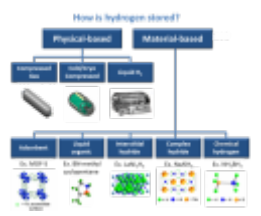
Pro efektivní a smysluplné využívání vodíku jako paliva je klíčový vývoj bezpečného, cenově dostupného a energeticky efektivního způsobu jeho uskladnění. Skladování vodíku je totiž zatíženo specifickými obtížemi, jelikož vodík má ze všech paliv nejmenší hustotu, nejmenší atomový poloměr i nejnižší bod varu. V praxi to vše znamená, že vodík díky svým vlastnostem ze skladovacích nádrží buď uniká, nebo poškozuje materiál, ze kterého jsou nádrže vyrobeny (tzv. vodíkové křehnutí), anebo je na uskladnění zapotřebí značné množství energie.

V palivových článcích se používá vždy pouze plynný vodík, avšak jeho skladování je, na rozdíl od ostatních paliv, možné jak v plynné, tak v kapalné i pevné fázi. To na druhou stranu otevírá možnosti zvolit ideální technologii na základě konkrétní aplikace, pro kterou je vodík používán, což je obrovskou výhodou.

Technologie pro skladování vodíku můžeme dle stupně výzkumu a vývoje v zásadě rozdělit na konvenční (někdy též fyzikální) a alternativní (chemické). Ke konvenčním technologiím patří především tlakové nádoby pro plynný vodík (CGH_2 – compressed hydrogen) a kryogenní nádoby pro zkapalněný vodík (LH_2 – liquid hydrogen). Případně také jejich kombinace, neboť jak známo s rostoucím tlakem roste i bod varu (princip Papinova hrnce) a tím pádem není nutné vodík chladit na tak nízkou teplotu.

Z alternativních technologií je velmi rozšířené skladování vodíku v tzv. metalhydridech (znáte z Hydrostiků), ale patří sem také další způsoby jako například v absorpce v nanostrukturách uhlíku či skleněných mikrokuliček anebo průmyslová přeměna na jiné chemické látky (čpavek, metan, aj.).



Obr. 1 Základní rozdělení technologií pro skladování vodíku

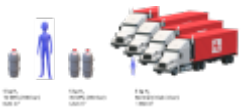
Skladování vodíku v plynné fázi

Skladování plynného vodíku je technologicky poměrně jednoduchá záležitost, neboť zde nedochází k žádné fázové přeměně, a tedy stačí zvolit „vhodnou“ nádobu. Pro statické aplikace, kde není kladen důraz na hmotnost či rozměry zařízení, se obvykle používá ocelových bezešvých lahví z nízkouhlíkaté nebo legované oceli. Vyrábějí se v objemech od několika set litrů až do přibližně 50 l pro běžné aplikace.

V mobilních aplikacích je nutné dbát na rozměry (pohodlí pasažérů) tak především na váhu skladovací nádrže (vyšší váha = vyšší spotřeba). Proto se obvykle používá kompozitních tlakových nádob, které se vyrábí objemech od desítek litrů až přibližně do 300 l. Typickým provozním tlakem je 350 bar, respektive 700 bar (vyšší provozní tlak je používán u automobilů kde je nutné mít nádrž s vodíkem co nejmenší). V mnoha aplikacích je válcový tvar mírně deformován v závislosti na potřebách zástavby do úložného prostoru vozidla. Vnitřní povrch kompozitních lahví tvoří obvykle tenká vrstva kovu případně speciálního polymeru, která zabraňuje úniku plynu přes strukturu kompozitu.

Je zřejmě, že pokud chceme skladovat vodík ve vysokotlakých nádržích musíme jej nejprve stlačit na požadovaný tlak. Tlak je proto rozhodujícím faktorem při skladování vodíku v plynné fázi; rozhoduje totiž nejen o objemu nádrže, ale také o množství energie, které je nutno do systému dodat. Například energie

potřebná na stlačení vodíku na 350 bar dosahuje přibližně 30 % energie v palivu.



Obr. 2 Srovnání stejného množství vodíku při různém provozním tlaku

Skladování vodíku v kapalné fázi

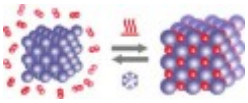
Běžně využívaná fosilní paliva je možné skladovat v kapalném stavu za běžných teplot a při relativně nízkých tlacích. Kapalný vodík je oproti tomu nutno skladovat při teplotě -253°C (díky velice nízkému bodu varu); a s tím souvisejí i zvýšené nároky na použité materiály a vysoké energetické nároky na zkapalnění.

Pro uskladnění se používají vícevrstvé nádoby s velmi dobrými izolačními vlastnostmi s maximálním přetlakem 5 barů. Při skladování kapalného vodíku v kryogenních nádobách dochází vlivem přestupu tepla z okolí k postupnému odpařování, čímž se zvyšuje tlak uvnitř nádrže. Aby nedošlo k její destrukci, je přebytečný tlak regulován odpouštěním odpařeného vodíku. Pro běžně používané nádrže dosahují tyto ztráty až 3 % z objemu za den. Proto je takto unikající vodík jímán a stlačován do přídavných tlakových lahví.

Zkapalňování vodíku je technologicky i energeticky náročný proces. Energie potřebná ke zkapalnění dosahuje přibližně 40 % energie v palivu. I přesto však má tato technologie své uplatnění zejména v transportu vodíku na velké vzdálenosti pomocí nákladních lodí či cisteren.

Skladování vodíku v pevné fázi

Systémy skladování vodíku v hydridech jsou založeny na principu absorpce vodíku do materiálů na bázi kovů. Vodík je díky velmi malému atomovému poloměru schopen proniknout mezi atomy kovu do tzv. intersticiálních poloh. Jedná se o exotermní reakci, tzn. že se při absorpci uvolňuje/vyvíjí teplo. Opačný děj – desorpce, tedy uvolňování vodíku z materiálu je naopak reakce endotermní a teplo je spotřebováváno (nebo je nutné do systému dodat). Toho si jste si jistě všimli již při plnění vašich Hydrostiků.



Obr. 3 Princip absorbce/desorbce vodíku do struktury kovu a vznik metalhydridu

Hlavním sledovaným parametrem tak u těchto systémů není tlak, ale především provozní teplota, při které dochází k desorpci vodíku z materiálu. Mezi další sledované vlastnosti dále patří hmotnostní a objemová kapacita a v neposlední řadě také cena.

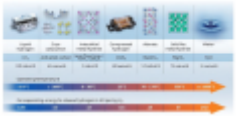
Vyšší cena metalhydridových nadrží je dána především použitou slitinou. Materiály vhodné pro absorpci vodíku jsou nejčastěji slitiny hořčíku, hliníku, titanu, vanadu či sodíku, které se v závislosti na jejich poměru, či kombinaci liší svou cenou, absorpčními vlastnostmi i celkovou hmotností. U sloučenin s

lehkými kovy, jako je například hořčík, vychází celková hmotnost systému pouze o 30 % vyšší oproti systému skladující kapalný vodík. Tyto příznivé parametry však na druhou stranu „kazí“ potřeba vysoké desorpční teploty a nízký tlak produkovaného vodíku.

V současné době představuje skladování vodíku tedy stále technologickou překážku. Cílem této kapitoly bylo přiblížit možnosti a zejména limity systémů pro skladování vodíku. Jednotlivé koncepce skladování vodíku není možné jednoduše porovnat, volba skladovacího systému bude vždy záležet na konkrétní aplikaci, i to je do jisté míry výhodou, jak bylo na začátku uvedeno.

Jednotlivé koncepce jsou navíc ve značně odlišných stádiích vývoje a s uváděnými parametry je tedy třeba zacházet s velkou opatrností. Zatímco konvenční způsoby skladování vodíku (LH_2 a CGH_2) jsou bezpečné a lety ověřené systémy, jejich technologický potenciál je však téměř vyčerpán. Stále lze očekávat určitý vývoj v oblasti kompozitních nádrží pro automobilový průmysl, ale ten pouze do určité míry vylepší vlastnosti skladovacích nádrží. Limitujícím faktorem stále zůstane požadovaný objem, resp. provozní tlak.

Alternativní způsoby skladování vodíků na druhou stranu naopak disponují značným potenciálem, který s pokročilým vývojem přinese i příznivější cenu především pro mobilní aplikace.



Obr. 4 Srovnání různých technologií na základě provozních teplot a energie potřebné k jeho uvolnění

<HR>