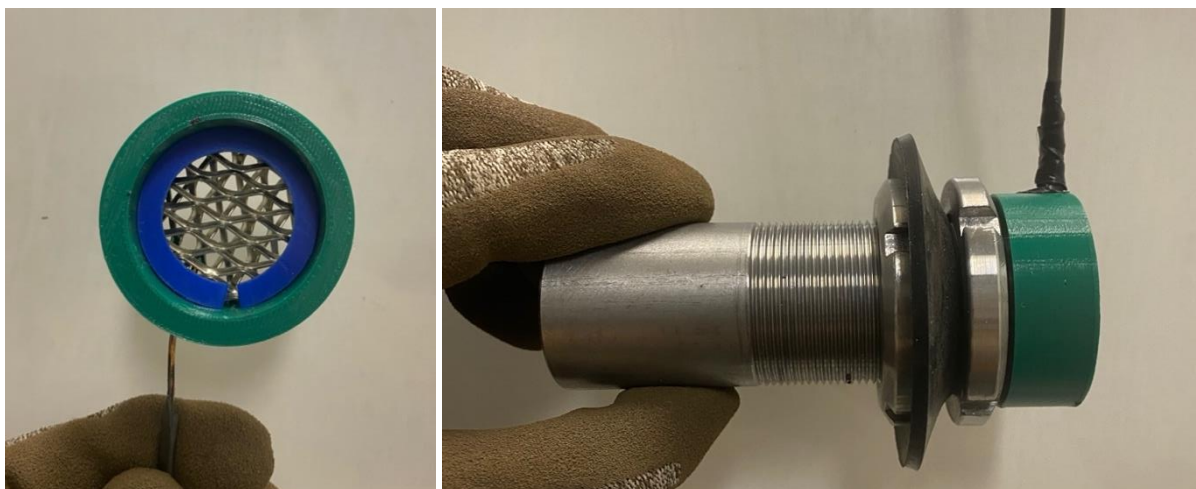
8.2 Hlavice pro uchycení elektrod

Na nátrubky jsou namontovány speciální hlavice, které drží elektrody na místě. Síťkové elektrody, které byly pomocí kleští upraveny do kruhové podoby, jsou uvnitř hlavice celkem 2 a jsou vůči sobě rotovány o 45 úhlových stupňů. Hlavice držící síťkové elektrody byla vyrobena pomocí 3D tisku na tiskárně Průša i3 MK3S + z materiálu PETG, který byl volen na základě dostatečné odolnosti proti alkáliím a jeho příznivým vlastnostem při tisku. Elektrody jsou napojeny na laboratorní zdroj, který do nich přenáší stejnosměrný proud. Z toho důvodu byly od nátrubku odděleny gumovým těsněním pro zamezení přestupu elektrického proudu do nátrubku. Byly vyrobeny 3 různé sady velikosti, které byly při tisku zvětšeny a zmenšeny o + a - 1% průměru 35mm za účelem kalibrace vhodného průměru. Hlavice jsou na nátrubek nasazovány následovně. Nátrubek je pomocí plamene nahřát na teplotu cca 200°C, což je přibližně 40 °C pod teplotou tání PETG. Našroubováním na nátrubek dojde teplem k vytlačení závitů do vnitřní stěny hlavice. Spojení v tomto případě nemusí být dokonale vodotěsné, neboť hlavice slouží čistě k upevnění elektrod a jejich dostatečnému natlačení na otvor nátrubku. Potrubí na nátrubky je připevněno stejným způsobem jako v případě jímkové nádoby. Výkresová dokumentace hlavice a elektrodové jednotky je patrná na obrázku 52.



Obrázek 52 Výkres elektrodové hlavice a sestavy elektrodové jednotky

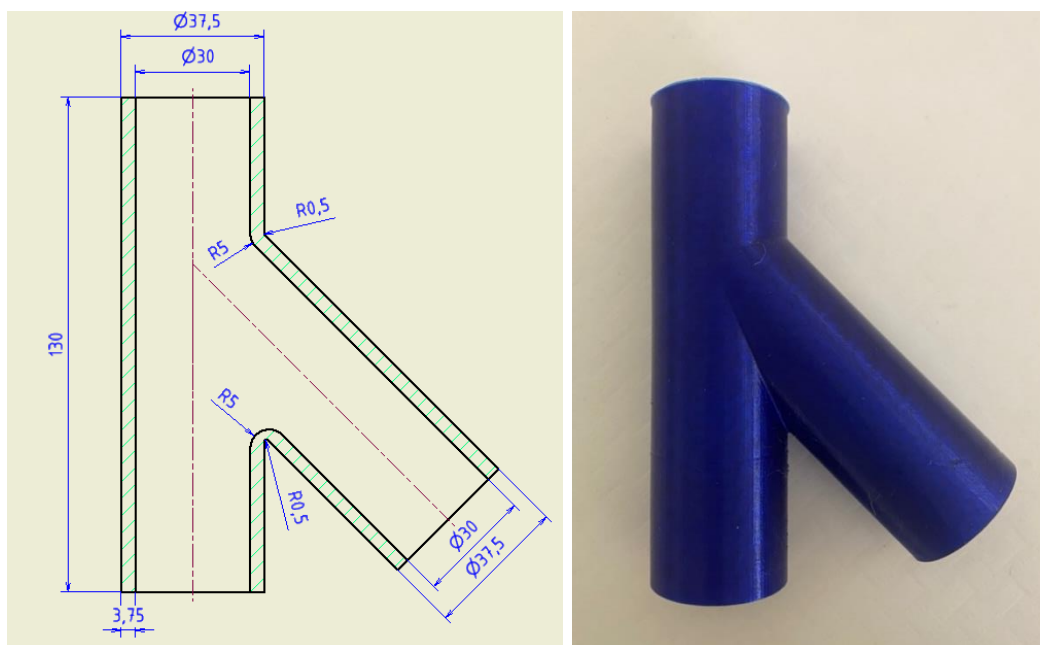
Výsledná sestava hlavice s elektrodami a elektrodové jednotky je patrná na obrázku 53.



Obrázek 53 Finální podoba elektrodové hlavice osazené elektrodami a těsněním (vlevo) a sestavy elektrodové jednotky (vpravo)

8.3 Y spojka potrubí

Z důvodu sjednocení toku před a za čerpadlem bylo nutné navrhnout Y spojku, která spojuje 2 trasy potrubí do jedné. Tento rozměr spojky je také poměrně specifický, a proto z hlediska ceny a praktičnosti byl opět volen 3D disk, materiálem PETG o celkovém počtu 4 kusy. Výkres a finální produkt je patrný na obrázku 54.

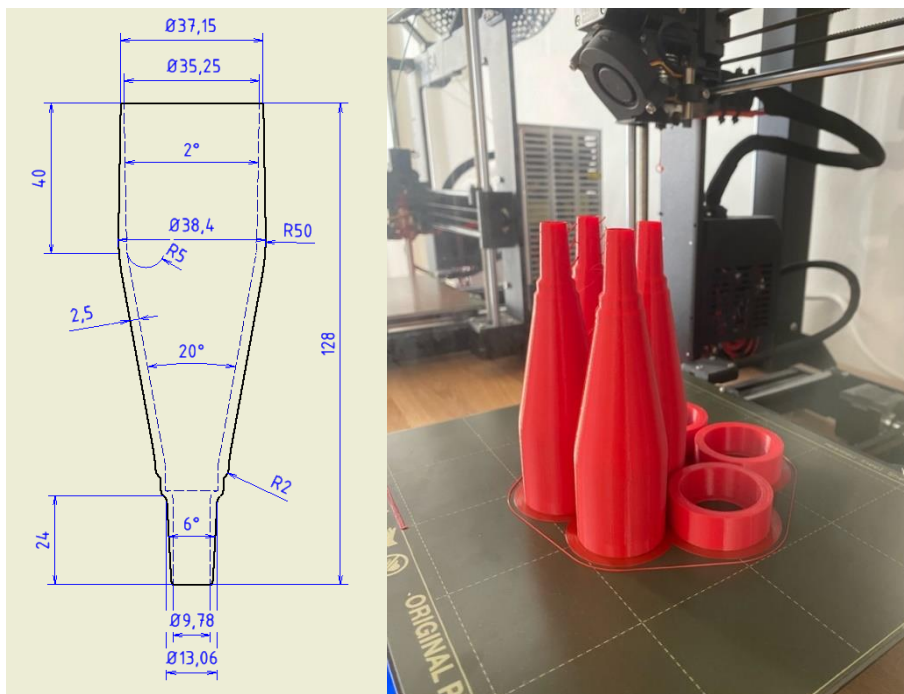


Obrázek 54 Výkres a finální podoba Y redukce

8.4 Hrotová redukce potrubí-čerpadlo a hadice 12mm

Redukce byla nutná pro napojení chemického čerpadla o průměru nátrubku 14 mm na LDPE potrubí o vnitřním průměru 38 mm. Vzhledem k tomu, že tento poměr redukce není normován, bylo nutné konstruovat a vyrobit redukce vlastní, pomocí 3D tisku. Jako materiál byl použit opět PETG. Stejná redukce byla také použita na odvod elektrolytu z elektrodových jednotek. Původní myšlenka byla elektrodové hlavice napojit přímo na

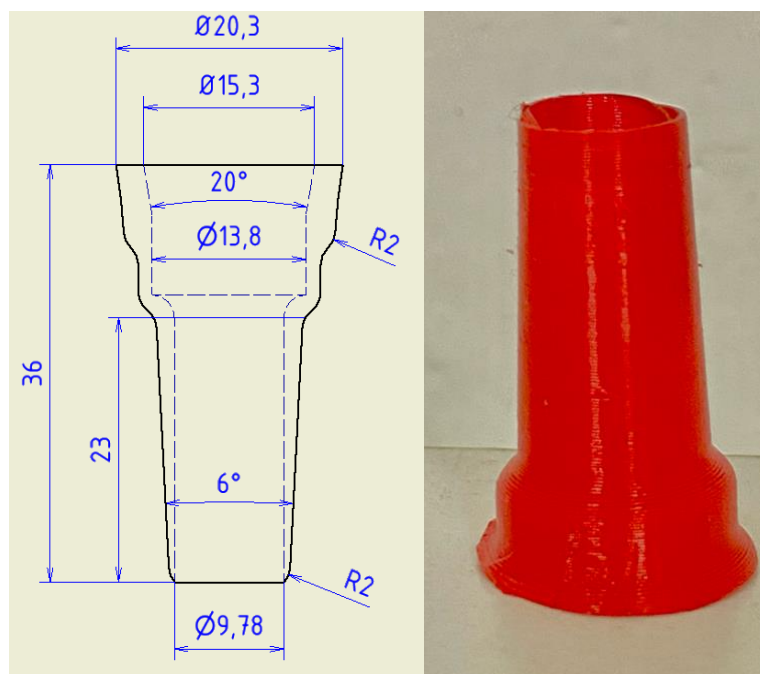
LDPE trubky o průměru 38mm, nicméně vzhledem k technickým problémům byla přehodnocena. Lépe se tedy osvědčilo redukcí napojit přímo na nátrubek elektrodové jednotky a na speciálně navržený hrot nasadit hadice o vnitřním průměru 12mm. Výkres a finální podoba redukce je patrná na obrázku 55.



Obrázek 55 Výkres hrotové redukce a její finální 3D tištěná podoba

8.5 Nátrubek hadic do plastových nádob

Nátrubky pro spojení separačních nádob a hadic byly jednoduše převzaty z předchozího návrhu hrotové redukce odebráním spodní části modelu. Výkres a hotový produkt je patrný na obrázku 56.



Obrázek 56 Výkres a finální podoba nátrubku pro napojení hadic do separačních nádob

9 Příprava elektro komponent

Pro automatický ohřev elektrolytu na potřebnou teplotu bylo nutné navrhnout systém vytápění. Ten se skládá z odporové topné spirály napojené na termostat, který udržuje stabilní teplotu. Pro stanovení stabilního oběhu elektrolytu o specifickém průtoku bylo nutné zapojit chemické čerpadlo na zdroj a variátor otáček.

9.1 Zapojení topné spirály a termostatu

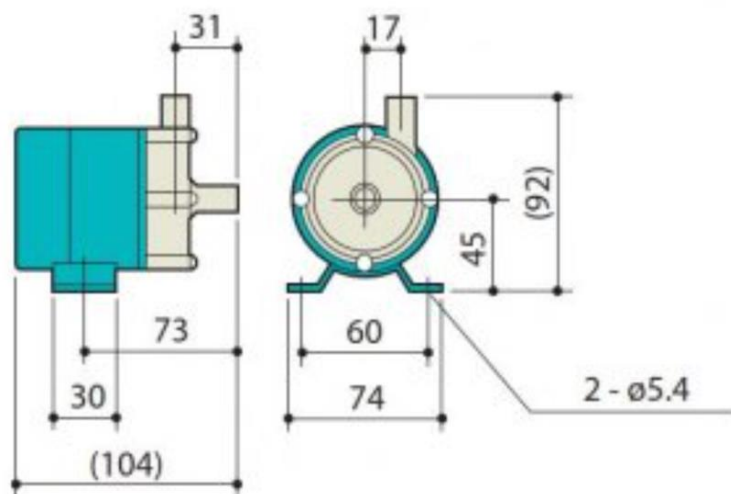
Kabeláž topné spirály o výkonu 500W byla zbavena izolace. Obnažené kabely byly pomocí wagu svorek napojeny na kontakty termostatu. Napájení termostatu bylo řešeno pomocí zdroje o výkonu 12W, jehož konektor byl odstraněn a kabeláž napojena přímo na termostat. Teplota snímána teploměrem v elektrodové nádobě byla nastavena na 50 °C. Nebyla tak měřena přímo v nádobě pro ohřev z důvodu kompenzace úniku tepla z elektrolytu při průchodu potrubním systémem. Usazení topné spirály v nádobě na ohřev a její zapojení do termostatu je patrné na obrázku 50.



Obrázek 57 Zapojení odporové spirály do termostatu s teploměrem a její usazení v nádobě na ohřev

9.2 Zapojení chemického čerpadla na zdroj a variátor otáček

Odstřediví chemické čerpadlo s magnetickou spojkou značky IWAKI typu MD-10-230GS01 s jednofázovým motorem na střídavý proud o příkonu 35W, výkonu 6W, maximálním průtokem 11l/min a bylo nutné nejprve napojit na zdroj. Schéma čerpadla je patrné na obrázku 51.



Obrázek 58 Obrázek 51 Schéma odstředivého chemického čerpadla s magnetickou spojkou IWAKI typu MD-10

Vzhledem k potřebě plynulé regulace průtoku za účelem stanovení vhodné rychlosti toku, která bude efektivně odvádět plyny z elektrod, bylo nutné čerpadlo napojit na regulátor otáček. Vzhledem k tomu, že čerpadlo je poháněné motorem na střídavý proud, bylo napojeno na frekvenční měnič. Jako vhodná a levná varianta se ukázal regulátor otáček stropního ventilátoru. Regulátor otáček byl usazen do 3D tištěného pouzdra s otočným kolečkem pro regulaci. Pouzdro bylo vytištěno z materiálu PLA. Zapojení a pouzdro jsou patrné na obrázku 52.



Obrázek 59 Zapojení chemického čerpadla na zdroj a frekvenční měnič pomocí wagu svorek

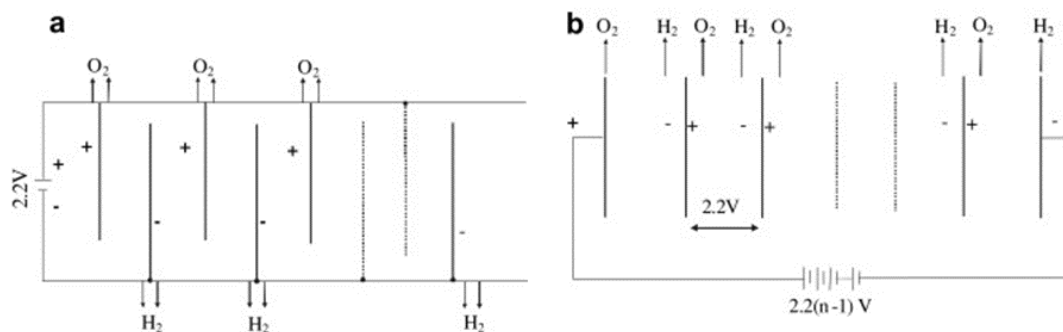
10 Praktická zohlednění alkalického elektrolyzéro

Za účelem efektivní konstrukce alkalického elektrolyzéro je nutné zohlednit řadu praktických parametrů, které přímo nebo nepřímo ovlivňují efektivitu elektrolýzy. Důležité parametry jsou kategorizovány následovně:

- Konfigurace článku:
 - Bipolární nebo monopolární
 - Vzdálenost mezi elektrodami
 - Rychlost toku elektrolytu
- Provozní podmínky:
 - Elektrický potenciál článku
 - Proudová hustota
 - Provozní teplota tlak
 - Typ a koncentrace elektrolytu
 - Stabilita materiálu elektrod
- Externí požadavky
 - Požadavky na kvalitu vody
 - Systémová problematika
 - Čistota produkovaných plynů
 - Bezpečnost

10.1 Konfigurace článku

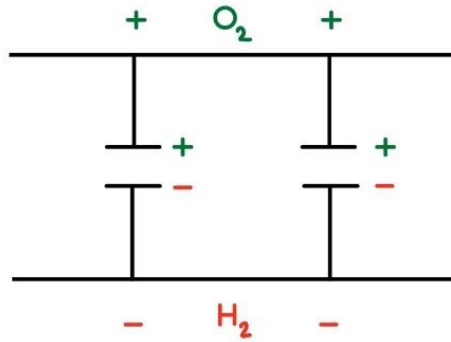
Existují 2 možné konfigurace zapojení elektrod, a to monopolární a bipolární.



Obrázek 60 a) - monopolární zapojení, b) - bipolární zapojení.

V monopolárním zapojení, jak je patrné na obrázku 60 jsou protější elektrody přímo zapojené na opačný pól zdroje stejnosměrného proudu. Jinými slovy jsou zapojeny paralelně za sebou střídajíc kladný a záporný pól. Celkové napětí na elektrodách je prakticky totožné s napětím vyvíjeným zdrojem. V bipolárním zapojení jsou na zdroj stejnosměrného proudu napojeny pouze koncové elektrody, tím pádem dochází k sériové tvorbě jednotlivých článků v prostorech mezi elektrodami díky vodivému spojení elektrolytem. Celkové napětí lze spočítat jako sumu napětí jednotlivých článků [17]

V případě této práce prakticky nelze určit, jak je alkalický bezmembránový elektrolyzéro zapojený, neboť elektrody jsou pouze párové, paralelně proti sobě a mezi nimi se nachází pouze elektrolyt, nikoli další elektrodový článek. Schéma je patrné na obrázku 61.



Obrázek 61 Schéma zapojení konstruovaného elektrolyzéro

Nicméně z hlediska obecné efektivnosti obou variant zapojení se jako efektivnější, byť složitější na konstrukci, jeví bipolární zapojení, které trpí méně na ohmické ztráty [17].

Velikost mezery mezi elektrodami je důležitým faktorem pro konstrukci bezmembránového elektrolyzéro. Tato vzdálenost prakticky vzato definuje vzdálenost, kterou musí nabité ionty v elektrolytu překonat [77]. Čím menší je mezera, tím menší je odpor, nicméně se zmenšující se mezerou roste riziko výboje, který představuje vysoké riziko zažehnutí vodíko-kyslíkové směsi přítomné mezi elektrodami. Důraz na adekvátní velikost mezery je tedy stěžejní.

Dalším faktorem je **mohutnost průtoku** elektrolytu elektrodami. Vzniklé plynné produkty se v elektrolytu pohybují pomocí konvekce. Je proto nutné zajistit adekvátní rychlost průtoku elektrolytu skrz elektrody, aby docházelo k efektivnímu stahování plynů z mřížky směrem dál do oběhu. V případě, že by byl proud nedostatečný, docházelo by k míšení plynných složek mezi elektrodami a jejich úniku do prostoru elektrodové nádoby, která tomu není uzpůsobená. Což by opět vedlo k riziku exploze. Obecně vzato lze říct, že vyšší průtok a tím pádem kratší doba plynů strávená na ploše elektrod povede k vyšší účinnosti, neboť bubliny plynů na povrchu elektrod fungují jako izolanty a tím pádem snižují efektivní plochu elektrody. Nicméně je důležité, aby proud nebyl naopak moc rychlý, neboť by došlo k turbulentnímu proudění mezi elektrodami, které by zapříčinilo již zmíněné nebezpečné míšení plynů.

10.1.1 Provozní podmínky

Provozního elektrické napětí článku ovlivňuje přímo spotřebu energie, a tak i účinnost celého elektrolyzéro. Růst napětí za stálého proudu naznačuje neefektivitu systému.

Provozní elektrický proud je druhým velice důležitým parametrem, který je taktéž přímo navázaný na celkovou účinnost systému. Konvenční elektrolyzéro běžně dosahují proudových hustot v rozsahu od 100 do 300 mA/cm². Proudová hustota přímo definuje mohutnost produkce plynů na elektrodách. Vyšší proudová hustota značí mohutnější produkci bublin na elektrodách, nicméně velké množství bublin produkovaných na povrchu elektrod vede k zvýšení elektrodového potenciálu v důsledku rostoucího odporu, který zapříčiňuje vysoké množství bublin na povrchu a v prostoru elektrod. To zvyšuje spotřebu elektrické energie. Z toho důvodu je nutné udržovat takovou proudovou hustotu, při které je dosaženo kompromisu mezi rychlostí vylučování plynu a celkovou účinností procesu.

Provozní teplota je dalším klíčovým parametrem. Většina konvenčních alkalických elektrolyzérů pracuje v teplotním rozmezí 80-90 °C. S rostoucí teplotou roste účinnost procesu, nicméně negativním faktorem rostoucí teploty je vyšší korozní zatížení komponent, odpar vody z elektrolytu. V běžných membránových elektrolyzérech vysoká teplota představuje zátěž pro membránu separující elektrody. To je jedna z hlavních motivací pro konstrukci bezmembránových variant alkalických elektrolyzérů. Ty se tak za zvýšeného tlaku mohou pohybovat i v oblastech teplot nad bodem varu vody.

Pro potřeby této práce bude provozní teplota z důvodu praktičnosti a bezpečnosti nastavena na 50 °C.

Provozní tlak příznivě ovlivňuje efektivitu procesu z důvodu smršťování velikosti vylučovaných bublin. Nutno ale říci, že pokles odporu v důsledku zmenšení velikosti není nijak signifikantní oproti atmosférickému tlaku. Za rostoucího tlaku roste také rozpustnost plynů v elektrolytu a namáhání polymerních membrán. Bezmembránové elektrolyzéry jsou tak dobře uzpůsobené pro to, aby pracovali za vyšších tlaků. [310]

Z čistě praktických důvodů je proces provozován za atmosférického tlaku. Přetlak by vedl k řádově náročnějším požadavkům na konstrukci nádob, těsnění, spojek atd.

Koncentrace a typ elektrolytu hrají zásadní roli v ohledu účinnosti procesu elektrolyzy. Roztok hydroxidu draselného (KHO) nebo méně často hydroxidu sodného (NHO) zvyšuje vodivost elektrolytu, a tak napomáhá efektivnějšímu přesunu iontů. V běžných elektrolyzérech je koncentrace KHO nejčastěji v rozmezí 25-30%, nicméně může dosahovat hodnot až 50% [310]. Vyšší koncentrace nejsou opět mnoho praktické, neboť vedou k agresivnějším příznakům chemické koroze komponent.

Pro potřeby této práce byl použit roztok NaOH v destilované vodě o koncentraci ~5 %.

Stabilita materiálu elektrod je esenciální pro dlouhodobou životnost a spolehlivost provozu elektrolyzéra. Vzhledem k tomu, že se elektrody nachází ve velice korozně agresivním prostředí silné alkálie, je nutné volit materiál, který je tomuto prostředí dobře odolný. Ušlechtilé kovy mají obecně dobrou odolnost proti alkáliím, jsou však příliš drahé pro širokosáhlou adopci vodní elektrolyzy [43]. Přechodné kovy jako železo a měď mají relativně dobré elektrochemické vlastnosti, nicméně nejsou dostatečně odolné proti alkáliím. Nikl se proto jeví jako nejvhodnější kandidát pro potřeby alkalické elektrolyzy, neboť velice dobře odolává alkalickému prostředí a zároveň, má dobré katalytické vlastnosti a zároveň není příliš drahý. [310]

Pro potřeby experimentu budou testovány mřížkové, galvanicky poniklované elektrody.

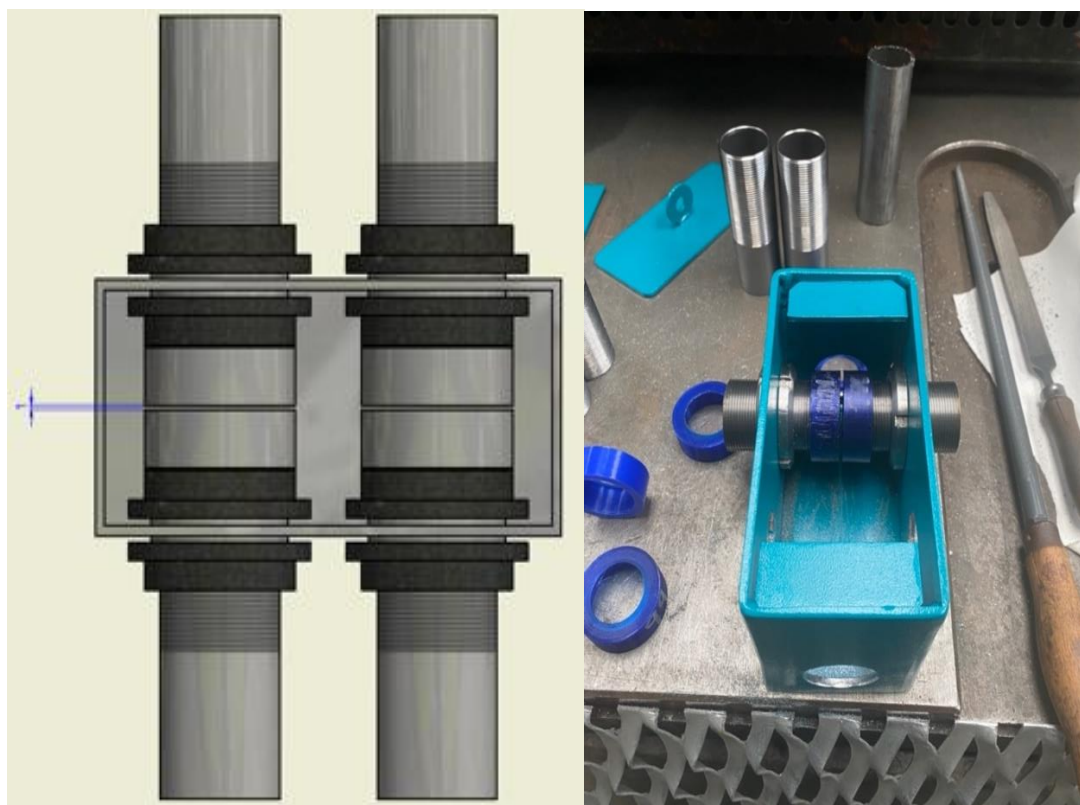
Kvalita vody použitá pro rozpuštění hydroxidu sodného je dalším klíčovým parametrem pro maximalizaci životnosti elektrolyzéra. Pokud by byla použita běžná pitná voda, docházelo by v důsledku jejího vypařování k akumulaci nečistot v ní přítomných. Ty by postupně snižovali účinnost elektrolyzéra kumulací na elektrodách a případných membránách. Minerály ve vodě jako hořčík, vápník a chlór by také vytvářely nežádoucí vedlejší reakce na elektrodách a vedly by k nežádoucím nečistotám ve vyráběném plynu a vyšší zátěži komponent. [146]

11 Sestava elektrolyzéro

Veškeré zmíněné poznatky a komponenty byly použity při finální kompletaci zařízení. Následující kapitoly popíší proces kompletace jednotlivých komponent a řešení vznikajících technických problémů.

11.1 Kompletace nádoby na elektrodové jednotky

Nejstěžejnější částí bezmembránového elektrolyzéro je nádoba s elektrodovými hlavicemi. Ty jsou paralelně proti sobě a sdílejí stejnou osu, jak je patrné na obrázku 62. Mezi hlavicemi je aretovatelná mezera, jejíž velikost ovlivňuje celkový odpor mezi elektrodami. Obecně řečeno, čím užší mezera je, tím vyšší je účinnost. Cílem je nalézt ideální kompromis mezi minimálním odporem a dostatečným prostorem pro efektivní tok elektrolytu skrz štěrbinu. Tyto mezery jsou totiž jedinými místy, kudy putuje elektrolyt dál potrubím, do separačních nádob. Ideální vzdálenost byla nejprve testována pouze s demi vodou z důvodu bezpečnosti. Výsledná velikost mezery byla nastavena na 2,8mm.



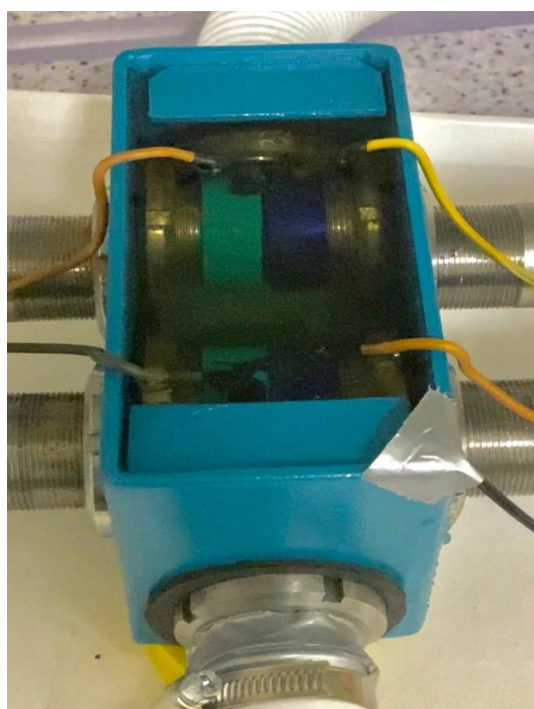
Obrázek 62 Sestava nádoby pro elektrodové jednotky

11.1.1 Zapojení elektrod do laboratorního zdroje

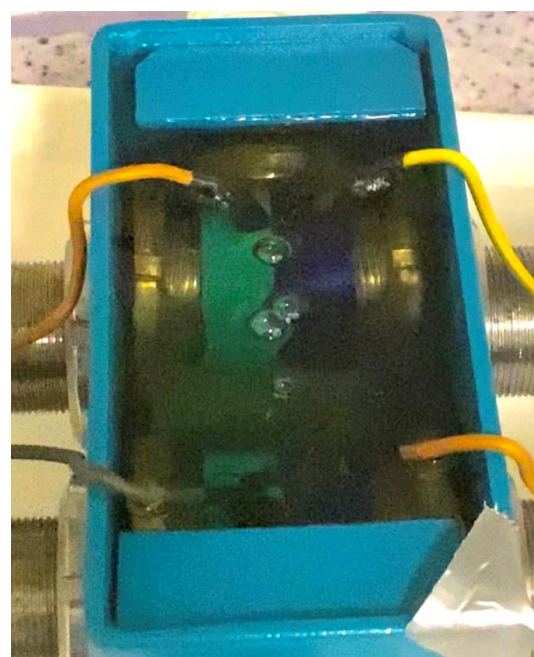
Elektrodové hlavice byly napojeny na laboratorní zdroj pomocí měděného kabelu. Na konci kabelu byla odstraněna izolace a holý drát byl pečlivě zasunut mezi elektrodové mřížky skrz díru v horní části elektrodové hlavice. Kontakt byl následně zalepen epoxidovým lepidlem z důvodu jeho izolace od elektrolytu a pevného usazení. Zbytek holého kabelu byl důkladně odizolován pomocí elektrikařské pásky. Výsledné zapojení je patrné na obrázku číslo 63.

Kabely vedoucí z anod i katod byly spojeny do jednoho a pomocí svorky zavedeny do laboratorního zdroje.

Po spuštění laboratorního zdroje a nastavení hodnoty proudu 3A byly patrné vzlínající plyny kyslíku a vodíku z prostoru elektrodových mezer, jak je patrné na obrázku 64. Po zapnutí čerpadla byly bubliny plynů strhávány a unášeny do separačních nádob, což je viditelné na obrázku 65.



Obrázek 63 Zapojení elektrodových hlavíc



Obrázek 64 Vztlínající bubliny mezi elektrodami při zapnutí proudu, bez čerpacího čerpadla



Obrázek 65 Formace a strhávání bublin plynů po zapnutí čerpadla

11.2 Finální podoba bezmembránového elektrolyzáru

Elektrolyzáru byl z bezpečnostních důvodů sestaven v laboratorní digestoři. Nemohlo tak dojít k hromadění plynů v laboratoři a bylo tak minimalizováno riziko výbuchu v případě neopatrného zacházení. Celkový objem elektrolyzáru je 24l. Celá sestava pracujícího elektrolyzáru je patrná na obrázku 66.



Obrázek 66 Finální sestava bezmembránového elektrolyzáru

12 Výsledky experimentální části

Po první etapě zkoušek zařízení, se po vyřešení některých technických problémů, chová dle předpokladů, s drobnými technickými nedostatky, které budou podrobně rozebrány v diskusi. Jednalo se především o nedostatečně rychlý odvod plynů z plochy niklových elektrod, což vedlo k jeho vzlínání v prostoru elektrodových jednotek. Dále byla řešena problematika odizolování kontaktů kabelů elektrod od elektrolytu. Ta zprvu vedla ke vzniku galvanického článku mezi mědí a niklem, který vedl k velmi rychlé degradaci kontaktů a růstu napětí na elektrodách. Elektrolyzér pracuje při hodnotě elektrického proudu 5 A a napětí 25,3 V_{DC}, koncentraci elektrolytu 10% NaOH a teplotě 45 °C. Při ploše niklových elektrod 455 mm² je tak hodnota proudové hustoty 910 mA/cm². Vysoké napětí značí vysoký odpor, tím pádem nízkou efektivitu procesu elektrolýzy. Efektivita lze však jednoduše navýšit pomocí vyšší koncentrace NaOH v elektrolytu, zvýšením teploty a volbou efektivnějších katalyzátorů (RuO₂/IrO₂ pro anodu a Pt pro katodu). Optimalizace vhodné proudové hustoty na elektrodách, za účelem nastavení optimálního poměru životnosti ku produkci a jejich povrchová úprava povlakováním, bude na tomto zařízení dále zkoumána, v rámci doktorského studia.

13 Diskuse výsledků práce

V teoretické části byly nejprve zhodnoceny a popsány jednotlivé metody výroby vodíku. Procesy výroby vodíku z fosilních paliv, doplněné o metody zachytávání skleníkových plynů, budou pravděpodobně hrát klíčovou roli v přechodu na čistou výrobu vodíku elektrolýzou z vodných roztoků. Je tomu z důvodu již existující masivní infrastruktury, která přispívá k nízké ceně takto produkovaného vodíku. Nejpravděpodobnějšími kandidáty, pro přechodové období, jsou modrý vodík, z důvodu relativní čistoty zemního plynu, ve srovnání s ostatními uhlovodíky a paradoxně černý a hnědý vodík, neboť při procesu zplyňování uhlí je hlavním vedlejším produktem uhlík v pevném skupenství, který lze ve srovnání s ostatními procesy jednoduše uchovávat a případně dále zpracovávat.

Produkce vodíku z biomasy v současnosti představuje prakticky nulový podíl celkové produkce a v budoucnu tomu tak, pro potřeby velkovýroby, bude nejspíše i nadále. Nicméně lokální produkce, například v odlehlých domácnostech, nebo zemědělských objektech, může přispívat k energetické soběstačnosti těchto entit a celkově vyšší rozmanitosti energetického mixu. Elektrolýza z vodných roztoků představuje finální cíl, ke kterému je nutné dřív, nebo později dospět. V současnosti jsou všechny technologie elektrolýzy, ve srovnání s produkcí z fosilních paliv, neúměrně drahé (ale levnější jak biomasa), a nedávají smysl pro potřebu jinou, než produkci vodíku o maximální čistotě (např. pro potřeby palivových článků, laboratoří). V současnosti nejlevnější alkalické membránové i bezmembránové elektrolyzéry mají potenciál do budoucna klesat na ceně, v důsledku hromadné výroby, státní podpory a pokroku v materiálovém inženýrství, které by zvyšovalo jejich životnost a účinnost.

Dále byly shrnuty běžně využívané metody skladování vodíku i metody nové a experimentální. Srovnání energetické hustoty vodíku pod vysokým tlakem a benzínu za atmosférického tlaku (6.84 MJ/kg, 4,9 MJ/l vodík a 45 MJ/kg a 35 MJ/l benzin) velice jasně vyjadřuje současnou nepraktičnost vodíku jako paliva pro osobní automobily. Vodík nicméně představuje velice slibný způsob pro sezónní skladování elektrické energie do chemické energie vodíku. Lithium-iontové baterie jsou ideální pro skladování energie pro potřeby malých subjektů typu domácnost, bytový dům, malý podnik. Nicméně z hlediska nutnosti skladovat enormní množství energie, na státní úrovni, lithium-iontové baterie již nedávají ekonomický smysl. Stacionární skladování energie do vodíku se nepotýká s řadou omezení, kterým vodík čelí v automotive. Vysoká hmotnost, objem a bezpečnost tlakových nádob není natolik problematická, a díky nižším požadavkům na prostor, je možné využívat levnějších nádob z korozivzdorných ocelí a nižších tlaků pro skladování, ve srovnání s velmi drahými kompozitními nádobami. Na vhodných místech lze vodík skladovat do podzemních rezervoárů přírodních (vytěžená ložiska zemního plynu, zvodně) i uměle vytvořených (solné jeskyně). V případě potvrzení předpokladů by se jednalo o cenově nejkompertitivnější metodu sezónního skladování vodíku s vysokou bezpečností.

V experimentální části byla demonstrována realizovatelnost zařízení bezmembránového alkalického elektrolyzéry.

Při sestavování a provozu byla v praxi odzkoušena jeho praktičnost z hlediska konstrukce, montáže a údržby. Na základě toho byly vyvozeny poznatky, které budou zohledněny v navazující doktorské práci.

Prvním poznatkem, kterého bylo při realizaci nabyto, je důležitost týmové práce. Pro jednotlivce je jakákoliv montážní i mentální práce zdlouhavá, ve srovnání s párovou, nebo kolektivní prací. Zároveň i řešení vznikajících technických problémů je pro jednotlivce podstatně těžší nežli pro kolektiv.

Druhým poznatkem je důraz na důležitost volby materiálu. Přes relativně dobrou korozní odolnost ocelí vůči slabým alkáliím je jejich kombinace s elektrickým proudem korozně velmi aktivní. Při konstrukci další generace bezmembránového elektrolyzéry by proto bylo praktičtější realizovat součástky a nádoby spíše z chemicky a teplotně odolných plastů, například PETG, nebo různých polyamidů. Tento poznatek platí především pro nádobu s elektrodovými jednotkami, neboť korozi podléhá nejintenzivněji.

Třetím poznatkem je problematika redukcí a spojovacího materiálu. Z hlediska vylepšení další generace bezmembránového elektrolyzéry je důležité brát zřetel na minimalizaci množství redukcí a spojů. Každý spoj představuje riziko úniku elektrolytu, a je proto nutné správnou volbou průměru hadic, nátrubků nádob a čerpadla cílit na minimalizaci jejich počtu. Nejen že je tak konstrukce bezpečnější, sníží se tak i náročnost montáže a spotřeba těsnícího materiálu. Redukce průřezu toku zároveň vede ke vzniku turbulentního proudění, a tím pádem ke zbytečnému zvýšení spotřeby energie pro čerpání.

Čtvrtým poznatkem je nutnost klást důraz na dokonalé utěsnění kontaktů elektrod a drátů vedoucí stejnosměrný proud z laboratorního zdroje. Kvůli rozdílným elektronovým potenciálům niklu (elektrody) a mědi (drát) mezi nimi, v případě styku s vodným elektrolytem, dochází ke vzniku galvanického článku, umocněným stejnosměrným proudem. Velice rychle tak dochází k degradaci elektrického kontaktu a postupně ke ztrátě proudové hustoty na elektrodách v důsledku růstu elektrického odporu. Tento problém byl řešen zalepením kontaktu epoxidem. Při designu nové generace by bylo lepším řešením navodit kontakt mezi elektrodami niklovým drátem a ten mimo prostor nádoby napojit na měděný drát, který dál povede do laboratorního zdroje. Z hlediska proudových hustot bylo na elektrodách dosaženo hodnoty 910 mA/cm^2 . Nicméně vysoké elektrické napětí $25,3 \text{ V}_{\text{DC}}$ ukazuje na vysoký elektrický odpor, který snižuje efektivitu elektrolyzy. Důvodem může být velká vzdálenost mezi elektrodami, nízká koncentrace NaOH v roztoku, nízká teplota elektrolytu, nebo vznik oxidů na kontaktu elektrod v důsledku elektrochemické koroze.

Pátým poznatkem je optimalizace průtoku štěrbinami a celkové utěsnění zařízení. V prostoru elektrodové nádoby se rychle mění průřez vtoku a odtoku, je tak elektrolytu kladen odpor při jeho unikání skrz hlavice elektrod. Z toho důvodu, vzhledem k tomu, že současný design nádoby nedovoluje její vzduchotěsné uzavření, dochází při vyšším výkonu čerpadla k přetékání elektrolytu přes hranu elektrodové nádoby. Vyšší rychlost průtoku je zároveň stěžejní pro účinné strhávání vznikajících plynů z elektrod dále do separačních nádob. Při designu nové generace je proto nutné zařízení navrhnout vzduchotěsné, aby bylo možné zachovat dostatečně malou štěrbinu mezi elektrodami a zároveň zvýšit výkon čerpadla.

Tyto poznatky budou využity v navazující doktorské práci, která bude čerpat a dále rozvíjet poznatky nabyté v této práci.

14 Závěr

V teoretické části byly získány poznatky v oblasti výroby a skladování vodíku, z hlediska sezónního ukládání energie z obnovitelných zdrojů do vodíku. Pro potřebu výroby vodíku bylo celkem popsáno a porovnáno 14 technologií. Vše nasvědčuje tomu, že přechod na zelený vodík, produkováný alkalickou elektrolýzou, bude nutné v přechodovém období kompenzovat produkcí vodíku z methanu a uhlí. Tato varianta je nicméně reálná pouze v případě, že procesy produkující vodík z fosilních paliv, budou osazeny technologií pro zachytávání skleníkových plynů, které při výrobě vznikají. Na téma skladování vodíku bylo celkem rozebráno a porovnáno 9 technologií. Jako nejslibnější technologií, pro potřeby stacionárního skladování vodíku, se jeví skladování pod tlakem buď v nádobách z korozivzdorné oceli, nebo v podzemních rezervoárech. Tyto poznatky byly podrobně shrnuty a vyhodnoceny v diskusi. Nad rámec zadání bylo na základě získaných poznatků sestaveno experimentální zařízení k výrobě vodíku, konkrétně bezmembránový alkalický elektrolýzér s divergentním prouděním (DEFT). Byla tak ověřena funkčnost této technologie. DEFT je velice slibnou technologií pro potřeby výroby vodíku ve velkém měřítku, vzhledem k řadě výhod, ve srovnání s běžnými membránovými elektrolýzéry. Hlavními výhodami jsou absence polymerní membrány, obecně jednodušší konstrukce, díky které jsou celkové náklady i provozní náklady nižší a jednoduchá, ale účinná separace plynů. Zařízení dosáhlo při elektrodové mezeře 3 mm proudové hustoty 910 mA/cm^2 při $25,3 \text{ V}_{\text{DC}}$. Výsledné zařízení je v řádném provozním stavu a bude základem dalšího řešení v navazujícím doktorantském studiu, které bude čerpat z poznatků získaných při tvorbě této práce.

15 Seznam zdrojů

- [1] TECHNOLOGIES, European Commission. High Level Group for Hydrogen and Fuel Cell. *Hydrogen energy and fuel cells: a vision of our future: a vision of our future*. Office for Official Publications of the European Communities, 2003.
- [2] CHAMOUN, Rita, Umit B DEMIRCI a Philippe MIELE. Cyclic Dehydrogenation–(Re) Hydrogenation with Hydrogen-Storage Materials: An Overview: An Overview. *Energy Technology*. Wiley Online Library, 2015, 3(2), 100-117. ISSN 2194-4288.
- [3] RUSMAN, NAA a M DAHARI. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier, 2016, 41(28), 12108-12126. ISSN 0360-3199.
- [4] SMIL, Václav. *Our World In Data* [online]. 2021 [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/global-energy-200-years>
- [5] VEZIROĞLU, T Nejat a Sümer ŞAHI. 21st Century's energy: Hydrogen energy system: Hydrogen energy system. *Energy conversion and management*. Elsevier, 2008, 49(7), 1820-1831. ISSN 0196-8904.
- [6] LUO, Xing, Jihong WANG, Mark DOONER a Jonathan CLARKE. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied energy*. Elsevier, 2015, 137, 511-536. ISSN 0306-2619.
- [7] REN, Jianwei, Nicholas M MUSYOKA, Henrietta W LANGMI, Mkhulu MATHE a Shijun LIAO. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review: A critical review. *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2017, 42(1), 289-311. ISSN 0360-3199.
- [8] PRABHUKHOT PRACHI, R, M WAGH MAHESH a C GANGAL ANEESH. A review on solid state hydrogen storage material. *Adv. Energy Power*. Citeseer, 2016, 4(11).
- [9] RAND, David AJ. A journey on the electrochemical road to sustainability. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Springer, 2011, 15(7-8), 1579-1622. ISSN 1432-8488.
- [10] SUN, Yahui, Chaoqi SHEN, Qiwen LAI, Wei LIU, Da-Wei WANG a Kondo-Francois AGUEY-ZINSOU. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art: Current state of the art. *Energy Storage Materials*. Elsevier, 2018, 10, 168-198. ISSN 2405-8297.
- [11] VEZIROĞLU, T Nejat. Conversion to hydrogen economy. *Energy Procedia*. Elsevier, 2012, 29, 654-656. ISSN 1876-6102.
- [12] SAHAYM, Uttara a M Grant NORTON. Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'. *Journal of Materials Science*. Springer, 2008, 43, 5395-5429. ISSN 0022-2461.
- [13] DURBIN, DJ a Cecile MALARDIER-JUGROOT. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2013, 38(34), 14595-14617. ISSN 0360-3199.

- [14] MUELLER-LANGER, Fransiska, Evangelos TZIMAS, Martin KALTSCHMITT a S PETEVES. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2007, 32(16), 3797-3810. ISSN 0360-3199.
- [15] MIDILLI, Adnan, Mo AY, Ibrahim DINCER a Marc A ROSEN. On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs: I. *Renewable and sustainable energy reviews*. Elsevier, 2005, 9(3), 255-271. ISSN 1364-0321.
- [16] HIRSCHER, Michael. Handbook of hydrogen storage. *Topics in applied physics*. Wiley Online Library, 2010, 12.
- [17] CHIARI, Luca a Antonio ZECCA. Constraints of fossil fuels depletion on global warming projections. *Energy Policy*. Elsevier, 2011, 39(9), 5026-5034. ISSN 0301-4215.
- [18] SAHLBERG, Martin. *Light-metal hydrides for hydrogen storage*. Acta Universitatis Upsaliensis, 2009.
- [19] STOCKER, Thomas, Dahe QIN, Gian-Kasper PLATTNER, et al. *Summary for policymakers*. Cambridge University Press, 2014.
- [20] WALSH, Benjamin S, Steven R PARRATT, Ary A HOFFMANN, David ATKINSON, Rhonda R SNOOK, Amanda BRETMAN a Tom AR PRICE. The impact of climate change on fertility. *Trends in Ecology & Evolution*. Elsevier, 2019, 34(3), 249-259. ISSN 0169-5347.
- [21] CARADONNA, Paul J, James L CUNNINGHAM a Amy M ILER. Experimental warming in the field delays phenology and reduces body mass, fat content and survival: Implications for the persistence of a pollinator under climate change: Implications for the persistence of a pollinator under climate change. *Functional Ecology*. Wiley Online Library, 2018, 32(10), 2345-2356. ISSN 0269-8463.
- [22] HERNANDEZ-OCHOA, Ixchel M, Senthold ASSENG, Belay T KASSIE, et al. Climate change impact on Mexico wheat production. *Agricultural and Forest Meteorology*. Elsevier, 2018, 263, 373-387. ISSN 0168-1923.
- [23] KONTGIS, Caitlin, Annemarie SCHNEIDER, Mutlu OZDOGAN, Christopher KUCHARIK, Nguyen Hong DUC a Jason SCHATZ. Climate change impacts on rice productivity in the Mekong River Delta. *Applied Geography*. Elsevier, 2019, 102, 71-83. ISSN 0143-6228.
- [24] RAYMUNDO, Rubí, Senthold ASSENG, Richard ROBERTSON, Athanasios PETSAKOS, Gerrit HOOGENBOOM, Roberto QUIROZ, Guy HAREAU a Joost WOLF. Climate change impact on global potato production. *European Journal of Agronomy*. Elsevier, 2018, 100, 87-98. ISSN 1161-0301.
- [25] MAZDIYASNI, Omid a Amir AGHAKOUCHAK. Substantial increase in concurrent droughts and heatwaves in the United States. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. National Acad Sciences, 2015, 112(37), 11484-11489. ISSN 0027-8424.
- [26] WARNER, Koko, Charles EHRHART, A de SHERBININ, Susana ADAMO a Tricia CHAI-ONN. In search of shelter: Mapping the effects of climate change on human migration and displacement.: Mapping the effects of climate change on human migration and

displacement. *In search of shelter: mapping the effects of climate change on human migration and displacement*. Climate Change CARE International, 2009.

[27] BLACK, Richard, Stephen RG BENNETT, Sandy M THOMAS a John R BEDDINGTON. Migration as adaptation. *Nature*. Nature Publishing Group UK London, 2011, 478(7370), 447-449. ISSN 0028-0836.

[28] MCLEMAN, Robert a Barry SMIT. Migration as an adaptation to climate change. *Climatic change*. Springer, 2006, 76(1-2), 31-53. ISSN 0165-0009.

[29] REUVENY, Rafael. Climate change-induced migration and violent conflict. *Political geography*. Elsevier, 2007, 26(6), 656-673. ISSN 0962-6298.

[30] GLEDITSCH, Nils Peter. Climate change and conflict. *Political Geography*. 2007, 26(6), 627-638.

[31] BARNETT, Jon. Security and climate change. *Global environmental change*. Elsevier, 2003, 13(1), 7-17. ISSN 0959-3780.

[32] ZHANG, Yang-huan, Zhi-chao JIA, Ze-ming YUAN, Tai YANG, Yan QI a Dong-liang ZHAO. Development and application of hydrogen storage. *Journal of Iron and Steel Research International*. Springer, 2015, 22(9), 757-770. ISSN 2210-3988.

[33] JAIN, IP. Hydrogen the fuel for 21st century. *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2009, 34(17), 7368-7378. ISSN 0360-3199.

[34] MARBÁN, Gregorio a Teresa VALDÉS-SOLÍS. Towards the hydrogen economy? *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2007, 32(12), 1625-1637. ISSN 0360-3199.

[35] BOSSEL, Ulf a Baldur ELIASSON. Energy and the hydrogen economy. *Methanol Institute, Arlington, VA*. 2003.

[36] STAFFELL, Iain, Daniel SCAMMAN, Anthony VELAZQUEZ ABAD, Paul BALCOMBE, Paul E. DODDS, Paul EKINS, Nilay SHAH a Kate R. WARD. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science* [online]. 2019, 2019-02-13, 12(2), 463-491 [cit. 2023-08-17]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C8EE01157E

[37] GIELEN, Dolf, Francisco BOSHELL, Deger SAYGIN, Morgan D BAZILIAN, Nicholas WAGNER a Ricardo GORINI. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy strategy reviews*. Elsevier, 2019, 24, 38-50. ISSN 2211-467X.

[38] PARRA, David, Luis VALVERDE, F Javier PINO a Martin K PATEL. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 2019, 101, 279-294. ISSN 1364-0321.

[39] YUAN, Hao. *Electrocatalytic water splitting to produce fuel hydrogen*. Michigan State University, 2017. ISBN 1369668317.

[40] KÖTTER, Editha, Ludwig SCHNEIDER, Frank SEHNKE, Kay OHNMEISS a Ramona SCHRÖER. The future electric power system: Impact of Power-to-Gas by interacting with other renewable energy components: Impact of Power-to-Gas by interacting with other

renewable energy components. *Journal of Energy Storage*. Elsevier, 2016, 5, 113-119. ISSN 2352-152X.

[41] PLESSMANN, Guido, Matthias ERDMANN, Markus HLUSIAK a Christian BREYER. Global energy storage demand for a 100% renewable electricity supply. *Energy Procedia*. Elsevier, 2014, 46, 22-31. ISSN 1876-6102.

[42] COLBERTALDO, Paolo, Stacey Britni AGUSTIN, Stefano CAMPANARI a Jack BROUWER. Impact of hydrogen energy storage on California electric power system: Towards 100% renewable electricity: Towards 100% renewable electricity. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier, 2019, 44(19), 9558-9576. ISSN 0360-3199.

[43] TIAN, Yuting. *Grid-connected energy storage systems: benefits, planning and operation: benefits, planning and operation*. Michigan State University, 2018. ISBN 0438752635.

[44] MCCORMICK, Brendan A. *Modelling and transient simulation of solar-powered hydrogen energy storage systems*. Queen's University (Canada), 2018. ISBN 9798209759997.

[45] AUSTRALIA, Infrastructure Partnerships. *Re-thinking cities: a strategy for integrated infrastructure: a strategy for integrated infrastructure*. Infrastructure Partnerships Australia, 2012.

[46] SCHUETZE, Thorsten, Joong-Won LEE a Tae-Goo LEE. Sustainable urban (re-) development with building integrated energy, water and waste systems. *Sustainability*. MDPI, 2013, 5(3), 1114-1127. ISSN 2071-1050.

[47] CHEN, Jingfeng, Ping YANG, Jiajun PENG, Yuqi HUANG, Yaosheng CHEN a Zhiji ZENG. An improved multi-timescale coordinated control strategy for stand-alone microgrid with hybrid energy storage system. *Energies*. MDPI, 2018, 11(8), 2150. ISSN 1996-1073.

[48] BESHAR, Eman Hassan, Hazem ABDELGHANY a Mahmoud ETEIBA. Novel optimization technique of isolated microgrid with hydrogen energy storage. *Plos one*. Public Library of Science San Francisco, CA USA, 2018, 13(2), e0193224. ISSN 1932-6203.

[49] BOUDELLAL, Méziane. *Power-to-gas: Renewable hydrogen economy for the energy transition: Renewable hydrogen economy for the energy transition*. Walter de Gruyter GmbH & Co, 2023. ISBN 3110782006.

[50] BLANCO, Herib a André FAAL. A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 2018, 81, 1049-1086. ISSN 1364-0321.

[51] ABE, John O, API POPOOLA, Emmanuel AJENIFUJA a Olawale M POPOOLA. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2019, 44(29), 15072-15086. ISSN 0360-3199.

[52] ELMER, Theo a Theo ELMER. Economic and environmental assessment. *A Novel SOFC Tri-generation System for Building Applications*. Springer, 2017, 209-224. ISBN 3319469657.

- [53] ELMER, Theo a Theo ELMER. Economic and environmental assessment. *A Novel SOFC Tri-generation System for Building Applications*. Springer, 2017, 209-224. ISBN 3319469657.
- [53] LUND, Peter D, Juuso LINDGREN, Jani MIKKOLA a Jyri SALPAKARI. Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity. *Renewable and sustainable energy reviews*. Elsevier, 2015, 45, 785-807. ISSN 1364-0321.
- [54] MAH, Angel Xin Yee, Wai Shin HO, Cassandra Phun Chien BONG, Mimi H HASSIM, Peng Yen LIEW, Umi Aisah ASLI, Mohd Johari KAMARUDDIN a Nishanth G CHEMMANGATTUVALAPPIL. Review of hydrogen economy in Malaysia and its way forward. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier, 2019, 44(12), 5661-5675. ISSN 0360-3199.
- [55] ABBOTT, D. Keeping the Energy Debate Clean: How Do We Supply the World's Energy Needs?: How Do We Supply the World's Energy Needs? *Proceedings of the IEEE*. 2010, 98(1), 42-66. ISSN 1558-2256. Dostupné z: doi:10.1109/JPROC.2009.2035162
- [56] RIVAROLO, M., O. IMPROTA, L. MAGISTRI, M. PANIZZA a A. BARBUCCI. Thermo-economic analysis of a hydrogen production system by sodium borohydride (NaBH₄). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, 43(3), 1606-1614. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.079
- [57] WEGER, Lindsey, Alberto ABÁNADES a Tim BUTLER. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017, 42(1), 720-731. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.029
- [58] EDALATI, Kaveh, Ryoko UEHIRO, Yuji IKEDA, et al. Design and synthesis of a magnesium alloy for room temperature hydrogen storage. *Acta Materialia*. 2018, 149, 88-96. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.02.033
- [59] HWANG, Hyun Tae a Arvind VARMA. Hydrogen storage for fuel cell vehicles. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2014, 5, 42-48. ISSN 2211-3398. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.coche.2014.04.004
- [60] SADHASIVAM, T., Hee-Tak KIM, Seunghun JUNG, Sung-Hee ROH, Jeong-Hun PARK a Ho-Young JUNG. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: A review: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 72, 523-534. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107
- [61] ROSEN, Marc A. a Seama KOOHI-FAYEGH. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment*. 2016, 1(1), 10-29. ISSN 2363-8338. Dostupné z: doi:10.1007/s40974-016-0005-z
- [62] COLOZZA, Anthony J.; KOHOUT, Lisa. *Hydrogen storage for aircraft applications overview*. 2002.

- [63] BAYKARA, Sema Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43.23: 10605-10614.
- [64] VAN DEN BERG, Annemieke WC; AREÁN, Carlos Otero. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chemical Communications*, 2008, 6: 668-681.
- [65] ABE, John O., et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 2019, 44.29: 15072-15086.
- [66] ZHANG, Bao; WU, Ying. Recent advances in improving performances of the lightweight complex hydrides Li-Mg-NH system. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27.1: 21-33.
- [67] DE JONGH, Petra E.; ADELHELM, Philipp. Nanosizing and nanoconfinement: new strategies towards meeting hydrogen storage goals. *ChemSusChem*, 2010, 3.12: 1332-1348.
- [68] SHERIF, Sherif A., et al. (ed.). *Handbook of hydrogen energy*. CRC press, 2014.
- [69] SAITO, Shinzo. Role of nuclear energy to a future society of shortage of energy resources and global warming. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 398.1-3: 1-9.
- [70] SALAMEH, Mamdouh G. Can renewable and unconventional energy sources bridge the global energy gap in the 21st century?. *Applied Energy*, 2003, 75.1-2: 33-42.
- [71] FRIEDRICHS, Jörg. Global energy crunch: How different parts of the world would react to a peak oil scenario. *Energy policy*, 2010, 38.8: 4562-4569.
- [72] LUND, Henrik; MATHIESEN, Brian Vad. Energy system analysis of 100% renewable energy systems—The case of Denmark in years 2030 and 2050. *Energy*, 2009, 34.5: 524-531.
- [73] SINGER, Stephan, et al. *The energy report: 100% renewable energy by 2050*. Ecofys bv, 2010.
- [74] ZÜTTEL, Andreas, et al. Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, 368.1923: 3329-3342.
- [75] MAZLOOMI, Kaveh; GOMES, Chandima. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16.5: 3024-3033.
- [76] MAZLOOMI, Kaveh; GOMES, Chandima. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16.5: 3024-3033.
- [77] CIPRIANI, Giovanni, et al. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39.16: 8482-8494.
- [78] ZÜTTEL, Andreas, et al. Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, 368.1923: 3329-3342.

- [79] NAKICENOVIC, Nebojsa; JEFFERSON, M. Global energy perspectives to 2050 and beyond. 1995.
- [80] KIKUCHI, Yasunori, et al. Battery-assisted low-cost hydrogen production from solar energy: Rational target setting for future technology systems. *International journal of hydrogen energy*, 2019, 44.3: 1451-1465.
- [81] DINCER, I.; RATLAMWALA, T. A. H. Development of novel renewable energy based hydrogen production systems: a comparative study. *Energy Conversion and Management*, 2013, 72: 77-87.
- [82] NAFCHI, Faeze Moradi, et al. Performance assessment of a solar hydrogen and electricity production plant using high temperature PEM electrolyzer and energy storage. *international journal of hydrogen energy*, 2018, 43.11: 5820-5831.
- [83] ABE, John O., et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 2019, 44.29: 15072-15086.
- [84] NIAZ, Saba; MANZOOR, Taniya; PANDITH, Altaf Hussain. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50: 457-469.
- [85] PILAVACHI, Petros A.; CHATZIPANAGI, Anatoli I.; SPYROPOULOU, Antonia I. Evaluation of hydrogen production methods using the analytic hierarchy process. *International Journal of hydrogen energy*, 2009, 34.13: 5294-5303.
- [86] DAS, Debabrata; VEZIROĞLU, T. Nejat. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International journal of hydrogen energy*, 2001, 26.1: 13-28.
- [87] LIU, Wenguo, et al. The production and application of hydrogen in steel industry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46.17: 10548-10569.
- [88] DAWOOD, Furat; ANDA, Martin; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45.7: 3847-3869.
- [89] YU, Minli; WANG, Ke; VREDENBURG, Harrie. Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46.41: 21261-21273.
- [90] NEWBOROUGH, Marcus; COOLEY, Graham. Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours. *Fuel Cells Bulletin*, 2020, 2020.11: 16-22.
- [91] JI, Mengdi a Jianlong WANG. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, **46**(78), 38612-38635. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142>
- [92] RIVARD, Etienne; TRUDEAU, Michel; ZAGHIB, Karim. Hydrogen storage for mobility: A review. *Materials*, 2019, 12.12: 1973.
- [93] DINCER, Ibrahim; ACAR, Canan. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 40.34: 11094-11111.

- [94] SARA, Hamedani Rajabi, et al. Techno-economic analysis of hydrogen production using biomass gasification-a small scale power plant study. *Energy Procedia*, 2016, 101: 806-813.
- [95] SHARMA, Sunita; GHOSHAL, Sib Krishna. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2015, 43: 1151-1158.
- [96] EL-EMAM, Rami S.; ÖZCAN, Hasan. Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 593-609.
- [97] ACAR, Canan; DINCER, Ibrahim. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International journal of hydrogen energy*, 2014, 39.1: 1-12.
- [98] NIKOLAIDIS, Pavlos; POULLIKKAS, Andreas. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2017, 67: 597-611.
- [99] PINSKY, Roxanne, et al. Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems. *Progress in Nuclear Energy*, 2020, 123: 103317.
- [100] NIKOLAIDIS, Pavlos a Andreas POULLIKKAS. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 67, 597-611. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
- [101] ABDIN, Zainul, et al. Hydrogen as an energy vector. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2020, 120: 109620.
- [102] IZQUIERDO, U., et al. Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems. *International Journal of hydrogen energy*, 2012, 37.8: 7026-7033.
- [103] YOO, Jaekyeong, et al. Hydrogen production by steam reforming of natural gas over butyric acid-assisted nickel/alumina catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42.47: 28377-28385.
- [104] GARCÍA, L. Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks. In: *Compendium of hydrogen energy*. Woodhead Publishing, 2015. p. 83-107.
- [105] DINCER, Ibrahim; ACAR, Canan. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 40.34: 11094-11111.
- [106] BALAT, Mustafa. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International journal of hydrogen energy*, 2008, 33.15: 4013-4029.
- [107] YIN, Yanan; WANG, Jianlong. Enhanced sewage sludge disintegration and hydrogen production by ionizing radiation pretreatment in the presence of Fe²⁺. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7.18: 15548-15557.

- [108] ANGELI, Sofia D., et al. State-of-the-art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature. *International journal of hydrogen energy*, 2014, 39.5: 1979-1997.
- [109] TONG, Jianhua; MATSUMURA, Yasuyuki. Pure hydrogen production by methane steam reforming with hydrogen-permeable membrane reactor. *Catalysis today*, 2006, 111.3-4: 147-152.
- [110] TONG, Jianhua; MATSUMURA, Yasuyuki. Effect of catalytic activity on methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 286.2: 226-231.
- [111] ANGELI, Sofia D., et al. Catalyst development for steam reforming of methane and model biogas at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 34-46.
- [112] NAVAS-ANGUITA, Zaira, et al. Revisiting the role of steam methane reforming with CO₂ capture and storage for long-term hydrogen production. *Science of the total Environment*, 2021, 771: 145432.
- [113] CAPA, A., et al. On the effect of biogas composition on the H₂ production by sorption enhanced steam reforming (SESR). *Renewable Energy*, 2020, 160: 575-583.
- [114] TURPEINEN, E., et al. Thermodynamic analysis of conversion of alternative hydrocarbon-based feedstocks to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33.22: 6635-6643.
- [115] BHUTTO, Abdul Waheed; BAZMI, Aqeel Ahmed; ZAHEDI, Gholamreza. Underground coal gasification: From fundamentals to applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2013, 39.1: 189-214.
- [116] ZHANG, Yun; YANG, Qianpeng. Development status and trend of coal gasification technology. *Chem Enterprise Manage*, 2019, 25.S2: 7-13.
- [117] WANG, Jianlong; WAN, Wei. Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge. *International journal of hydrogen energy*, 2008, 33.12: 2934-2941.
- [118] LI, Junjie; CHENG, Wanjing. Comparative life cycle energy consumption, carbon emissions and economic costs of hydrogen production from coke oven gas and coal gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45.51: 27979-27993.
- [119] BAEYENS, Jan, et al. Reviewing the potential of bio-hydrogen production by fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 131: 110023.
- [120] MEHMETI, Andi, et al. Life cycle assessment and water footprint of hydrogen production methods: from conventional to emerging technologies. *Environments*, 2018, 5.2: 24.
- [121] LI, Guang, et al. Life cycle analysis of a coal to hydrogen process based on ash agglomerating fluidized bed gasification. *Energy*, 2019, 174: 638-646.
- [122] BURMISTRZ, Piotr, et al. Carbon footprint of the hydrogen production process utilizing subbituminous coal and lignite gasification. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139: 858-865.

- [123] HOSSEINI, Seyed Ehsan; WAHID, Mazlan Abdul. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 850-866.
- [124] CAO, Leichang, et al. Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects. *Environmental research*, 2020, 186: 109547.
- [125] WANG, Jianlong; YIN, Yanan. *Biohydrogen production from organic wastes*. Springer, 2017.
- [126] LEPAGE, Thibaut, et al. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 144: 105920.
- [127] ZHANG, Yaning, et al. Hydrogen production through biomass gasification in supercritical water: A review from exergy aspect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44.30: 15727-15736.
- [128] QI'AN, L. U., et al. Research progress on hydrogen production through biomass gasification in supercritical water. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38.12: 29-33.
- [129] REDDY, Sivamohan N., et al. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39.13: 6912-6926.
- [130] WANG, Jianlong; YIN, Yanan. Fermentative hydrogen production using pretreated microalgal biomass as feedstock. *Microbial Cell Factories*, 2018, 17.1: 1-16.
- [131] LEVIN, David B.; CHAHINE, Richard. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35.10: 4962-4969.
- [132] YANG, Guang; WANG, Jianlong. Various additives for improving dark fermentative hydrogen production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 95: 130-146.
- [133] BASAK, Nitai; DAS, Debabrata. The prospect of purple non-sulfur (PNS) photosynthetic bacteria for hydrogen production: the present state of the art. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2007, 23: 31-42.
- [134] SIRACUSANO, S., et al. An electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis. *International Journal of hydrogen energy*, 2012, 37.2: 1939-1946.
- [135] GILLESPIE, M. I.; VAN DER MERWE, F.; KRIEK, R. J. Performance evaluation of a membraneless divergent electrode-flow-through (DEFT) alkaline electrolyser based on optimisation of electrolytic flow and electrode gap. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 228-235.
- [136] OLDHAM, Keith; MYLAND, Jan. *Fundamentals of electrochemical science*. Elsevier, 2012.
- [137] BELMONT, C.; GIRAULT, H. H. Coplanar interdigitated band electrodes for synthesis Part I: Ohmic loss evaluation. *Journal of applied electrochemistry*, 1994, 24.6: 475-480.
- [138] BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.

- [139] LI, Changqing; BAEK, Jong-Beom. The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy*, 2021, 87: 106162.
- [140] MILANI, Dia; KIANI, Ali; MCNAUGHTON, Robbie. Renewable-powered hydrogen economy from Australia's perspective. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45.46: 24125-24145.
- [141] RICHARDS, Matt; SHENOY, Arkal. H₂-MHR pre-conceptual design summary for hydrogen production. *Nuclear Engineering and Technology*, 2007, 39.1: 1.
- [142] LATTIN, W. C.; UTGIKAR, Vivek P. Transition to hydrogen economy in the United States: A 2006 status report. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32.15: 3230-3237.
- [143] MUELLER-LANGER, Fransiska, et al. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *International journal of hydrogen energy*, 2007, 32.16: 3797-3810.
- [144] RAMACHANDRAN, Ram; MENON, Raghu K. An overview of industrial uses of hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 1998, 23.7: 593-598.
- [145] *Wikipedie.cz* [online]. [cit. 2023-07-18]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrol%C3%BDza>
- [146] ZENG, Kai; ZHANG, Dongke. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in energy and combustion science*, 2010, 36.3: 307-326.
- [147] MILLET, Pierre; GRIGORIEV, Sergey. Water electrolysis technologies. *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, 2013, 19.
- [148] PLETCHER, Derek; LI, Xiaohong. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36.23: 15089-15104.
- [149] MARINI, Stefania, et al. Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 2012, 82: 384-391.
- [150] ANDO, Shigeru, et al. *Membraneless water electrolyzer*. U.S. Patent No 5,534,120, 1996.
- [151] HASHEMI, S. Mohammad H.; MODESTINO, Miguel A.; PSALTIS, Demetri. A membrane-less electrolyzer for hydrogen production across the pH scale. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8.7: 2003-2009.
- [152] COOK, Brian. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. *Engineering Science & Education Journal*, 2002, 11.6: 205-216.
- [153] CLEVELAND, Cutler J.; MORRIS, Christopher G. (ed.). *Dictionary of energy*. Elsevier, 2005.
- [154] WINTER, Martin; BRODD, Ralph J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. *Chemical reviews*, 2004, 104.10: 4245-4270.

- [155] LARMINIE, James; DICKS, Andrew; MCDONALD, Maurice S. *Fuel cell systems explained*. Chichester, UK: J. Wiley, 2003.
- [156] ZHANG, Xuejun; SHEN, Zengmin. Carbon fiber paper for fuel cell electrode. *Fuel*, 2002, 81.17: 2199-2201.
- [157] LARROSA-GUERRERO, A., et al. Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells. *Fuel*, 2010, 89.12: 3985-3994.
- [158] RAYMENT, Chris; SHERWIN, Scott. Introduction to fuel cell technology. *Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN*, 2003, 46556: 11-12.
- [159] *Wikipedia.com* [online]. [cit. 2023-08-18]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange_membrane_fuel_cell#/media/File:Proton_Exchange_Fuel_Cell_Diagram.svg
- [160] KIRUBAKARAN, Annamalai; JAIN, Shailendra; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2009, 13.9: 2430-2440.
- [161] ALHASSAN, Mohammed; GARBA, M. Umar. Design of an alkaline fuel cell. *Leonardo Electron. J. Pract. Technol*, 2006, 5: 99-106.
- [162] WARSHAY, Marvin; PROKOPIUS, Paul R. The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow. In: *Grove Anniversary (1839-1989) Fuel Cell Symposium*. 1989.
- [163] MEKHILEF, Saad; SAIDUR, Rahman; SAFARI, Azadeh. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16.1: 981-989.
- [164] KORDESCH, K. Alkaline fuel cells applications, innovative energy technology. *Austria: Institute of High Voltage Engineering, U Graz*, 1999.
- [165] SOPIAN, Kamaruzzaman; DAUD, Wan Ramli Wan. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. *Renewable energy*, 2006, 31.5: 719-727.
- [166] THERDTHIANWONG, Apichai; SAENWISSET, Pornrumpa; THERDTHIANWONG, Supaporn. Cathode catalyst layer design for proton exchange membrane fuel cells. *Fuel*, 2012, 91.1: 192-199.
- [167] PORŠ, Zdeněk. *Palivové články*. ČEZ, 2005.
- [168] SAMMES, Nigel; BOVE, Roberto; STAHL, Knut. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. *Current opinion in solid state and materials science*, 2004, 8.5: 372-378.
- [169] STONEHART, P. Development of alloy electrocatalysts for phosphoric acid fuel cells (PAFC). *Journal of Applied electrochemistry*, 1992, 22.11: 995-1001. [170]
- [170] REMICK, Robert J.; WHEELER, Douglas; SINGH, Prabhakar. MCFC and PAFC R232 workshop summary report. 2010.

- [171] WILL, J., et al. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2000, 131.1-2: 79-96.
- [172] SINGHAL, Subhash C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid state ionics*, 2000, 135.1-4: 305-313.
- [173] SAHIBZADA, M., et al. Operation of solid oxide fuel cells at reduced temperatures. *Fuel*, 1999, 78.6: 639-643.
- [174] TANAKA, K.; WEN, C.; YAMADA, K. Design and evaluation of combined cycle system with solid oxide fuel cell and gas turbine. *Fuel*, 2000, 79.12: 1493-1507.
- [175] SAHIBZADA, M., et al. Operation of solid oxide fuel cells at reduced temperatures. *Fuel*, 1999, 78.6: 639-643.
- [176] PREUSTER, Patrick; ALEKSEEV, Alexander; WASSERSCHIED, Peter. Hydrogen storage technologies for future energy systems. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 2017, 8: 445-471.
- [177] DURBIN, D. J.; MALARDIER-JUGROOT, Cecile. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38.34: 14595-14617.
- [178] LEY, Morten B., et al. Complex hydrides for hydrogen storage–new perspectives. *Materials Today*, 2014, 17.3: 122-128.
- [179] FUNABASHI, Toshihisa (ed.). *Integration of distributed energy resources in power systems: implementation, operation and control*. Academic Press, 2016.
- [180] MACKAY, David JC. *Sustainable Energy–without the hot air*. UIT cambridge, 2008.
- [181] USMAN, Muhammad R. Hydrogen storage methods: Review and current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 167: 112743.
- [182] HASSAN, I. A., et al. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 149: 111311.
- [183] JORGENSEN, Scott W. Hydrogen storage tanks for vehicles: Recent progress and current status. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2011, 15.2: 39-43.
- [184] RUSMAN, N. A. A.; DAHARI, M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41.28: 12108-12126.
- [185] TODOROVIC, R. Hydrogen storage technologies for transportation application. *Journal of Undergraduate Research*, 2015, 5.1: 56-59.
- [186] SCHÜTH, F.; BOGDANOVIĆ, B.; FELDERHOFF, M. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical communications*, 2004, 20: 2249-2258.
- [187] ABE, John O., et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 2019, 44.29: 15072-15086.

- [188] RIVARD, Etienne; TRUDEAU, Michel; ZAGHIB, Karim. Hydrogen storage for mobility: a review. *Materials*, 2019, 12.12: 1973.
- [189] ZHANG, Fan, et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International journal of hydrogen energy*, 2016, 41.33: 14535-14552
- [190] JENSEN, Jens Oluf, et al. The energy efficiency of onboard hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 446: 723-728.
- [191] TARASOV, B. P.; LOTOTSKII, M. V.; YARTYS', V. A. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation. *Russian journal of general chemistry*, 2007, 77: 694-711.
- [192] PUKAZHSELVAN, D.; KUMAR, Vinod; SINGH, Shiwa Kant. High capacity hydrogen storage: basic aspects, new developments and milestones. *Nano Energy*, 2012, 1.4: 566-589.
- [193] DING, Zhao, et al. LiBH₄ for hydrogen storage-new perspectives. *Nano Materials Science*, 2020, 2.2: 109-119.
- [194] BARTHÉLÉMY, Hervé; WEBER, Mathilde; BARBIER, Françoise. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42.11: 7254-7262.
- [195] MORADI, Ramin; GROTH, Katrina M. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44.23: 12254-12269.
- [196] HARRIS, Ivor, et al. Hydrogen storage: the grand challenge. *The Fuel Cell Review*, 2004, 1.1: 17-23.
- [197] DOYOYO, Mulalo; FAURE, Nadia. Pressure vessels with reinforcing space-filling skeletons. *Journal of pressure vessel technology*, 2008, 130.3.
- [198] MØLLER, Kasper T., et al. Hydrogen-A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27.1: 34-40.
- [199] PRABHUKHOT PRACHI, R.; WAGH MAHESH, M.; GANGAL ANEESH, C. A review on solid state hydrogen storage material. *Adv. Energy Power*, 2016, 4.11.
- [200] OGDEN, Joan, et al. Natural gas as a bridge to hydrogen transportation fuel: Insights from the literature. *Energy Policy*, 2018, 115: 317-329.
- [201] ZITTEL, Werner. Hydrogen in the energy sector. <http://www.hydrogen.org/Knowledge/wi-energie-w-eng.html>, 1996.
- [202] CROTOGINO, Fritz, et al. Large-scale hydrogen underground storage for securing future energy supplies. In: 18th World hydrogen energy conference. 2010. p. 37-45.
- [203] TAYLOR, J. B., et al. Technical and economic assessment of methods for the storage of large quantities of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1986, 11.1: 5-22.

- [204] TARKOWSKI, Radosław; CZAPOWSKI, Grzegorz. Salt domes in Poland–Potential sites for hydrogen storage in caverns. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43.46: 21414-21427.
- [205] LIEBSCHER, Axel; WACKERL, Jürgen; STREIBEL, Martin. Geologic storage of hydrogen–fundamentals, processing, and projects. *Hydrogen science and engineering: materials, processes, systems and technology*, 2016, 629-658.
- [206] STONE, Howard BJ; VELDHUIS, Ivo; RICHARDSON, R. Neil. Underground hydrogen storage in the UK. Geological Society, London, Special Publications, 2009, 313.1: 217-226.
- [207] MICHALSKI, Jan, et al. Hydrogen generation by electrolysis and storage in salt caverns: Potentials, economics and systems aspects with regard to the German energy transition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42.19: 13427-13443.
- [208] SÁINZ-GARCÍA, Alvaro, et al. Assessment of feasible strategies for seasonal underground hydrogen storage in a saline aquifer. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42.26: 16657-16666.
- [209] TARKOWSKI, Radoslaw. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 105: 86-94.
- [210] PFEIFFER, Wolf Tilmann; BAUER, Sebastian. Subsurface porous media hydrogen storage–scenario development and simulation. *Energy Procedia*, 2015, 76: 565-572.
- [211] REUß, Markus, et al. Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model. *Applied energy*, 2017, 200: 290-302.
- [212] AL GHAFRI, Saif ZS, et al. Modelling of liquid hydrogen boil-off. *Energies*, 2022, 15.3: 1149.
- [213] Fuel Cell Technologies Office, Hydrogen Storage. 2017. Available online: <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/03/f34/fcto-h2-storage-fact-sheet.pdf>
- [214] Argonne National Laboratory. Technical Assessment of Cryo-Compressed Hydrogen Storage Tank Systems for Automotive Applications; U.S. Department of Energy: Oak Ridge, TN, USA, 2009.
- [215] CHENG, Hui-Ming; YANG, Quan-Hong; LIU, Chang. Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, 2001, 39.10: 1447-1454.
- [216] Moreno-Blanco, J.; Petitpas, G.; Espinosa-Loza, F.; Elizalde-Blancas, F.; Martinez-Frias, J.; Aceves, S.M. The fill density of automotive cryo-compressed hydrogen vessels. *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 1010–1020
- [217] Petitpas, G.; Simon, A.J. Liquid Hydrogen Infrastructure Analysis; Lawrence Livermore National Laboratory: Livermore, CA, USA, 2017
- [218] Kunze, K.; Oliver, K. Cryo-Compressed Hydrogen Storage; BMW Group: Munich, Germany, 2012.
- [219] Ahluwalia, R.K.; Peng, J.-K.; Hua, T.Q. Cryo-compressed hydrogen storage. In *Compendium of Hydrogen Energy*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2016; pp. 119–145.

- [220] Reed, R.; Golda, M. Cryogenic properties of unidirectional composites. *Cryogenics* 1994, 34, 909–928
- [221] Ahluwalia, R.K.; Hua, T.Q.; Peng, J.-K.; Lasher, S.; McKenney, K.; Sinha, J.; Llc, T. Nuclear Engineering Division Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, 35, 4171–4184.
- [222] Meneghelli, B.; Tamburello, D.; Fesmire, J.; Swanger, A. Integrated Insulation System for Automotive Cryogenic; U.S. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, 2017. Available online:
- [223] Rossini, F.D. Report on International Practical Temperature Scale of 1968. *J. Chem. Thermodyn.* 1970, 2, 447–459.
- [224] ZÜTTEL, Andreas. Materials for hydrogen storage. *Materials today*, 2003, 6.9: 24-33.
- [225] *Rpsgroup.com* [online]. [cit. 2023-08-18]. Dostupné z: <https://www.rpsgroup.com/sectors/energy-consultants/storage/energy-and-low-carbon-storage-solutions/underground-gas-storage/>
- [226] WALTHAM, David, et al. Subsurface flow batteries: concept, benefits and hurdles. *Geological Society, London, Special Publications*, 2023, 528.1: SP528-2022-8.
- [227] BP Statistical Review of World Energy. 2018. Available online: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>
- [228] AMIRTHAN, T.; PERERA, M. S. A. The role of storage systems in hydrogen economy: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 104843.
- [229] Xu, W.; Li, Q.; Huang, M. Design and analysis of liquid hydrogen storage tank for high-altitude long-endurance remotely-operated aircraft. *Int. J. Hydrogen Energy* 2015, 40, 16578–16586.
- [230] Petitpas, G. Simulation of boil-off losses during transfer at a LH2 based hydrogen refueling station. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, 21451–21463.
- [231] Gürsu, S.; Lordgooei, M.; Sherif, S.; Veziroglu, T. An optimization study of liquid hydrogen boil-off losses. *Int. J. Hydrogen Energy* 1992, 17, 227–236.
- [232] Zhou, L. Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2005, 9, 395–408.
- [233] Colozza, A.J. Hydrogen Storage for Aircraft Applications Overview; NASA: Washington, DC, USA, 2002.
- [234] Sirosh, N. Hydrogen Composite Tank Program. In Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review, Golden, CO, USA, 6–10 May 2002.
- [235] D1655-18a; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
- [236] Crabtree, G.W.; Dresselhaus, M.S.; Buchanan, M.V. The Hydrogen Economy. *Phys. Today* 2004, 57, 39–44.
- [237] Cheng, J.; Yuan, X.; Zhao, L.; Huang, D.; Zhao, M.; Dai, L.; Ding, R. GCMC simulation of

hydrogen physisorption on carbon nanotubes and nanotube arrays. *Carbon* 2004, 42, 2019–2024.

[238] Ariharan, A.; Viswanathan, B.; Nandhakumar, V. Nitrogen-incorporated carbon nanotube derived from polystyrene and polypyrrole as hydrogen storage material. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, 5077–5088.

[239] Kaskun, S.; Kayfeci, M. The synthesized nickel-doped multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage under moderate pressures. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, 10773–10778.

[240] Silambarasan, D.; Surya, V.; Iyakutti, K.; Asokan, K.; Vasu, V.; Kawazoe, Y.; Kandasami, A. Gamma (γ)-ray irradiated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) for hydrogen storage. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 418, 49–55

[241] Masika, E.; Mokaya, R. Preparation of ultrahigh surface area porous carbons templated using zeolite 13X for enhanced hydrogen storage. *Prog. Nat. Sci.* 2013, 23, 308–316.

[242] SHRINIWASAN, Sweta; GOR, Nikhil; TATIPARTI, Sankara Sarma V. Hydrogen sorption mechanism of magnesium (hydride). *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5.11: 23235-2324

[243] ZULIANI, Douglas J.; REESON, Douglas. Making magnesium a more cost and environmentally competitive option. In: *Mg2012: 9th International Conference on Magnesium alloys and their Applications*. 2012. p. 21-30.

[244] SHAN, Xi; PAYER, Joe H.; JENNINGS, Wayne D. Mechanism of increased performance and durability of Pd-treated metal hydriding alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34.1: 363-369.

[245] PESONEN, Otto; ALAKUNNAS, Tuomas. Energy storage: A missing piece of the puzzle for the self-sufficient living. 2017.

[246] HEUNG, L. Kit. *Using metal hydride to store hydrogen*. United States. Department of Energy, 2003.

[247] CRIVELLO, J.-C., et al. Mg-based compounds for hydrogen and energy storage. *Applied Physics A*, 2016, 122: 1-17.

[248] SAKINTUNA, Billur; LAMARI-DARKRIM, Farida; HIRSCHER, Michael. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International journal of hydrogen energy*, 2007, 32.9: 1121-1140.

[249] LIM, Kean Long, et al. Solid-state materials and methods for hydrogen storage: a critical review. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 2010, 33.2: 213-226.

[250] FICHTNER, Maximilian. Properties of nanoscale metal hydrides. *Nanotechnology*, 2009, 20.20: 204009.

[251] ZHAO-KARGER, Zhirong, et al. Influence of nanoconfinement on reaction pathways of complex metal hydrides. *Energy Procedia*, 2012, 29: 731-737.

- [252] CALLINI, Elsa, et al. Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage: A review of the achievement of COST Action MP1103. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41.32: 14404-14428.
- [253] TAJIMA, I., et al. Hydrogen sorption kinetics of FeTi alloy with nano-structured surface layers. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 580: S33-S35.
- [254] LAI, Qiwen, et al. Rational design of nanosized light elements for hydrogen storage: Classes, synthesis, characterization, and properties. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3.9: 1700298.
- [255] ZHANG, Shu, et al. The synthesis and hydrogen storage properties of a MgH₂ incorporated carbon aerogel scaffold. *Nanotechnology*, 2009, 20.20: 204027.
- [256] NIELSEN, Thomas K., et al. Confinement of MgH₂ nanoclusters within nanoporous aerogel scaffold materials. *ACS nano*, 2009, 3.11: 3521-3528.
- [257] LI, C., et al. Research progress in LiBH₄ for hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36.22: 14512-14526.
- [258] LI, Hai-Wen; AKIBA, Etsuo; ORIMO, Shin-ichi. Comparative study on the reversibility of pure metal borohydrides. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 580: S292-S295.
- [259] SUN, Tai, et al. Hydrogen storage performance of nano Ni decorated LiBH₄ on activated carbon prepared through organic solvent. *Journal of alloys and compounds*, 2014, 612: 287-292.
- [260] KUBAS, Gregory J. Hydrogen activation on organometallic complexes and H₂ production, utilization, and storage for future energy. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, 694.17: 2648-2653.
- [261] KUBAS, Gregory J. Metal-dihydrogen and σ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar-Chatto-Duncanson model for metal-olefin π bonding. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, 635.1-2: 37-68.
- [262] MORRIS, Leah, et al. A manganese hydride molecular sieve for practical hydrogen storage under ambient conditions. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12.5: 1580-1591.
- [263] PREUSTER, Patrick; PAPP, Christian; WASSERSCHIED, Peter. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy. *Accounts of chemical research*, 2017, 50.1: 74-85.
- [264] HU, Peng, et al. A novel liquid organic hydrogen carrier system based on catalytic peptide formation and hydrogenation. *Nature communications*, 2015, 6.1: 6859.
- [265] TAUBE, Mieczyslaw; TAUBE, P. *A liquid organic carrier of hydrogen as a fuel for automobiles*. Eidgenoessisches Inst. fuer Reaktorforschung, 1979.
- [266] EBLAGON, Katarzyna Morawa, et al. Hydrogenation of 9-ethylcarbazole as a prototype of a liquid hydrogen carrier. *International journal of hydrogen energy*, 2010, 35.20: 11609-11621.

- [267] HE, Teng; PEI, Qijun; CHEN, Ping. Liquid organic hydrogen carriers. *Journal of energy chemistry*, 2015, 24.5: 587-594.
- [268] TEICHMANN, Daniel; ARLT, Wolfgang; WASSERSCHIED, Peter. Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy. *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37.23: 18118-18132.
- [269] TEICHMANN, Daniel, et al. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). *Energy & Environmental Science*, 2011, 4.8: 2767-2773.
- [270] SOTOODEH, Farnaz; SMITH, Kevin J. Structure sensitivity of dodecahydro-N-ethylcarbazole dehydrogenation over Pd catalysts. *Journal of catalysis*, 2011, 279.1: 36-47.
- [271] SOTOODEH, Farnaz; ZHAO, Liang; SMITH, Kevin J. Kinetics of H₂ recovery from dodecahydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 362.1-2: 155-162.
- [272] GLEICHWEIT, Christoph, et al. Dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pt (111). *ChemSusChem*, 2013, 6.6: 974-977.
- [273]] AMENDE, Max, et al. Model catalytic studies of liquid organic hydrogen carriers: dehydrogenation and decomposition mechanisms of dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pt (111). *ACS catalysis*, 2014, 4.2: 657-665.
- [274] HAMILTON, Charles W., et al. B-N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38.1: 279-293.
- [275] GLAISTER, Bonnie J.; MUDD, Gavin M. The environmental costs of platinum-PGM mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty?. *Minerals Engineering*, 2010, 23.5: 438-450.
- [276] HE, Yang, et al. Selective and stable non-noble-metal intermetallic compound catalyst for the direct dehydrogenation of propane to propylene. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140.43: 14010-14014.
- [277] *Chiyodacorp.com* [online]. [cit. 2023-08-18]. Dostupné z: <https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/demo-plant/>
- [278] KIM, Hyeon-Yeong, et al. Toxicity of methylcyclohexane and its effect on the reproductive system in SD rats. *Safety and Health at Work*, 2011, 2.3: 290-300.
- [279] ANDERSON, J. W., et al. Characteristics of dispersions and water-soluble extracts of crude and refined oils and their toxicity to estuarine crustaceans and fish. *Marine biology*, 1974, 27: 75-88.
- [280] CAMPO, P., et al. Toluene-induced hearing loss: a mid-frequency location of the cochlear lesions. *Neurotoxicology and teratology*, 1997, 19.2: 129-140.
- [281] LEINWEBER, Anatol; MÜLLER, Karsten. Hydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier compound monobenzyl toluene: reaction pathway and kinetic effects. *Energy Technology*, 2018, 6.3: 513-520.
- [282] BRÜCKNER, Nicole, et al. Evaluation of Industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems. *ChemSusChem*, 2014, 7.1: 229-235.

- [283] SHI, Libin, et al. Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44.11: 5345-5354.
- [284] RÖNSCH, Stefan, et al. Review on methanation—From fundamentals to current projects. *Fuel*, 2016, 166: 276-296.
- [285] GÖTZ, Manuel, et al. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable energy*, 2016, 85: 1371-1390.
- [286] HASHIMOTO, K., et al. Global CO₂ recycling—novel materials and prospect for prevention of global warming and abundant energy supply. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 267.2: 200-206.
- [287] DE VASCONCELOS, Bruna Rego, et al. Upgrading greenhouse gases (methane and carbon dioxide) into syngas using nickel-based catalysts. *Fuel*, 2018, 226: 195-203.
- [288] WEGER, Lindsey; ABÁNADES, Alberto; BUTLER, Tim. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42.1: 720-731.
- [289] JOGLEKAR, Madhura, et al. Organometallic complexes anchored to conductive carbon for electrocatalytic oxidation of methane at low temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138.1: 116-125.
- [290] DOUVARTZIDES, S.; COUTELIERIS, F.; TSIKARAS, P. Exergy analysis of a solid oxide fuel cell power plant fed by either ethanol or methane. *Journal of Power Sources*, 2004, 131.1-2: 224-230.
- [291] AMIRI, Amirpiran, et al. Evaluation of fuel diversity in Solid Oxide Fuel Cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43.52: 23475-23487.
- [292] VALERA-MEDINA, Agustin, et al. Ammonia for power. *Progress in Energy and combustion science*, 2018, 69: 63-102.
- [293] LAMB, Krystina E.; DOLAN, Michael D.; KENNEDY, Danielle F. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44.7: 3580-3593.
- [294] CHRISTENSEN, Claus Hviid, et al. Towards an ammonia-mediated hydrogen economy?. *Catalysis Today*, 2006, 111.1-2: 140-144.
- [295] CINTI, Giovanni, et al. Coupling Solid Oxide Electrolyser (SOE) and ammonia production plant. *Applied energy*, 2017, 192: 466-476.
- [296] DEAN, John A. *Lange's handbook of chemistry*. 1999. DEAN, John A. *Lange's handbook of chemistry*. 1999.
- [297] SIDDIQUI, Osamah; DINCER, Ibrahim. A review and comparative assessment of direct ammonia fuel cells. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2018, 5: 568-578.
- [298] *Wikipedia.org* [online]. [cit. 2023-08-18]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Haber%20%AFv%20%80%93Bosch%20%AFv_proces#/media/Soubor:Haber-Bosch-En.svg

- [299] AFIF, Ahmed, et al. Ammonia-fed fuel cells: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 822-835.
- [300] COOPER, Samuel J.; BRANDON, Nigel P. An introduction to solid oxide fuel cell materials, technology and applications. In: *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability*. Academic Press, 2017. p. 1-18.
- [301] SCHMIDT, Oliver, et al. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42.52: 30470-30492.
- [302] KOBAYASHI, Hideaki, et al. Science and technology of ammonia combustion. *Proceedings of the combustion institute*, 2019, 37.1: 109-133.
- [303] BERG, Jeremy M.; TYMOCZKO, John L.; STRYER, Lubert. *Biochemistry (Loose-Leaf)*. Macmillan, 2007.
- [304] GODULA-JOPEK, Agata. *Hydrogen production: by electrolysis*. John Wiley & Sons, 2015.
- [305] INSPEKTOR, Aharon; SALVADOR, Paul A. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 138-153.
- [306] CZERWOSZ, Elżbieta, et al. Properties of Pd-C films for hydrogen storage applications. *physica status solidi c*, 2011, 8.7-8: 2527-2531.
- [307] MATTOX, Donald M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.
- [308] PIERSON, Hugh O. *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew, 1999.
- [309] DURNEY, Lawrence J. (ed.). *Graham's electroplating engineering handbook*. Springer Science & Business Media, 1984.
- [310] BOCKRIS, John O.'M.; CONWAY, Brian E.; WHITE, Ralph E. (ed.). *Modern aspects of electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 1992.

16 Seznam obrázků

Obrázek 1 Globální spotřeba energie od roku 1800 do roku 2021 rozdělena dle jednotlivých zdrojů [4].....	15
Obrázek 2 Podíl jednotlivých států dle jednotlivých sektorů na produkci emisí skleníkových plynů [36]	17
Obrázek 3 Koláčový graf znázorňující poměr jednotlivých vstupních surovin na celkové produkci vodíku [92]	23
Obrázek 4 Rozpad procesů výroby vodíku z fosilních zdrojů a obnovitelných zdrojů [100]	24
Obrázek 5 Schéma znázorňující postup parního reformování zemního plynu [100]	25
Obrázek 6 Schéma znázorňující proces zplyňování uhlí [100]	28
Obrázek 7 Procesní schéma SCWG [100].....	30
Obrázek 8 Schéma procesu biofotolýzy [100]	31
Obrázek 9 Nepřímý biofotolytický proces fermentace [100]	31
Obrázek 10 Zjednodušené znázornění typického vodíkového článku [145].....	34
Obrázek 11 Znázornění laminárního mikrofluidního článku [146]	35
Obrázek 12 Schéma DEFT elektrolyzéry zobrazující odvod vzniklých bublinek [146]	36
Obrázek 13 Schématické znázornění vhodného nastavení rychlosti průtoku hlavicemi elektrod [136].....	37
Obrázek 14 Schéma PEM (Proton Exchange Membrane) palivového článku [159]	39
Obrázek 15 PEM s porézními uhlíkovými elektrodami a částicemi Pt [167]	42
Obrázek 16 PEM-elektrody-difuzní (krycí) vrstva [167]	43
Obrázek 17 Soubor článků PEMFC [167].....	43
Obrázek 18 Rozpad jednotlivých metod skladování vodíku	48
Obrázek 19 Tlaková nádoba typu IV s kompozitním přebalem v současnosti „state of art“ skladování vodíku v automotive[187]	51
Obrázek 20 Graf znázorňující potenciální energetickou kapacitu jednotlivých metod v závislosti na racionalitě doby zpětného čerpání vodíku [226]	53
Obrázek 21 Znázornění podzemních útvarů schopných jímat vodík	54
Obrázek 22 3D model běžné kryogenické nádoby pro skladování vodíku [228]	57
Obrázek 23 Schéma kryokompresní nádoby pro skladování vodíku[90]	58
Obrázek 24 Schématické znázornění krystalové struktury MOF-5 [92]	59
Obrázek 25 Uhlíková nanotrubička jímající vodík [92]	60

Obrázek 26 Grafické znázornění porovnání vybraných metod skladování vodíku s různými kovovými hydridy	62
Obrázek 27 Vizualizace objemu 1kg vodíku skladovaného v kovových hydridech (Mg_2NiH_4 a $LaNi_5H_6$), v kapalné formě a pod tlakem [83]	63
Obrázek 28 Znázornění cyklu LOHC [267].....	65
Obrázek 29 Schématické znázornění produkce čpavku pomocí Harber-Boschového procesu [298].....	67
Obrázek 30 Snímky skenovací elektronové mikroskopie aktivovaného povrchu Raney nikl na niklovém substrátu [304]	72
Obrázek 31 Schéma postupného vzniku povlaku a) Atomy povlakujícího materiálu jsou přesouvány do blízkosti substrátu b) Dochází k sorpci a difuzi c) Na povrchu substrátu se postupně shlukují atomy d) Vznik prvních ostrůvků e) Růst ostrůvků až do vytvoření souvislé vrstvy f) Růst souvislé vrstvy [305]	73
Obrázek 32 Schémata 3 různých modelů růstu: a) vrstvený růst b) ostrůvkový růst c) kombinovaný růst [305].....	74
Obrázek 33Princip metod PVD a) napařování b) naprašování	76
Obrázek 34 Schéma systému bezmembránového alkalického elektrolyzéry	79
Obrázek 35 Rozměry nádoby na jímání a ohřev elektrolytu.....	80
Obrázek 36 Výkres nádob pro usazení elektrodových hlavic.....	81
Obrázek 37 3D zobrazení ocelových nádob.....	81
Obrázek 38 Plazmová řezačka Proxima od společnosti Vanad, na které byly zhotoveny díly nádob	82
Obrázek 39 Snímek sestavy trysky a opalky na hranách polotovarů	83
Obrázek 40 Příprava bodovými svary a výsledný svařenec.....	83
Obrázek 41 Nádoby před broušením a po broušení svarových ploch.....	84
Obrázek 42 Navěšení dílů v tryskacím prostoru tryskače a výsledný sjednocený povrch dílů po tryskání	84
Obrázek 43 Zavěšení výrobku do stříkacího boxu a následný proces nanášení prášku	85
Obrázek 44 Proces vytvrzování reaktoplastu v peci při teplotě 180 °C a finální podoba nalakovaných nádob	85
Obrázek 45 Separáční nádobě z polypropylenu osazen nátrubky pro nasazování hadic	86
Obrázek 46 Tabule titanov mřzky a proces dělení pruhů na pákových nůzkách.....	87
Obrázek 47 Dokončování na menších pákových nůzkách a finální podoba polotovarů titanových elektrod	87

Obrázek 48 Odmašťování v ultrazvukové čističce a moření v kyselině chlorovodíkové...	88
Obrázek 49 Proces galvanického niklování a srovnání povrchu titanových mřížek (vlevo) a poniklovaných mřížek (vpravo)	88
Obrázek 50 Nátrubek osazený závitem M35x1.5 a maticí stejného typu	89
Obrázek 51 Sestavový výkres nádoby na ohřev a nátrubků	89
Obrázek 52 Výkres elektrodové hlavice a sestavy elektrodové jednotky	90
Obrázek 53 Finální podoba elektrodové hlavice osazené elektrodami a těsněním (vlevo) a sestavy elektrodové jednotky (vpravo)	91
Obrázek 54 Výkres a finální podoba Y redukce	91
Obrázek 55 Výkres hrotové redukce a její finální 3D tištěná podoba	92
Obrázek 56 Výkres a finální podoba nátrubku pro napojení hadic do separačních nádob	92
Obrázek 57 Zapojení odporové spirály do termostatu s teploměrem a její usazení v nádobě na ohřev	93
Obrázek 58 Obrázek 51 Schéma odstředivého chemického čerpadla s magnetickou spojkou IWAKI typu MD-10	94
Obrázek 59 Zapojení chemického čerpadla na zdroj a frekvenční měnič pomocí wagu svorek	94
Obrázek 60 a) – monopolární zapojení, b) – bipolární zapojení	95
Obrázek 61 Schéma zapojení konstruovaného elektrolyzéro	96
Obrázek 62 Sestava nádoby pro elektrodové jednotky	98
Obrázek 63 Zapojení elektrodových hlavic	99
Obrázek 64 Vzlínající bubliny mezi elektrodami při zapnutí proudu, bez čerpacího čerpadla	99
Obrázek 65 Formace a strhávání bublin plynů po zapnutí čerpadla	99
Obrázek 66 Finální sestava bezmembránového elektrolyzéro	100

17 Seznam tabulek

Tabulka 1 Srovnání výhřevnosti vybraných paliv [63]	19
Tabulka 2 Shrnutí výhod a nevýhod jednotlivých výrobních procesů [163].....	47
Tabulka 3 Cílové hodnoty gravimetrické a volumetrické kapacity dle DOE.....	49
Tabulka 4 Volumetrické a gravimetrické hodnoty jednotlivých metod skladování vodíku [89] .	50
Tabulka 5 Přehled materiálů jednotlivých typů tlakových nádob [92]	52
Tabulka 6 Přehled metod skladování [92]	70
Tabulka 7 Kinetické vlastnosti produkce vodíku různých kokových materiálů [146]	71
Tabulka 8 Charakteristika napařování a naprašování[307]	75