

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

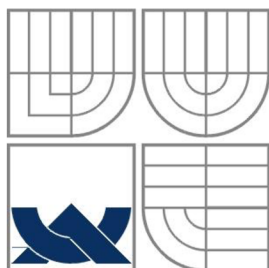
MOŽNOSTI SKLADOVÁNÍ VODÍKU PRO JEHO VYUŽITÍ V DORPAVĚ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JIŘÍ MAREK

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

MOŽNOSTI SKLADOVÁNÍ VODÍKU PRO JEHO VYUŽITÍ V DOPRAVĚ

POSSIBILITIES OF HYDROGEN STORAGE FOR ITS UTILIZATION IN TRANSPORT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

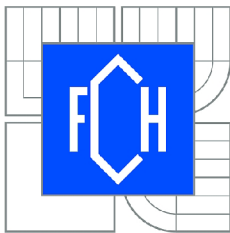
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JIŘÍ MAREK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JURAJ KIZLINK, CSc.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0703/2012** Akademický rok: **2012/2013**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Bc. Jiří Marek**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí práce **doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Možnosti skladování vodíku pro jeho využití v dopravě

Zadání bakalářské práce:

Přehled a zhodnocení současných a možných způsobů skladování vodíku pro jeho využití v dopravě

Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Bc. Jiří Marek
Student(ka)

doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Práce je zaměřena na aktuální téma vzniku nového energetického systému na bázi vodíku označovaném jako Vodíkové hospodářství a blíže se zabývá oblastí skladování vodíku, jakožto jednoho z hlavních důvodů bránících ve výrazném rozvoji tohoto konceptu. V práci je tak pojednáno o čtyřech základních směrech současného výzkumu v této oblasti (kovové a chemické hydridy, vysokoporézní materiály a fyzikální uskladnění). Každá z možností je diskutována s ohledem na současný stav technologií a autor se snaží podat především souhrn trendů a možných směrů dalšího vývoje pro každý z materiálů. Základním přínosem práce je tak ucelený přehled aktuálního stavu technologie, trendů ve výzkumu a v podání širšího socio-ekonomického rámce celé problematiky.

Abstract

The thesis focuses on a topical issue: formation of new energy system based on hydrogen, also known as *Hydrogen economy*, with detailed focus on the possibilities of hydrogen storage, as one of the main drawbacks of this concept. The thesis presents four main areas of today's research (metal and chemical hydrides, high-porosity materials and physical storage). Each of the possibilities is presented in relation to the current state of technology, research and development. The author of the thesis attempts to provide an overview of current trends and possible development of each of the materials. All in all, the thesis provides a complete overview of the current state of technology, trends in research and also a broader socio-economic context of the researched topic.

Klíčová slova

Skladování vodíku, vodíková ekonomika, vodík, palivo budoucnosti, energetika

Keywords

Hydrogen storage, hydrogen economy, hydrogen, fuel of future, energy system

MAREK, J. *Možnosti skladování vodíku pro jeho využití v dopravě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 52 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že jsem všechny použité literární zdroje správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Jiří Marek

Poděkování

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval doc. Ing. Juraji Kizlinkovi, CSc. za velmi vstřícné a profesionální vedení moji bakalářské práce a za cenné podněty, které mi dopomohly k hlubšímu pochopení tématu v celém kontextu i mimo akademické prostředí. Druhé poděkování patří všem členům rodiny, blízkým přátelům a přítelkyni Karolíně, kteří mi byli velkou oporou při tvorbě této práce.

OBSAH

1 Vodík jako budoucí nosič energie	7
1.1 Vznik myšlenky vodíkového hospodářství	7
1.2 Vodík jako energetický vektor	7
1.2.1 Základní vlastnosti vodíku	8
1.2.2 Aktuální výzkum v oblasti vodíkového hospodářství	8
1.2.2.1 Výroba vodíku	8
1.2.2.2 Palivové články a spalovací motory	9
1.2.2.3 Vodíková infrastruktura	10
1.3 Světová centra výzkumu skladování vodíku	11
1.3.1 Směřování výzkumu ve Spojených státech amerických	11
1.3.2 Směřování výzkumu v Evropské unii	13
1.3.3 Směřování výzkumu v České republice	14
1.3.4 Mezinárodní pohled na výzkum vodíkových technologií	14
1.5 Shrnutí	15
2 Skladování vodíku v aktuální a budoucí praxi	16
2.1 Strategické cíle výzkumu skladování vodíku	16
2.2 Možnosti skladování vodíku	19
2.2.1 Fyzikální skladování vodíku	20
2.2.1.1 Skladování vodíku v kompresních tancích	21
2.2.1.2 Skladování vodíku v kryogenních tancích	22
2.2.1.3 Skladování vodíku v kryokompresních tancích	22
2.2.2 Skladování ve formě kovových hydridů	22
2.2.2.1 Konvenční hydridy	23
2.2.2.1 Komplexní hydridy	26
2.2.3 Skladování ve formě chemických hydridů	28
2.2.4 Skladování pomocí sorpce	30
2.3 Teorie pro výzkum a modelování jednotlivých výzkumných záměrů	34
2.4 Shrnutí	35
3 Trendy v aplikaci vodíku jako paliva budoucnosti	37
3.1 Vodík a města	37
3.2 Podpora vodíkových technologií ze strany soukromých subjektů	38
3.3 Využití vodíku pro stabilizaci energetické sítě	39
Závěr	40
Zdroje	41
Seznam použitých zkratk a symbolů	51
Seznam Příloh	52

ÚVOD

Přelom tisíciletí s sebou přinesl řadu nových možností a technologií, které vedly k rozvoji a zvýšení životní úrovně v globální měřítku [1]. Takový vývoj však spolu přinesl i jednu zásadní výzvu a to výzvu energetickou, která musí být v průběhu 21. století dostatečně vyřešena. Zvýšení životní úrovně obyvatelstva souběžně posunulo nejvíce obydlené státy této planety (Čína, Brazílie, Indie) do tzv. **industriálního boomu**, kdy jejich energetická spotřeba výrazně začala snižovat zásoby aktuálně nejvíce užívaných energetických zdrojů západních zemí - fosilních paliv [2]. Řešení tohoto problému je možné dvěma způsoby. Radikálním snížením spotřeby nebo vývojem nových technologií. Jelikož z výše uvedeného je patrné, že první způsob nebude plně reálný, vývoj nových technologií je jediným možným řešením [3,4]. Za jeden z nejvíce realistických technologických výhledů je tak považován koncept tzv. **Vodíkového hospodářství** (angl. *Hydrogen economy*) [4], o jehož části je pojednáno v této práci.

Autor se v práci na téma **Možnosti skladování vodíku pro jeho využití v dopravě** zaměřil pouze na část vodíkového hospodářství. Tato část je ale aktuálně nejvíce diskutovanou překážkou jeho rozvoje, protože jediné její uspokojivé řešení může přinést sledovaných výsledků. Autor dále v práci využil svoje poznatky z oblasti práva a mezinárodní situace a provedl kromě technologické analýzy tématu i analýzu širšího společensko-ekonomického kontextu a nastínil důležité přesahy do průmyslu a dalších odvětví. Autor považuje tyto souvislosti s ohledem na závažnost tématu za klíčové. Tato myšlenka prochází celou prací a je využita k demonstraci přínosů vodíkového hospodářství i pro čtenáře mimo chemicko-technologický svět. Výstup práce by tak měl posloužit především jako vstup do problematiky, zhodnocení aktuálního stavu technologií a naznačení jejího budoucího vývoje.

Práce je rozdělena do tří kapitol. V první kapitole autor představí vodík jako nosič energie, popíše jeho vlastnosti a otázku skladování vodíku zasadí do širšího rámce (palivové články, průmyslová výroba, apod.). Kapitola je zakončena exkurzem do světových technologických center daného oboru, zejména pohledem Evropské unie a Spojených států amerických. Druhá část je věnována chemicko-technologickému pohledu na současný stav konvenčních i alternativních možností skladování tohoto prvku pro jeho možnosti využití v dopravě. Pojednává o uchování vodíku v kompresních tancích, kryogenních nádobách, vodíku vázaném ve sloučeninách nebo na adsorbérech a vše je doplněno o aktuální výzkumné oblasti daných oblastí. Závěrečná kapitola následně slouží pro diskuzi a nastínění aktuálních trendů v aplikaci vodíku jako zdroje energie opět s důrazem na synergické efekty s ekonomickým a právně-společenským prostředím. Práce se tak technologicky zaměřuje jen na část vodíkového hospodářství, ale v celkovém kontextu by měla přinést komplexnější pohled na danou problematiku.

Čtenář může být překvapen některým užitím na první pohled neoborné literatury, která je pro podložení argumentů v práci použita. Autor si je tohoto faktu vědom. Přesto je přesvědčen, že prameny dokreslují a přesně vystihují aktuální oblast tématu práce, i když nemusí splňovat podmínky odbornosti běžně kladené na akademické práce.

1 VODÍK JAKO BUDOUCÍ NOSIČ ENERGIE

První kapitola je věnována širšímu rámci vývoje a výzkumu v oblasti vodíkové hospodářství. Situování do prostředí, ve kterém skladování vodíku hraje důležitou roli, autor považuje za důležité pro pochopení širších přesahů v rámci celého systému. Získané znalosti poté poslouží jako podklad pro kapitolu č. 2, kde budou detailněji probrány možnosti skladování vodíku, prakticky nejvýznamnějšího problému rozvoje této technologie, a následně pro kapitolu č. 3, která se věnuje diskuzi aktuálních aplikací vodíku jako paliva budoucnosti.

1.1 Vznik myšlenky vodíkového hospodářství

Historie vodíku jako paliva pro pohon dopravních prostředků se datuje již k počátku 19. století, kdy byl vyroben první spalovací motor na vodík [3]. Vodík (přesněji vodu) jako palivo budoucnosti využil pro námět své knihy i Jules Verne v románu Tajuplný ostrov z roku 1874 [4]. Reálný zrod myšlenky **vodíkového hospodářství** ale pravděpodobně položily až ropné krize v 70. letech minulého století [3]. Tehdy byly prakticky definovány dva základní důvody nutné budoucí změny energetického konceptu. Jednalo se o snížení závislosti na neobnovitelných zdrojích paliva pro pohon motorových vozidel a přeměnu systému na stabilnější politicko-ekonomický základ. Nadšení následně ochladlo. Změna energetického systému byla ale již započata. Prvotně se projevila výrobou palivově úspornějších modelů tehdejších automobilů [7] a následným uvědoměním problému vyčerpání fosilních paliv (tzv. **oil peak** neboli **Hubertův zlom**) [8], který je dle odhadů očekáván mezi roky 2015-2030 [9]. V tehdejší době však nebyla tato hrozba přijata jako zatím reálná a aktuální, stav technologií nedovoloval příliš jiná řešení s ohledem na ekonomickou stránku procesu [4]. Do nedávné doby bylo tak praktické využití vodíku v dopravě ještě vzdálené [10].

Rozvoj odvětví začal především po roce 2001, resp. 2003, kdy vznikla společná iniciativa USA a EU směrem k vodíkovému hospodářství [11]. Výše uvedené dva důvody vzniku celé myšlenky byly doplněny ještě o třetí důležitý bod, který z předchozích vyplývá, a to ekologickou šetrnost vodíku jako paliva. Cíle vodíkového hospodářství se dají shrnout následovně:

1. zajistit čistý zdroj energie
2. snížit závislost na fosilních palivech a
3. vyřešit problém neobnovitelných zdrojů energie [12].

Vodík se postupně začal stávat velice atraktivní komoditou [3,6]. Prvotní nadšení opět vystřídalo mírné zklamání a především určité „technologické vystřízlivění“, kdy bylo dokázáno, že vývoj vodíkových technologií nebude tak rychlý, jak se předpokládalo. Pomalejší výzkum v prvním desetiletí 21. století způsobil i výskyt biopaliv a zavedení prvních prototypů elektromobilů do reálného provozu. Biopaliva sehrála především výraznou politickou roli a aktuálně se uvažuje o jejich postupném opuštění, především z důvodu neúměrného zvyšování cen potravin na světových trzích. [13]. Jediným vážným konkurentem vodíku v dopravních aplikacích s nulovými emisemi tak zůstávají elektromobily [3]. Postupně se ale mezi těmito dvěma proudy ustanovuje spíše rovnováha a vzájemné doplnění než přímý technologický souboj [14]. O vzájemném propojení těchto dvou technologií bude následně pojednáno v kapitole č. 3.

1.2 Vodík jako energetický vektor

Vodík oproti jiným dnes používaným palivům je speciální svým charakterem. Ve spojitosti s vodíkových hospodářstvím se nemluví o novém zdroji energie, ale o tzv. **nosiči energie** nebo **energetickém vektoru** neboli **přenašeči** [7]. Důvod pro toto označení je následující:

“Vodík není energetický zdroj. V přírodě na Zemi se ve velkém rozsahu nenachází. Pro energetické potřeby musí být vyroben transformací vhodné látky s použitím jiné energie.” [4]

Tento fakt může být mnohými vnímán jako nevýhoda z pohledu jednoduchosti získávání surovin těžbou [7]. Autor chápe tento pohled a bere ho do jisté míry jako oprávněný. Když se ale na problém podíváme v širších souvislostech, může být právě tato specialita vodíku jeho výhodou. Vodík jako třetí nejrozšířenější prvek na zemi je možné získat z více sloučenin a měl by být tedy mnohem dostupnější než těžitelné zdroje jak v množství, tak v rovnoměrném rozložení na planetě. Celý koncept založený na tomto plynu se tím stává značně adaptabilní na lokální prostředí a může plně využít lokálních možností pro optimalizaci energetického systému [14,15]. Vodík nám tak umožňuje soustředit výzkum směrem k jedné technologii, která dokáže využít rozmanité potenciální množství zdrojů (v budoucnu obnovitelných, v přechodovém stavu stále těch klasických, neobnovitelných). Celý koncept optimalizace dopravní i širší energetické sítě dostává další rozměr při využití tzv. **Chytrých sítí** (angl. *Smart Grids*), které se jeví jako budoucnost řízení energetických a datových toků [16].

1.2.1 Základní vlastnosti vodíku

Vodík je nejrozšířenější prvek ve vesmíru a třetí nejrozšířenější na zemi, který se vyskytuje ve více než 40 různých formách a 3 izotopech. Za normálních podmínek se jedná o bezbarvý plyn, lehčí než vzduch, bez chuti, zápachu, který je jen málo rozpustný v kapalných rozpouštědlech. Jeho reaktivita je při normální teplotě velmi nízká z důvodu vysoké disociační energie vazby (435,88 kJ/mol) a jeho nejznámější sloučeninou je vod. Vodík tvoří nejvíce chemických sloučenin z celé periodické tabulky a je zodpovědný za celou řadu základních chemických a fyzikálních oblastí. Jedná se např. o stupnici pH nebo o vodíkové můstky, bez kterých by pravděpodobně život na zemi, jak ho známe, neexistoval [17]. Jeho pověst u širší veřejnosti je ale zatížena faktem, že se jedná o toxický (není pravda) a výbušný plyn [3,5]. Bylo však dokázáno, že při havarijních situacích vodík představuje menší hrozbu, než je tomu u klasických motorových paliv [7].

1.2.2 Aktuální výzkum v oblasti vodíkového hospodářství

Koncept vodíkového hospodářství obsahuje souvislou řadu oblastí, které musí být prvně vyřešeny, než bude možné splnit uvedené dlouhodobé cíle. Jedná se především o **levnou a čistou výrobu vodíku**, jeho **skladování** a **přepravu** a následné **efektivní využití** [7,8]. Hlavní sledované parametry jsou ekonomická, efektivní a bezpečnostní stránka procesu. Vše ještě doplněno o tzv. **4. dimenzi - časový rámec**, o kterém bude blíže pojednáno v kapitole č. 2. Tato podkapitola by měla přinést širší pohled na prostředí, do kterého je úložiště vodíku v celém systému vsazeno a které výrazně ovlivňuje požadavky na celý vývoj materiálů a technologií pro jeho skladování. Daný širší rámec dotváří celý obraz nutný pro vybudování udržitelného konceptu jako celku [8].

1.2.2.1 Výroba vodíku

Jak již bylo uvedeno, vodík je potenciálním zdrojem čisté a ekologické energie (emise pouze ve formě vodní páry) a jedná se o tzv. nosič energie (musí být proto vyroben z jiných zdrojů) [3]. Tyto zdroje můžeme rozdělit na dva základní typy:

1. Ekologické
2. Neobnovitelné, resp. produkující CO₂ (fosilní)

Mezi aktuálně nejrozšířenější způsob průmyslové výroby vodíku patří parní reforming metanu, allotermické parní štěpení zemního plynu, parciální oxidace těžkých ropných frakcí, zplyňování uhlí nebo konverze vodního plynu, které však patří do kategorie neobnovitelných zdrojů produkujících CO₂ do atmosféry [5,17]. Na výrobu 1 kg vodíku je vyrobeno přibližně 7,05 kg CO₂ [9]. Takto je vyrobeno asi 96 % veškerého vodíku [7]. Z kontextu je zřejmé, že posun k čisté energii je možný pouze za předpokladu výroby vodíku v dostatečném množství a z ekologických (resp. obnovitelných) zdrojů. Výroba z fosilní paliv bude ale pro období přechodu mezi jednotlivými technologiemi hrát rozhodující roli především z pohledu ekonomického. Jsou proto nadále vyvíjeny efektivnější a

šetrnější obměny výroby vodíku z neobnovitelných paliv např. formou sušení nebo dočišťování, blíže viz [9].

Za ekologicky šetrnou metodu výroby vodíku se považuje **elektrolýza vody**, kdy dochází k rozkladu vody pomocí elektrické energie na vodík a kyslík. Tato metoda je aktuálně ekonomicky využitelná pouze při možnostech levných dodávek elektřiny (např. na Islandu za využití geotermální energie [5,18]. Vývoj v této oblasti ale přispěl k celkovému snížení cen elektrolyzérů až o 80% od roku 2001 [19].

Nový výzkum se zaměřuje jak na vývoj efektivnější elektrolýzy za nízkých teplot tak na elektrolýzu vysokoteplotní. Dalším zajímavým způsobem výroby vodíku je jeho výroba z biomasy [3], případně dřeva [5]. Dlouhodobě nejvíce přijatelnou a velkokapacitní výrobou čistého a ekologického vodíku je ale pravděpodobně jeho výroba ve spojitosti s **reaktory 4. generace** [9,20]. Výroba vodíku ovlivňuje v nejbližší době jeho skladování spíše minimálně. Pokud by byl vyroben dostatečně výkonný zdroj vodíku přímo na čerpacích stanicích, je otázkou, zda by uskladnění paliva ve formě kapalných chemických sloučenin bohatých na vodík bylo pro využití v automobilu použitelné z hlediska nutnosti **regenerace** většiny těchto látek **mimo automobil** (angl. *off-board regeneration*) [21]. Popis výzkumu výroby vodíku není ale předmětem práce. Detailní popis výzkumu této oblasti pro Českou republiku je možné nalézt velice přehledně na str. 14-50 Implementačního akčního plánu rozvoje vodíkového hospodářství v ČR [9].

1.2.2.2 Palivové články a spalovací motory

Další částí v řetězci vodíkové dopravní infrastruktury je jednotka přeměňující energii přenášenou vodíkem na energii elektrickou nebo mechanickou, která následně pohání automobil. Ve spojitosti s čistou energií a vodíkových pohonem se tak nejvíce hovoří o **palivových článcích**. Mírně v pozadí stojí spalovací motory pro vodík, které by měly hrát významnější roli především v prvních částech přeměny na nový systém [3]. Je však možné, že se s rozvojem technologií uplatní i nadále. S ohledem na ekologické řešení představují spalovací motory nevýhodu v podobě vývoje NO_x emisí. Technologicky náročnější zajímavostí je také situace tzv. **vefuku** (ne vstříku) paliva do motoru z důvodu výskytu vodíku v plynném stavu [9]. Primární vývoj a zájem je tak spatřován ve vývoji palivových článků, které mají možnost širšího uplatnění i v drobnějších mobilních aplikacích případně v další oblastech [3]. V tabulce č. 1 jsou popsány základní typy těchto článků:

Tabulka č. 1: Základní typy palivových článků [9]

	Nosič náboje	Provozní teplota [°C]	Použití
AFC Alkalický	OH ⁻	50-200	Vesmírné technologie - Apollo Shuttle
PEMFC Polymerní membrána	H ⁺	30-100	Dopravní prostředky, mobilní aplikace
DMFC Metanolový	H ⁺	20-90	Přenosná elektronika
PAFC Kyselina fosforečná	H ⁺	220	Chemicko-průmyslové systémy o výkonu okolo 200 kW
MCFC Tavené uhličitany	CO ₃ ²⁻	650	Velká chemicko-průmyslová zařízení o výkonech nad 1 MW
SOFC Keramické oxidy	O ²⁻	500-1000	Vhodné pro všechny velikosti chemicko-průmyslových systémů

Palivový článek si je možné představit jako „obrácenou“ elektrolýzu vody, kdy sloučením atomů kyslíku a vodíku vzniká elektrická energie a vodní pára [5]. V aktuálních aplikacích v dopravních prostředcích je nejvíce zastoupen typ PEMFC s polymerní membránou, kde se jeho provozní teplota pohybuje kolem 30-100 °C [9] (nejčastěji kolem 80 °C) [3]. Tato teplota tak určuje praktické rozmezí teplot, ve kterých by ideální systém vodíkového pohonu resp. vodíkového uskladnění měl operovat, aby mohly být efektivně využity všechny tepelné procesy spojené s provozem [20]. Management práce s teplem (angl. *heat management*) je velmi podstatnou složkou celého systému, předurčuje efektivnost celého procesu a vývoj skladovacích médií by bylo vhodné co nejvíce přiblížit k pracovní teplotě palivových článků. Další důležitou oblastí je práce s emisemi vody (angl. *water management*). Získaná pára zastává dva účely. Přípravuje potřebnou vlhkost plynů interagujících s článkem a [3] zabraňuje tomu, aby se z automobilu „kouřilo“, což byl častý problém u prvotních modelů vozů poháněných vodíkem [7]. Provozní teplota (i tlak) palivových článků tak hrají významnou roli při uvažování nad použitelnými možnostmi uchování vodíku. Významný posun by byl objevení možnosti uchování vodíku za takových podmínek, aby bylo možné využít pouze odpadové teplo z provozu palivových článků pro přívod dostatečného množství paliva do systému [3,20]. Oblast palivových článků je pravděpodobně druhou nejdůležitější částí celého konceptu a za poslední roky také doznala značného pokroku. I když jsou palivové články aktuálně asi 2-3x dražší než běžné spalovací motory z důvodů použití drahého **platinového katalyzátoru**, jejich cena se snížila od roku 2002 přibližně o 80 % [19]. Závěrem ještě nutno říci, že vodík není jediné palivo, které je možné využít s palivovým článkem. Je možné využít např. metanol a další. Přeměna vodíku na elektrickou energii je ovšem neúčinnějších [21]. Další výzkum v oblasti se zabývá především zvýšením účinnosti a zlevněním těchto zařízení vývojem běžně dostupného a levného katalyzátoru [3].

1.2.2.3 Vodíková infrastruktura

Světová spotřeba vodíku je více než 50 milionů tun ročně [5] a aktuálně je předpokládán asi 3% meziroční nárůst [3]. V momentě rozšíření vodíkových technologií se ale pravděpodobně bude jednat o číslo mnohem vyšší. Současným největším odběratelem vodíku jsou závody na výrobu amoniaku (50 %) následované závody s výrobou metanolu (27 %) a rafinerskými procesy (20 %). Většina vodíku je často spotřebována přímo v daném průmyslovém komplexu resp. v místě jeho výroby [5], pro počáteční množství nutné pro pohon prvních komerčních automobilů by ale přebytky průmyslu (především z výroby HCl) měly ale postačit, čehož je dokladem situace v německém Porúří, kde aktivně s těmito přebytky počítají [3]. Celková míra spotřeby vodíku je také výborným ukazatelem vyspělosti rafinerského průmyslu dané země s ohledem na zvětšující se požadavky na šetrnější zpracování fosilních paliv [6].

Aktuální výzvou pro vodíkovou infrastrukturu je situace, kdy technologie na přepravu vodíku na delší vzdálenosti zatím nejsou příliš ověřeny, protože dodnes se počítalo spíše s nižšími kapacitami a kratšími vzdálenostmi (mezi jednotlivými závody). Prakticky jediný delší vodíkovod (200 km) najdeme opět v Německu v oblasti Porúří, kde se nachází velká koncentrace podniků využívajících tento plyn pro svoje aplikace a produkty [3,5]. Celková délka vodíkovodů v Evropě dosahuje pouze 1600 km a ve Spojených státech amerických (dále jen USA) je to asi 1100 km. Vybudování 1 km vodíkovodu je asi o 10 % dražší než 1 km potrubí pro zemní plyn. Výrazný rozdíl je ale v množství přenesené energie, kdy vodíkovod o stejném průměru pojme o 30 % méně energie než plynovod na zemní plyn [3].

Otázka vodíkové infrastruktury je často přirovnávána k známému paradoxu „slepice-vejce“, kdy není možné počítat s větším množstvím automobilů na vodíkový pohon, dokud nebude dostatečná infrastruktura pro jejich využití. Na druhou stranu není možné počítat s vývojem a budováním vodíkové infrastruktury, pokud neexistují žádné možnosti jejího využití [3,23]. Prvotní cenové analýzy ukazují, že vybudování infrastruktury v Evropě by se pohybovalo mezi 700 mld.-2,2 bil. EUR do roku 2050.

Spojitosť mezi vodíkovou infrastrukturou a skladováním vodíku je nutné vidět především v možnostech dopravy paliva mezi místem výroby a místem odběru, kde ještě stále není jasné, zda je ekonomičtější a výhodnější budovat vodíkovody, nebo využít stávající infrastruktury pro již zavedená paliva, kdy by palivo bylo dopravováno ve formě kapalných sloučenin bohatých na vodík případně jiných alternativních možností. Další otázkou je, zda nakonec vývoj přinese rentabilní řešení ve formě klasické **regenerace** (doplnění) paliva vodíkem **přímou v automobilu** (angl. *on-board regeneration*) používané pro metalohydridy nebo sorpční systémy, nebo **regenerace mimo automobil** (angl. *off-board regeneration*) používané například pro borazan nebo tetrahydridoboritan sodný [24]. Vhodné a rentabilní skladování vodíku tak předurčí nejen tvar tankovací pistole [25], ale i celý zbytek systémové infrastruktury [3]. Zajímavou možností je zohlednit možné lokální podmínky daného regionu, jak tomu bylo při výrobě. Zatím ale chybí většina celosvětově uznávaných standardů pro jednotlivé aplikace. Významným posunem v této aplikaci je vznik nových norem ISO pro vodíkové aplikace. Tyto normy lze nalézt pod zkratkou **ISO/TC 197** na stránkách *International Organization for Standardization* (Mezinárodní organizace pro standardizaci) [26]. Vývoj vodíkové infrastruktury je tedy také poněkud složitý s ohledem na existenci řady neznámých v oblasti skladování vodíku a možných budoucích využití [19].

1.3 Světová centra výzkumu skladování vodíku

Tato podkapitola se zaměří na přední světová centra výzkumu vodíkových technologií a krátce přiblíží jejich směřování. Jako první bude pojednáno o USA, které jsou „lídrem“ v dané oblasti. Dále bude představen vývoj z pohledu Evropské unie (dále jen EU) a následně jednotlivých členských zemí a jejich národních iniciativ. Speciální sekce bude věnována České republice, kde se vývoji vodíkových technologií věnujeme od roku 2006 [8]. Poslední část poslouží k celkovému mezinárodnímu pohledu.

1.3.1 Směřování výzkumu ve Spojených státech amerických

USA je „lídrem“ ve vývoji vodíkových technologií. Tuto skutečnost je možné připsat dvěma faktům. Prvním je výzkum vodíkových pohonů již od 60. let pro aplikace ve vesmírném programu *Apollo*, který přinesl potřebné znalosti pro začátek výzkumu daných technologií [27]. Druhým důvodem jsou pravděpodobně teroristické útoky ze dne 11. září 2001 a následně války na Blízkém východě, kdy byla opět prokázána strategicko-politická nevýhoda soustředění velkých zásob energetických zdrojů – fosilní paliv v nestabilním prostředí [5]. Především na základě druhého důvodu začal v roce 2003 intenzivní vývoj vodíkových technologií (s prvotní dotací přibližně 2 mld. \$, následované později dalšími 5 mld. \$ [5]) podporovaný G.W. Bushem, který v roce 2003 při zahájení programu prohlásil tuto vědu:

“The first car driven by a child born today could be powered by hydrogen and pollution free...”

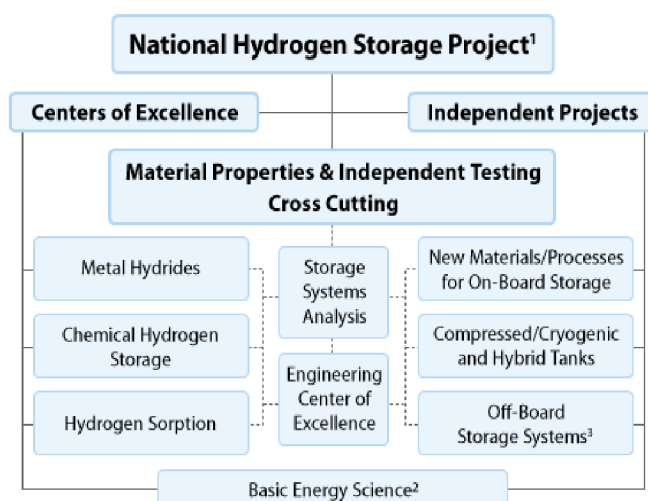
Volně přeloženo:

„Pro dnes narozené dítě by jeho první auto v dospělosti mohlo být auto bez emisí, poháněné vodíkem...” [23].

Tento velmi ambiciózní vývoj byl poněkud zpožděn v posledních letech, kdy se dokonce zdálo, že vývoj vodíkových technologií bude v roce 2009 pozastaven [27]. Strategické dlouhodobé cíle výrobců automobilů i vlády však následně převážily nad nutnými prostředky vynaloženými na tento program a program nadále pokračuje [23].

Systematičnost a cílevědomost amerického výzkumu je vidět v mnoha směrech. V oblasti vývoje skladování vodíku je to především vznik **Strategických dlouhodobých cílů pro skladování vodíku** pro oblast automobilové dopravy, které jsou dlouhodobě uznávaným kritériem pro hodnocení těchto

systemů [5,8] Tato kritéria budou diskutována blíže v kapitole č. 2 a jejich originální znění se nachází v příloze č. 1. Mezi další patří rozdělení a kompaktnost výzkumu demonstrovanému na obr. č. 1 opět pro oblast skladování vodíku.



Obrázek č. 1: Rozdělení výzkumu v oblasti skladování vodíku v USA [28]

(popis obrázku: National Hydrogen Storage Project – Národní výzkumný projekt uchovávání vodíku, Centers of Excellence – Výzkumná centra, Independent Projects – nezávislé projekty, Material Properties & Independent Testing Cross Cutting – Nezávislý výbor pro testování a materiálové vlastnosti, Metal Hydrides – Kovové hydridy, Chemical Hydrogen Storage – Uskladnění vodíku v chemických sloučeninách, Hydrogen Sorption – vodíková sorpce, Storage Systems Analysis – Analýza skladovacích jednotek, Engineering Center of Excellence – Výzkumné centrum inženýrských aplikací pro skladovací jednotky, Basic Energy Science – základní výzkum v energetice, New Materials/processes for On-Board Storage – Oddělení nových materiálů a procesů v oblasti dopravy, Compressed/Cryogenic and Hybrid Tanks – Výzkum kompresních, kryogenních a hybridních tanků, Off-Board Storage Systems – Výzkum stacionárních aplikací)

Uvedené rozdělení velmi názorně ilustruje oblast celkového výzkumu skladování vodíku, ve kterém USA drží prvenství a prakticky předurčuje vývoj v této oblasti. Toto rozdělení bude následně využito i v kapitole č. 2 pro rozdělení jednotlivých možností skladování. Změnu ve směřování výzkumu, do kterého je zapojeno v USA 47 universit, 15 firem, 14 federálních laboratoří [28], je možné vidět během let 2009-2011, kdy byla ukončena činnost tří výše zmíněných center výzkumu (kovové hydridy, chemické sloučeniny, vodíková sorpce) a bylo zřízeno centrum se zaměřením na inženýrské navržení celého systému skladování vodíku. Dalším zajímavým faktem je i změna strategických cílů výzkumu, kdy od roku 2011 dostává pozornost především co nejrychlejší vstup vodíkových technologií na trh. Pro tento účel slouží především stacionární aplikace (např. záložní generátory). Je tak postupně přecházeno ke strategii demonstrační ze strategie výzkumné, která byla dříve. [29,30]. Strategie se tak přesouvá do tzv. fáze 3 a do budoucna se plně uvažuje o ukončení podpory veřejného sektoru pro výzkum vodíkových technologií z důvodu jejich silící podpory ze strany sektoru soukromého [28]. V rámci demonstrační fáze jsou naplánovány především dotazníkové průzkumy u budoucích uživatelů a firem a celkové vyšší zaměření na socio-ekonomické oblasti [31].

Z pohledu rozvoje vodíkového hospodářství v USA jsou zajímavé tyto body:

1. Základní vodíková infrastruktura pro celou zemi by představovalo **11000** čerpacích stanic za přibližně 35 mld. dolarů [23]
2. **Kalifornie** se pravděpodobně stane prvním aplikačním místem těchto nových technologií v automobilovém průmyslu [32]
3. Vytvoření velmi podrobné databáze materiálů pro skladování vodíku [33]

4. Vznik *DOE National Hydrogen Learning Demonstration program* (Národní demonstrační program pro podporu a validaci vodíkových technologií) [34]
5. Vytvoření velmi podrobného dokumentu s názvem *Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials* (Doporučené příklady dobré praxe pro charakterizaci důležitých vlastností materiálů pro uchování vodíku), který by měl posloužit širší vědecké komunitě pro orientaci v tématu. [35]

USA tak i pravděpodobně do budoucna zůstanou vedoucí silou v této oblasti.

1.3.2 Směřování výzkumu v Evropské unii

Vývoj vodíkových technologií byl v EU podobně jako v USA započat v roce 2003, kdy bylo podepsáno zmíněné memorandum pro výzkum vodíkových technologií [11]. Na základě toho byla v Evropě zřízena *The European Hydrogen and Fuel Cells Technology Platform* (Evropská technologická platforma pro technologie vodíku a palivových článků), která byla zodpovědná za základní analýzu evropského prostředí a přípravu strategických dokumentů pro budoucí vývoj. Základním strategickým dokumentem se stal dokument s názvem *Strategic Research Agenda* [36], který určil vznik řady národních platform v Evropské unii (Norsko, Litva, ČR a další). Technologická platforma je následně v roce 2008 nahrazena *Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking* (dále jen FCH-JU) [37], který by se dle českého právního řádu dal charakterizovat jako zájmové sdružení právnických osob. Toto sdružení spojuje všechny hlavní aktéry evropského výzkumného programu a snaží se vytvářet vhodné prostředí pro rozvoj těchto technologií. FCH-JU je součástí tzv. **SET-Plan** (*European Strategic Energy technology plan*) [38], který zajišťuje koordinaci s tzv. „*Roadmap to single European transport Area – Towards a competitive and resource efficient transport system*“ (Plán jednotného evropského dopravního prostoru – vytvoření konkurenceschopného a efektivního dopravního systému) vyjádřený **Bílou knihou Evropské komise** ze dne 28.3.2011, který vodík bere jako zásadní nástroj na dosažení svých cílů [39, 40].

Otázka vývoje obnovitelných zdrojů je z pohledu politické podpory vyšší než v USA, což potvrzují především rozmanité demonstrační projekty EU pro rozvoj vodíkových a jiných alternativních technologií. To dokazuje i sdělení Evropské komise ze 24.1.2013 o návrhu nové **Evropské strategie pro alternativní paliva** [41].

Mezi přední hráče na Evropském poli patří především **Německo, Spojené království Velké Británie a Severního Irska** (dále jen UK) a **severské země spolu s Islandem** [3]. Německý vývoj začíná již v 70. letech minulého století a až do dnešního dne bylo investováno přibližně 400 mil. EUR. Koordinovaný výzkum a podporu oblasti ale můžeme vidět stejně jako v České republice od roku 2006, kdy vzniká sdružení na podporu vodíkových technologií s názvem *National organization hydrogen and Fuel Cell technology* (Národní organizace palivových článků a vodíkových technologií). Plány organizace jsou ambiciózní, především díky zmíněné výhodě v podobě již vybudovanému vodíkovodu v Porúří. Německo předpokládá poměrně výrazný výskyt automobilů na vodík kolem roku 2015. Tuto snahu podporuje vybudováním nových čerpacích stanic prvotně mezi Hamburkem a Berlínem [42], kterých by do roku 2020 chtělo mít asi 1000 [23]. Od roku 2008 je také možné v Německu nalézt již 120 stacionárních vodíkových aplikací [42]. Spojené království Velké Británie a Severního Irska je pravděpodobně ještě více zainteresováno ve vývoji vodíkových technologií, což dokazuje především velmi intenzivní zapojení vodíkových autobusů do provozu v hlavním městě – Londýně, jejich národní iniciativa *UK H₂ Mobility* [43] a vybudování iniciativy **EcoIsland**, která se snaží o vznik první energeticky soběstačné komunity v Evropě, která by se měla stát právě jedním z největších demonstračních projektů rozvoje vodíkových technologií na světě [44]. Vývoj vodíkových technologií tak vypadá v EU velmi pozitivně a se začátkem širších vodíkových aplikací se počítá v roce **2014**, s větší flotilou vodíkových automobilů asi od roku **2025**. Kroky pro potřebné vybudování infrastruktury by měly začít od roku 2014 v intenzivní míře, kdy začíná nové plánovací období evropských rozvojových fondů, ve kterém budou lokální autority podporovány pro

zapojení vodíku do svých energetických plánování [40]. Mezi nejznámější demonstrační představení vodíkových technologií patří především projekt **HyFleet:cute**, který stál u provozu vodíkových autobusů v 10 největších zemích EU [45].

1.3.3 Směřování výzkumu v České republice

Česká republika se připojila k výzkumu v oblasti vodíkového hospodářství podobně jako ostatní národní iniciativy v Evropě v roce 2006 zřízením **České vodíkové technologické platformy** (dále jen HYTEP) se sídlem v Řeži u Prahy a vytvořením základního strategického dokumentu rozvoje vodíkového hospodářství pro Českou republiku s názvem: *Strategická výzkumná agenda rozvoje vodíkového hospodářství v ČR*, který navazuje na celoevropské cíle a snaží se zvýraznit národní přednosti (např. zkušenosti s vývojem trolejbusů). Mezi další zajímavé body strategie patří např.:

1. vytvoření centra pro vývoj vodíkových technologií
2. snaha o vybudování čerpací stanice v každém kraji do roku 2030
3. analýza možnosti napojení výroby vodíku na jaderné reaktory (kolem roku 2015)
4. vize nezávislosti České republiky na dovozu vodíku v roce 2040
5. 2 nové autobusy na silnicích do roku 2020
6. počátek stacionárních aplikací od roku 2015

Strategická agenda si uvědomuje i nutnost širších socio-ekonomických dopadů celého konceptu, který je vyjádřen v následující myšlence:

„Úspěšné prosazení vodíkových technologií není závislé pouze na stupni technologického vývoje, ale také na fungující a odpovídající infrastruktuře, dostupnosti odborníků s odpovídajícím vzděláním a kvalitním legislativním rámcem pro jejich provoz.“ [8]

Tuto snahu se následně snaží naplnit *Implementační akční plán rozvoje vodíkového hospodářství v ČR*, který dále rozvíjí demonstrační aktivity spojené s prvním vodíkovým autobusem a první vodíkovou čerpací stanicí v České republice ve městě **Neratovice** a snaží se velkou část rozpočtu věnovat na demonstrační pokusy, což je v souladu s evropskými strategiemi. Jednou z nejzajímavějších demonstračních strategií je využití vysokozdvíhacích vozíků, které pracují v továrnách, kde je vodík vyráběn, k demonstraci výhod palivových článků a pohonu na vodík.

Důležitým krokem k vodíkovému hospodářství je u nás i **novela zákona č. 91/2011 Sb., o pohonných hmotách**, která vznikla z podnětu HYTEP platformy a umožňuje legální použití vodíku jako paliva, případně norma **ČSN ISO 14687-1 Vodíkové palivo – specifikace produktu**. Jako poslední je nutné zmínit i oblast vzdělávání, kdy na VŠCHT Praha již existují první předměty zaměřené na vodíkové technologie pro vzdělávání budoucích odborníků do praxe [9].

Výzkum v České republice je podporován především **Technologickou agenturou České republiky** [46] a aplikovaný výzkum je prováděn především v **Ústavu Jaderného výzkumu v Řeži u Prahy** a na **VŠCHT v Praze** [8]. V Brně je výzkum vodíkových technologií studován v rámci projektu CEITEC – sekce Pokročilé materiály [47] nebo na Fakultě strojního inženýrství VUT [9].

1.3.4 Mezinárodní pohled na výzkum vodíkových technologií

Mezinárodní pohled na výzkum vodíkových technologií je nutné doplnit ještě o další země mimo EU a USA. Jedná se především o jihovýchodní Asii a Japonsko. Japonsko například v roce 2011 instalovalo první vodíkovod do obydlené zóny, aby mohlo využít palivové články pro vytápění domácností, více viz [48]. Dále je usilováno o zřízení první světové dálnice (2010) pro využití vodíkových automobilů [49]. Druhou zemí je Jihokorejská republika, kde je provozováno kolem 200 autobusů, 300 automobilů poháněných palivovým článkem na vodík a v neposlední řadě 10 000 malých generátorů v domácnostech [3]. **Korea a Japonsko** se tak také drží na předních pozicích vývoje vodíkových technologií.

Světová centra výzkumu by se dala rozdělit do tří základních kategorií:

1. Primární výzkumná centra
2. Sekundární výzkumná centra
3. Ostatní

Mezi primární centra je možné zařadit USA, Německo, Japonsko, Spojené království Velké Británie a Severního Irsku a pravděpodobně i Island. Jedná se o země, kde je výzkum vodíkových technologií na vysoké úrovni a je velmi systematicky podporován. Island je poněkud jiný než ostatní. Je zde však zařazen z důvodu jeho přirozených přírodních podmínek pro využití vodíku jako energetického vektoru. Jeho snaha však byla poněkud zastavena v roce 2009 s příchodem světové finanční krize [50]. Sekundární výzkumná centra je možné vypočítat v řadě zemí, kde je snaha o prosazení vodíkových technologií, ale jejich výzkum je spíše v oblasti praktických aplikací a základní výzkum není hlavní prioritou. Jednotlivé země se snaží využít svých lokálních výhod pro možnosti speciálních výzkumů. Toto je například velmi názorně ukázáno na strategickém dokumentu rozvoje vodíkového hospodářství v Austrálii, který analyzuje mezinárodní prostředí a navrhuje možnosti zapojení Austrálie do těchto iniciativ [51]. Mezi další státy v této sekci patří severské země Evropy (Dánsko, Norsko, Švédsko) [52], Rusko, Čína a další. Většina zemí z první a druhé sekce jsou také členy *International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in The Economy* (Mezinárodní společenství pro ekonomické využití vodíku a palivových článků), které se snaží o kooperativní vývoj ve výzkumu a implementaci těchto technologií [53]. Do třetí kategorie je možné zařadit státy, které koncept vodíkového hospodářství podporují, ale v porovnání s prvními dvěma kategoriemi není výzkum tak intenzivní. Zde se jedná např. právě o Českou [8] nebo Litevskou republiku [54].

Z výše uvedeného je vidět, že koncept vodíkového hospodářství je již zaužívaný pojem, který většina industrializovaných států podporuje a přikládá mu značnou důležitost. Závěrem je ještě nutné zmínit velmi významnou událost pořádanou *International Association for Hydrogen Energy* (Mezinárodní asociace pro vodíkovou energetiku), kterou je *World Hydrogen Conference* (Světová konference vodíkových technologií), která je pro rok **2017 naplánována do Prahy** [55].

1.5 Shrnutí

Kapitola pojednala o širších souvislostech a představila určité koncepty, které je nutné zohlednit s ohledem na nároky kladené na skladovací systémy. Pro hodnocení použitelnosti jednotlivých skladovacích metod je nutné především vědět, na kterou aplikaci daný skladovací systém budeme využívat. Závěr kapitoly byl věnován exkurzu do světových center výzkumu vodíkových technologií a přinesl ucelenější pohled na mezinárodní přístup k dané problematice a nastínil několik zajímavých iniciativ.

2 SKLADOVÁNÍ VODÍKU V AKTUÁLNÍ A BUDOUCÍ PRAXI

Kapitola druhá se zaměří na představení a základní popis aktuálně dostupných a diskutovaných možností skladování vodíku pro využití primárně v dopravních systémech. Tato oblast je považována za aktuální problém rozvoje celého konceptu, protože bez možnosti praktického skladování vodíku není možné dosáhnout přijatelných aplikací vodíkových technologií [7,9]. Kapitola je rozdělena na tři základní části. V první jsou popsány strategické cíle, které by mělo potenciální „skladiště“ na vodík splňovat. Ve druhé jsou představeny možnosti skladování s ohledem na naplnění daných cílů a třetí část krátce pojednává o důležitosti teoretického rámce, počítačového modelování a experimentálních výsledků. Tyto oblasti dohromady představují vzhled do problematiky skladování vodíku.

2.1 Strategické cíle výzkumu skladování vodíku

Pro pochopení strategických cílů je nejprve nutné si uvědomit základní fyzikální parametry vodíku. Základní odlišností vodíku jako energetického média oproti klasickým motorovým palivům je fakt, že se tento prvek za normální podmínky vyskytuje v plynném skupenství [9]. Daná vlastnost se projevuje především v možnostech nakládání a využití energie, kterou vodík nabízí [8]. Názorně je toto vidět v tabulce č. 2:

Tabulka č. 2 – Základní odlišnosti vodíku od paliv současných [8]

Palivo	Teplota [°C]	Výhřevnost MJ/kg	Hustota [kg/m ³]	Hustota energie MJ/l	Měrný objem l/kg
Vodík 1 bar	20	119	0,084	0,01	11039
Vodík 700 bar	20	119	39	4,6	25,9
Vodík kapalný	-253	119	71,08	8,46	14,1
Propan kapalný	20	46,3	498	23,08	2
Benzín kapalný	20	44,5	700	31,15	1,43

Z tabulky vyplývá, že výhodou vodíku představuje jeho výhřevnost 119 MJ/kg vztažená k tzv. **LHV** (*Lower Heating Value* – dolní mez výhřevnosti), která je přibližně trojnásobná než aktuálně používaná kapalná paliva. Vodík tak obsahuje více chemické energie než jakékoliv jiné palivo [56]. Problematická část však nastává v hustotě energie, která souvisí s potřebným objemem, který by vodík musel zaujmout, aby obsahoval dané množství energie (viz sloupce hustota energie a měrný objem tab. č. 1) [8]. Využití vodíku v jeho zkapalněné formě je energeticky přijatelnější, ale energie nutná pro zkapalnění na -253 °C potenciálně a praktické aplikace značně omezuje [3]. Idealizovaným stavem by tak bylo získat hustotu energie vodíku o hodnotě 3x menší než je hustota energie kapalného benzínu při atmosférické teplotě a tlaku.

Na tomto základě byly stanoveny **strategické cíle**, které je nutno dosáhnout, aby mohl být vodík využit jako palivo osobních vozidel s ohledem na aktuální možnosti dnes standardního automobilu a s ním spojeného očekávání běžných uživatelů (řidičů) [3]. Prvotní a kompletní cíle pro celý subsystém skladování (angl. *on-board application*) stanovilo americké ministerstvo energetiky (angl. *United States Department of Energy*, dále jen **US DOE**). Stanovené cíle se následně staly obecně uznávanými kritérii v tomto oboru [8] a většina výzkumu s nimi běžně pracuje.

Mezi nejdůležitější sledované parametry patří:

1. **Hmotnostní kapacita systému** (angl. *System Gravimetric Capacity*), která je definována jako hmotnost vodíku vzhledem k hmotnosti celého systému. Jednotka je kg H₂/kg systému. Častěji je ale možné vidět jednotku hm%, která vyjadřuje danou hodnotu v procentech.
2. **Objemová kapacita systému** (angl. *System Volumetric Capacity*), která je definována jako poměr hmotnosti vodíku ku objemu systému. Jednotka je kg H₂/l systému.
3. **Cena systémů** (angl. *Storage System Cost*), definována jako cena v amerických dolarech za kilogram použitelného vodíku. Jednotkou je tak \$/kg H₂.
4. **Životnost systému** (angl. *Operational cycle life*) udávající počet cyklů úložiště vodíku, po kterou by neměla klesnout jeho výkonost. Udává se v cyklech.
5. **Doba čerpání** (angl. *System filling time*), která udává dobu po kterou „natankujete“ 5 kg vodíku. Udává se v minutách.

Tyto parametry jsou definovány pro dojezd **480 km** (300 mil), což odpovídá přibližně **5-5,6 kg** spotřebovaného množství vodíku pro osobní automobil a 13 kg pro automobil nákladní. Hodnoty zmíněných základních cílů shrnuje tabulka č. 3:

Tabulka č. 3 – Revidované strategické cíle US DOE [57]

Cíl	2010 (nové)	2010 (původní)	2015 (nové)	2015 (původní)	Cílové
Hmotnostní kapacita systému [kg H ₂ /kg systému]	0,045 (4,5 hm%)	0,060 (6,0 hm%)	0,055 (5,5 hm%)	0,090 (9,0 hm%)	0,075 (7,5 hm%)
Hmotnost celého systému pro 5 kg H ₂ [kg]	111	84	91	56	67
Objemová kapacita systému [kg H ₂ /l systému]	0,028 (28 g/l)	0,045 (45 g/l)	0,040 (40 g/l)	0,081 (81 g/l)	0,070 (70 g/l)
Cena systému [\$/kg H ₂]	není def.	133	není def.	67	není def.
Životnost systému [počet cyklů čerpání]	1000	1000	1500	1500	1500
Doba tankování paliva [min]	4,2	3	3,3	2,5	2,5

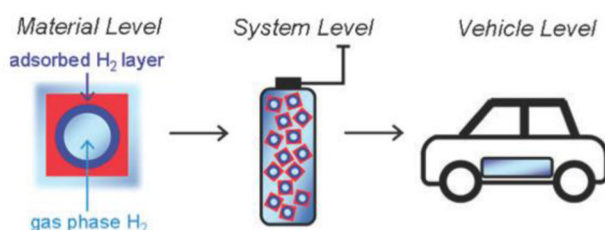
Pozn.: Přepočtový faktor na kWh je 33,3 kWh/kg H₂

Celkový seznam **20 cílů** stanovených US DOE je možné nalézt v příloze č. 1. Původní cíle byly stanoveny v roce 2004 a byla navržena jejich revize po 5 letech. Jak je z tabulky patrné, cíle se zmenšily [57]. Toto je způsobeno především postupem technologií skladování vodíku na systémové úrovni tak na straně spotřeby, kdy se podařilo zvýšit účinnost přeměny energie a snížit hmotnost vozidla resp. zlepšit i ostatní části automobilu [58]. Cíle byly také upraveny na základě prvních dat z reálného provozu získaných v rámci národního testovacího programu [34] a snaží se o zohlednění aktuálních očekávání budoucích uživatelů např. v podobě dnes již běžných hybridních automobilů s rekuperací energie [19]. Další významnou změnou je fakt, že bylo ustoupeno od toho, aby palivový systém pro vodík měl podobnou konstrukci jako palivové systémy pro běžná paliva (objemové nároky ale zůstaly zachovány). Tento poznatek tak jistě uvítala většina výrobců dopravních prostředků [57].

Je důležité si uvědomit, že doposud nejvíce sledovaná kritéria v podobě hmotnostní a objemové kapacity musí být pro materiál prakticky dvojnásobná, protože hmotnost systému představuje asi 50% ztrátu. Přímou u konkrétních materiálů tak můžeme hovořit spíše než o **systémových cílech** (angl. *system targets*) o **cílech materiálových** (angl. *material goals*) [22]. Kapacitní parametry vyjádřené tzv. volumetrickou a gravimetrickou kapacitou je možné rozdělit do 5 kategorií:

1. nepoužitelná kapacita (kapacita, která pravděpodobně bude muset být stále v „nádrži“)
2. použitelná systémová kapacita (kapacita použitelná jako zdroj energií)
3. absolutní systémová kapacita (součet použitelné a nepoužitelné kapacity)
4. přebytková materiálová kapacita (kapacita materiálu převyšující požadované parametry)
5. absolutní materiálová kapacita (maximální kapacita skladovacího média)

Kritéria systémová je ale těžké určit, protože výpočet a odhad rozměru a hmotnosti celého systému je často velmi složitý, jelikož systém musí obsahovat řadu dalších prvků v podobě ostatních zařízení (vyrovnávání tlaku, systém řízení toku a další). Daná kritéria jsou tak určována plošně s předpokládanou ztrátou 50 % ve formě dalších komponent systému [59]. Proto je nutné znát celý proces přenosu energie včetně inženýrského řešení skladovacího systému pro návrh optimálních podmínek [3]. Úrovně, které je nutné zohlednit při hodnocení potenciální materiálů, tak názorně představuje obrázek č. 2:



Obrázek č. 2 – Jednotlivé úrovně strategických cílů pro skladovací média v automobilovém průmyslu [59]

(popis obrázku: Material level – cíle pro konkrétní materiál (zde sorbent), System level – cíle pro skladovací systém, Vehicle Level – cíle pro komplexní palivový systém resp. systém automobilu, gas phase H₂ – plynný H₂, adsorbed H₂ layer – adsorbovaná vrstva H₂)

Řada odborníků se tak shoduje, že se jedná o kritéria až **drastická** pro aktuální stav poznání technologií [3,41], protože všechny cíle musí být **splněny zároveň a ke konci životnosti** daného automobilu [57].

Kritéria je dále nutné zasadit do zmiňované čtvrté dimenze, a to **časového rámce** vzniku vodíkových technologií. Cíl vodíkového hospodářství a aktuální stavu naší energetické struktury je velmi odlišný od vzniku éry fosilní [4]. Toto je možné spatřovat v již zažitých představách, co by takový automobil měl splňovat s ohledem na komfort, bezpečnost a tržní hodnotu. Mírným paradoxem je situace, kdy se vyvíjí nové vodíkové technologie, zároveň se však vyvíjí i technologie pro spalovací motory na fosilní paliva za účelem snížení spotřeby. Očekávání uživatelů se tak neustále zvyšují [57]. Dalším faktorem, spíše ekonomickým z pohledu výrobců automobilů, je tzv. **informační společnost** v podobě internetové doby, která aktuálně vzniká a v případě špatných výsledků může různé iniciativy během pár minut celosvětově velmi ovlivnit (především s ohledem na bezpečnost). Nejedná se tak pouze o technologii, kterou je třeba vytvořit, ale jedná se o **celospolečenský konsensus**, který je nutné získat [4].

K uvedeným primárním cílům se řadí ještě sekundární ovlivňující celý systém (v kontextu automobilu) po stránce inženýrské. Jedná se o:

1. operační teplotu prostředí v rozmezí od -40 do +85 °C
2. operační tlak prostředí v rozmezí 5 až 12 bar pro palivové články a 35 až 100 bar pro spalovací motory

3. 90 % účinnost pro systémy s možností regenerace paliva v automobilu a 60% pro systémy s nutnou regenerací mimo automobil [57].

Ideální vodíkový automobil v roce 2020 by tak měl být schopen ujet více než 450 km, měl by obsahovat hybridní pohon pro zvýšení efektivity procesu, jeho životnost by měla být vyšší než 150 tis. km (vyjma palivového článku) a provozní podmínky by měly být v rozmezí od -15 do 150 °C [9]. Palivová nádrž tak musí být kompaktní, lehká, bezpečná a ze socio-ekonomického pohledu cenově dostupná [21].

2.2 Možnosti skladování vodíku

Následující kapitola představí čtyři základní možnosti skladování vodíku pro využití v dopravě, kterými jsou fyzikální skladování, skladování ve formě kovových hydridů, skladování ve formě chemických hydridů a skladování pomocí sorpce na povrch.

Výše uvedené možnosti skladování vodíku se dle zaužívané praxe rozdělují do dvou hlavních kategorií:

1. konvenční (fyzikální uskladnění)
2. alternativní (ostatní uskladnění) [8]

Konvenční se vyznačují především stálostí na trhu, nicméně již nyní narážejí na své technologické možnosti [57]. Alternativní řešení oproti tomu nabývají na důležitosti, protože jejich výzkum je možné využít i v jiných oblastech [9]. Ideální alternativní materiál by měl být stabilní natolik, aby mohl vodík za běžných teplot a tlaků uchovat (25 °C, 101,325 kPa), ale zase ne tak stabilní, aby jej za rozumných teplot nebylo možno desorbovat [22]. Aby toto mohl naplnit je nutné vyřešit především tyto oblasti:

1. navázání potřebného množství vodíku
2. uvolnění navázaného množství vodíku
3. uvolnění je potřeba provést dodáním energie, která je prakticky dosažitelná pro mobilní aplikace a nebude představovat nepřiměřené sekundární nároky na celý systém
4. uvolnění musí být inženýrsky propojitelné na další části automobilu (vhodný tlak, požadovaná čistota generovaného H₂, rychlost přísunu paliva do palivového článku nebo spalovacího motoru)
5. materiál musí být schopný regenerace
6. regenerace musí být pro určitý počet cyklů stabilní.

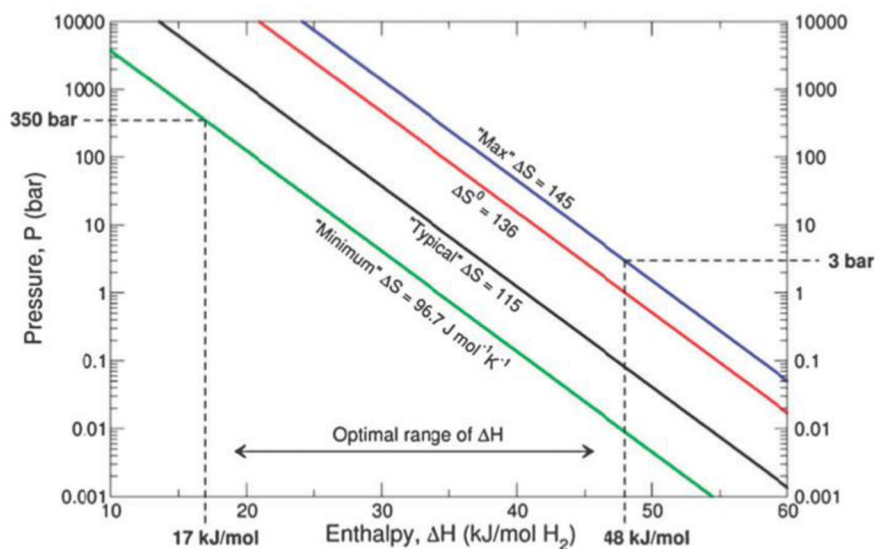
Z daného vyplývá, že celý proces využití materiálů jako skladiště vodíku je ovlivněn kapacitními možnostmi (objem, váha) daného materiálů vodík vázat ve spojitosti s termodynamikou a kinetikou celého procesu (reakce) [59, 60]. Na první pohled pozorovatelný rozdíl mezi jednotlivými typy skladování je v teplotě pro jejich uskladnění, o které bude konkrétně pojednáno v příslušné sekci [56], a v jednotlivých mechanismech uchování vodíku v materiálů (fyzikální sorpce, chemická vazba, apod.), které se vyznačují různou energetickou hladinou. Z termodynamického hlediska je nutné zmínit vhodnou stabilitu systému, která se dle obrázku č. 3¹ nachází mezi hodnotami **10-50 kJ/mol**. Pro praktickou aplikaci sloučenin je však nutné brát spíše rozmezí **10-30 kJ/mol** [59].

Vývoj skladovacích možností od roku **2003** zažil rozmanitý rozvoj [23], ve kterém je možné vypočítat několik trendů. Počátek vývoje patřil především kovových hydridům a fyzikálnímu uskladnění [6]. Asi od roku 2006 jsou tyto technologie postupně vytlačovány z primární pozornosti a na významu nabírají technologie na bázi adsorpce, které představují především vysoce porézní materiály. Kolem roku 2007 sorpční materiály vystřídají chemické hydridy, které jsou výhodné pro jejich kompatibilitu s aktuální energetickou infrastrukturou díky jejich využití v kapalném skupenství za normální podmínek [3]. Poslední roky je však vidět trend postupného opouštění od materiálového

¹ Viz str. č. 20.

výzkumu nových materiálů a vznik nových inženýrských [29] a chemických metod spojujících různé možnosti dohromady [61]. Vše doplněno o prvotní ekonomické analýzy slibných materiálů [30].

Podkapitola se tak pokusí pojmut především trendy a přístupy v daných způsobech skladování, protože detailní popis všech materiálů by výrazně přesáhl rozsah této práce a tato pojednání by ani po odborné stránce nebylo příliš vhodné, protože autor dosud nedisponuje takovými znalostmi, aby si detailní popis mohl dovolit.



Obrázek č. 3: Rovnovážný stav tlaku p jako funkce reakční desorpční entalpie (ΔH) pro různé pro různé druhy desorpční entropie (ΔS) [59]

(Popis obrázku: Pressure, P (bar) – Tlak, P (bar), Enthalpy, ΔH (kJ/mol H_2) – reakční desorpční entalpie, ΔH (kJ/mol H_2), Optimal range of ΔH – optimální rozmezí reakční desorpční entalpie)

2.2.1 Fyzikální skladování vodíku

Fyzikální neboli konvenční uskladnění je prověřená možnost uchování vodíku, která je dostatečně ošetřena i po legislativní stránce [9]. Již v roce 2003 bylo ale jasné, že se bude jednat především o prozatímní řešení, jelikož tyto technologie nemohou splnit cílové hodnoty (angl. *Ultimate Targets, dále jen UT*) pro budoucí aplikace v automobilovém průmyslu [3]. Tyto technologie slouží především pro prvotní aplikace resp. k demonstračním možnostem vodíkového pohonu. Jejich role je tak v celém procesu nezastupitelná. Fyzikální skladování vodíku můžeme rozdělit na 3 základní oblasti:

1. Skladování v kompresních tancích
2. Skladování v kryogenních nádobách
3. Skladování v kryokompresních nádobách [58]

Technologie komprese a zkapalnění jsou již technologie prověřené, ale představují určité bezpečnostní a logistické překážky především v momentě, kdy s takovými přístroji přijde do styku širší veřejnost [21]. Objevují se např. názory, že tlaková láhev na vodík by mohla sloužit jako potencionální terč pro teroristy [5]. Bezpečnostní otázku je ale opět nutné brát v kontextu aplikací tohoto typu uskladnění, které představují prvotní demonstrační a komerční aplikace, kdy výskyt vozů s tímto pohonem bude v porovnání s dnes běžně dostupnými automobily minimální. Poslední typ v podobě kryokompresních tanků je poměrně nový a je možné ho považovat v této oblasti za revoluční především z důvodu jeho možností propojení s jinými metodami [58].

2.2.1.1 Skladování vodíku v kompresních tancích

Skladování v kompresních tancích je založeno na stlačení plynu kompresorem do tlakové láhve, který musí vykonat adiabatickou práci, kterou je možné popsat adiabatickou kompresní rovnicí:

$$W = \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right] P_0 V_0 \left[\left(\frac{P}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right], \quad 2.1$$

kde $V_0 = 11,11 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ vyjadřuje původní speciální objem a $\gamma = 1,41$ adiabatický koeficient. Množství uchovaného plynu následně popisuje rovnice Reslich-Kwongova:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)}, \quad 2.2$$

kde $a = 0,42748R^2T_c^{2,5} / p_c$ a $b / 0,08664RT_c / p_c$ jsou empirické konstanty, R je molární plynová konstanta, $p_c = 1,316 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ je kritický tlak H_2 , $T_c = 32,23 \text{ K}$ je kritická teplota H_2 , p je tlak, V je molární objem a T je absolutní teplota. Rovnice vyjadřuje neideální chování plynu (vodíku) při kompresi, kdy stále větším zvětšováním tlaku již nedochází ke zvýšení hustoty energie, která je uchována [3]. Důležitá je i teplota při plnění tanku, která by neměla přesáhnout $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [3, 62].

Kompresní tanky je možné rozdělit do 4 základních typů dle použitého materiálu:

1. Typ I – celokovová konstrukce představující nejlevnější ale i nejtěžší variantu
2. Typ II – polokompozitní nádoba s kovovou vložkou, jedná se o 30-40 % lehčí variantu než typ I
3. Typ III – celokompozitní materiál na bázi uhlíkových vláken s kovovou vložkou
4. Typ IV – celokompozitní materiál na bázi uhlíkových vláken s polymerní vložkou představující přibližně 3,5x dražší variantu než typ I, ale životnost je dvojnásobná [63, 64]

Kompresní tanky jsou dnes běžně konstruovány na tlak 350 bar a tlak 700 bar již také není výjimkou. Čím vyšší tlak je použit na stlačení plynu, tím vyšší jsou nároky na materiál resp. bezpečnost a tím je nádoba těžší a dražší [9]. Tyto nádoby jsou složeny ze tří základních částí. Jedná se o kompresní nádobu, vložku [19] (nedifuzní bariéra, která zabraňuje úniku vodíku z důvodu jeho významné schopnosti k difúzi skrze většinu materiálů [65]) a ochranné pouzdro [19] (v dnešní době nejnověji z hliníku, to je ale poměrně stále drahé [66]). Při uvažování nad efektivitou daného uskladnění je nutné brát v úvahu, že kompresí dojde ke ztrátě 10-15 % celkové energie uložené ve vodíku v závislosti na kompresním poměru [56]. Materiálový výzkum nových tanků však efektivitu procesu opět výrazně zvyšuje [66]. Zajímavých způsobů zvýšení efektivity uskladnění je i spojení více tanků pro jednu aplikaci, kdy se výrazně sníží hmotnost systému z důvodu efektivnějšího využití systémových součástí uskladnění pro více zdrojů. Toto představuje zlepšení přibližně 15 % [67].

Výzkum v této oblasti se zaměřuje především na zlevnění a zlehčení nádob a vývoj ventilů. Aktuální vývoj směřuje pravděpodobně k limitnímu tlaku pro běžné aplikace, a to k tlaku 1000 bar (kdy se již energetická hustota dále nezvyšuje) [3]. Příkladem aplikace tanku typu IV pro tlak 700 bar je např. nový vůz automobilky **Toyota**, který byl měl být na trhu od roku 2015 [68].

S ohledem na strategické cíle, hmotnostní a objemové UT kapacity pro oblast kompresních tanků nemohou být splněny ani při zanedbání hmotnosti nádoby [19,56,69], nicméně typ tanku IV může naplnit alespoň cíl hmotnostní kapacity pro rok 2015. Mezi další nároky na kompresní tanky patří i to, aby byly schopné vydržet 5500 cyklů plnění [66]. V časovém horizontu sehraje použití kompresních tanků výraznou roli především v přechodném období. Jejich využití ale pravděpodobně bude pokračovat i dále pro účely uchování alternativních materiálů, které budou potřebovat vyšší tlaky pro svoji desorpci (např. kovové intersticiální hydridy) [64].

2.2.1.2 Skladování vodíku v kryogenních tancích

Zkapalnění je provedeno nejčastěji na základě **Joules-Thompsonova jevu**, v průmyslovém měřítku se jedná o proces od společnosti **Linde Gas**, kdy je vodík nejprve stlačen a pak zkapalněn a tento postup se několikrát opakuje [3]. Využití kapalného vodíku pro automobilovou dopravu je více než nepravděpodobné z důvodu vysoké ceny, kdy zkapalněním dojde ke ztrátě 25-30 % celkové energie zdroje [56] a nutnosti postupného upouštění paliva v průběhu času z důvodu nedostatečného chlazení od okolí (proto tyto tanky obsahují tzv. **boil-off management** – management varu) [70]. S ohledem na zkapalnění je důležité zmínit ještě nutnou konverzi jaderných spinů při tomto procesu z ortho-vodíku (paralelní uspořádání jaderných spinů) na para-vodík (antiparalelní uspořádání). Zanedbáním tohoto kroku dochází k výrazným ztrátám během procesu zkapalnění [17]. Běžné nádrže na kapalný vodík mají přetlak maximálně 5 bar. Jejich výhodou oproti tlakovým tankům je, že díky nižším tlakům není nutné nádobu mít ve tvaru bomby, jak je tomu u tanků kompresních, ale je umožněna větší volnost v designu [3]. Kryogenní nádrž se skládá ze tří hlavních částí, kterými jsou vnější ochranná vrstva, vnitřní nádrž a vakuová izolace mezi nimi [64]. Kapalným vodíkem se spíše než skladovací alternativa pro běžný provoz jeví jako potenciální primární možnost pro řešení otázky **dopravy** většího množství vodíku v prvních stádiích vývoje vodíkové infrastruktury. V daném případě je zajímavou aplikací především propojení s kompresními nádobami pro nákladní automobily přepravující vodík na delší vzdálenosti, kde je tato forma uskladnění v celkových nákladech nejlevnější. Tyto systémy jsou napojeny na sebe tak, že vodík který je nutný upouštět z důvodu jeho vypařování (resp. nárůstu tlaku v nádobě), je napojen na kompresní nádobu, do které je jímán. Nedochází tak k větším ztrátám a převoz je celkově efektivní [3]. Pravděpodobně nejznámější aplikací kapalného vodíku v automobilové dopravě tak zatím zůstává **BMW 7 hydrogen** [71]. Největším odběratelem kapalného vodíku je stále raketový průmysl, který spotřebovává 1 % z celkové roční výroby vodíku. Výzkumná agenda pro Českou republiku oblast kapalného vodíku nepovažuje za prioritní [9].

Skladování ve formě zkapalněného vodíku ale stejně jako skladování v kompresních nádobách na UT hmotností kapacity nemůže dosáhnout. Toho by u kapalného vodíku mohlo být dosaženo jen při zanedbání hmotnosti systému (objemová kritéria vyhovují) [19].

2.2.1.3 Skladování vodíku v kryokompresních tancích

Poslední a asi nejvíce diskutovanou alternativou fyzikálního uskladnění kromě skleněných mikroperel nebo kapilár (blíže viz [8,72]) je skladování v kryokompresních tancích, které propojují dva předešlé způsoby. Ve výsledku tyto nádoby umožňují skladování při vyšších teplotách s energetickou hustotou kapalného vodíku, což je doplněno o fakt, že z těchto nádob se zkapalněný vodík vypařuje výrazně pomaleji [3]. Další výhodou je ještě možnost zlevnění systému použitím pouze potřebné tloušťky nádoby oproti běžným kompresním tankům z důvodu použití nižších tlaků. V aktuální době existuje již **3. generace** těchto tanků, která splňuje hmotnostní i objemová kapacitní kritéria stanovená US DOE pro rok 2015, kde především objemová kapacita o hodnotě 0,071 kg H₂/l systému dokonce splňuje UT pro toto kritérium, které je ještě možné zvýšit využitím hliníkové pouzdra [66]. Tyto tanky tedy splňují všechna kritéria US DOE pro rok 2015 kromě kritéria cenového a efektivního. Jako další jejich přednost je zvýrazňována možnost volby zákazníka, kdy je možné natankovat levnější stlačený vodík na kratší vzdálenosti a dražší kapalným na vzdálenosti delší [19].

Kryokompresní tanky tak představují zajímavou variantu moderního fyzikálního skladování vodíku a jejich propojení s adsorbenty na bázi MOF (Metal-Organic Framework) je jejich možné využití ještě mnohem širší [67].

2.2.2 Skladování ve formě kovových hydridů

Skladování ve formě kovových hydridů je první z alternativních možností skladování a představuje oproti uskladnění za vyšších tlaků výhodu především z hlediska bezpečnosti [60] a množství uchovaného vodíku [9]. Hydridy lze rozdělit dle vazeb, kterými jsou poutány, na iontové, kovalentní a kovové (intersticiální). Iontové hydridy nejsou díky výrazné reaktivitě při kontaktu s vodou za tvorby

velmi stabilních produktů [65] považovány za možné řešení pro automobilový průmysl. Základní výzkum se zaměřuje především na další oblasti. Využití iontových hydridů pro jiné mobilní aplikace v podobě lepších „jednorázových“ baterií tak možná přinese ještě zajímavá využití pro tyto materiály [9,17].

Kovové hydridy zkoumané pro automobilový průmysl lze rozdělit podle jejich charakteru do těchto kategorií:

1. Konvenční hydridy
 - a. strukturní (neintersticiální)
 - b. intersticiální
2. komplexní hydridy
 - a. alanáty
 - b. kovové borohydridy [8]

Obě tyto skupiny představují zajímavé možnosti pro aplikaci v oblasti vodíkových technologií a obě skupiny mají svoje výhody i nevýhody, které budou popsány dále. Je ale pravděpodobné, že především konvenční hydridy dlouhodobé uplatnění v automobilovém průmyslu nenaleznou. Důvodem je jejich hmotnost (intersticiální hydridy), která i přes výrazně vyšší kapacity potencionálního uchování vodíku, než je tomu u vodíku zkapalněného nebo stlačeného, nevyhovuje požadovaným cílům v kontextu celého systému. Další problémovou oblastí je jejich přílišná termodynamická stabilita (strukturní hydridy) [3]. Toto tvrzení podporuje i vyloučení konvenčních hydridů z dalších vývojových fází amerického výzkumného programu pro automobilové aplikace [30]. Aplikace těchto látek v oblasti prvotních aplikací se ale jeví jako zatím nejrealnější řešení, což dokazuje např. závod palivově úsporných vozů s názvem *EcoSheell maraton*, kde právě kovové hydridy byly použity jako skladiště vodíku v roce 2006 [8, 73]. Niže je popsán aktuální vývoj těchto materiálů.

2.2.2.1 Konvenční hydridy

Vodík se slučuje s mnoha prvky za vzniku hydridů. Hydridy jsou tvořeny především prvky hlavních skupin [17]. Schématický přehled tvorby všech hydridů je možné nalézt v příloze č. 2. Tyto sloučeniny nacházejí celou řadu aplikací, známý je např. hydrid uranu UH_3 využívaný jako výchozí sloučenina v jaderné energetice [17].

Konvenční hydridy je vhodné z pohledu jejich využitelnosti v automobilovém průmyslu rozdělit na hydridy strukturní (neintersticiální, případně vysokoteplotní) a hydridy intersticiální (nizkoteplotní) [3], které se odlišují především podstatou tvorby hydridů, která následně ovlivňuje i jejich chování jako úložiště vodíku. U hydridů strukturních se jedná o vytvoření nového strukturního celku (sloučeniny) [59], u hydridů intersticiálních se jedná především o absorbování vodíku do jednotlivých kovových struktur, kde vodíkové ionty vyplní místo mezi atomy kovů a elektrony se zapojí do tvorby kovové vazby [65,70]. Zvětšení objemu krystalické mřížky [70] a postupný vznik tzv. tuhých roztoků [65] kovu následně vede ke zmenšení přitažlivého efektu pro větší hmotu kovu a dochází k jejímu rozpadu. Proto se tyto hydridy vyskytují ve formě jemného prášku [70].

Obecně základní problémovou oblastí strukturních hydridů tvoří termodynamická stránka procesu absorpce a desorpce vodíku [59]. Tvorbu hydridu lze popsat schématickou rovnicí:

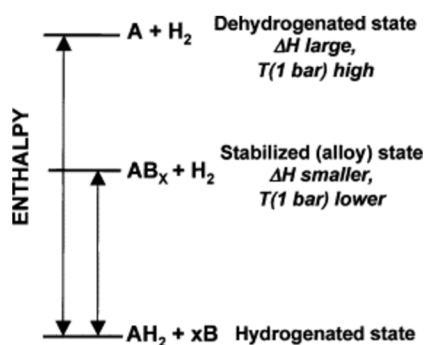


kde Q je uvolněné teplo [3]. Strukturní hydridy jsou tvořeny především kovalentně vázanými sloučeninami a nejznámějšími zástupci této skupiny jsou MgH_2 a AlH_3 .

Desorpce vodíku z hydridu hořečnatého popisuje následující rovnice:



Vznik hydridu je značně exotermní reakcí, což vede ke vzniku velice stabilních produktů za běžné teploty a tlaku [70]. Především tato skutečnost vedla k prvotnímu nadšení z těchto materiálů, protože jiné materiály často potřebují speciální podmínky pro svoji aplikaci, což značně ztěžuje jejich využití (např. adsorbenty) [59]. Tato výhoda je ale zároveň i jejich určitou nevýhodou, protože následná desorpce vodíku z materiálu je prakticky jeden z hlavních důvodů, proč tento materiál není hojně využíván [22]. Stabilita vazby leží v rozmezí **62-75 kJ/mol**, což se nachází mimo praktické rozmezí 10-30 (50) kJ/mol vhodné pro sloučeniny za účelem jejich efektivní regenerace na palubě automobilu (viz kapitola č. 2.2). Aplikace hydridu je tak i přes jeho výrazné kapacitní vlastnosti (7,5 %), snadnou reverzibilitu a rychlou kinetiku příliš energeticky náročná [59]. Výzkum MgH₂ nebyl ale kompletně opuštěn a nyní je zkoumán především jako pomocná sloučenina pro ovlivnění chování dalších látek schopných uchovávat vodík. Jedná se o proces tzv. **destabilizace hydridů**, který využívá tvorby směsí různých hydridů (např. LiBH₄/MgH₂) za účelem zlepšení termodynamických vlastností desorpčního procesu druhé látky [22]. Princip destabilizace hydridů je názorně vidět na obrázku č. 4. Uvolnění vodíku je podpořeno destabilizací celého systému (dvou sloučenin) za vzniku stabilnější slitiny, která vyžaduje méně energie pro desorpce vodíku. Tato technika je používána v oblasti komplexních hydridů a je tak možno dosáhnout zajímavých vylepšení termodynamických vlastností daných systému. Její nevýhodou je však snižování celkové gravimetrické kapacity komplexních hydridů z důvodu zvyšování hmotnosti celého systému. Složitým krokem je i návrh vhodných sloučenin pro vytvoření takového procesu [56].



Obrázek č. 4 – Destabilizace hydridů [56]

(Popis obrázku: Ethalpy – entalpie, Hydrogenated state – hydrid obsahující vodík, Dehydrogenated state ΔH large, T(1 bar) high) – hydrid zbavený vodíku ΔH vysoká, T(A bar) vysoká, Stabillized (alloy) state ΔH smaller, T (1 bar) lower – stabilizovaný stav (slitina) ΔH nižší, T (1 bar) nižší

Druhým významným strukturním hydridem je alan (AlH₃). Uvolnění vodíku je vyjádřeno rovnicí:

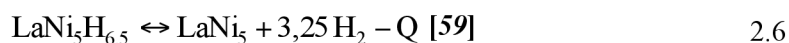


Alan leží na opačné straně stupnice termodynamické stability s hodnotou **4,6-7,8 kJ/mol**. Jeho desorpce je tak mnohem jednodušší, ale naopak jeho vznik resp. regenerace na palubě je za běžných tlaků nereálná [59]. Pro představu by takový tlak musel mít hodnotu 7 kbar (700 MPa). Je to dáno pravděpodobně tím, že třetí vodík je v krystalu méně pevně vázán a je tedy nutné dodat větší energii pro jeho „uchycení“ [17]. Dle teoretických výpočtů a studií by ale měly existovat materiály na bázi hliníku se stabilitou v rozmezí 25-30 kJ/mol, zatím však nebyly prokázány [3]. Jelikož materiál představuje opět zajímavou gravimetrickou kapacitu o hodně 10,0 % a volumetrickou

o hodnotě 149 g/l, která výrazně převyšují stanovené cíle, je nadále tento materiál vyvíjen a je snaha o nalezení především účinného způsobu jeho regenerace mimo automobil. Jedním z procesů je například reakce LiAlH_4 s AlCl_3 v organickém rozpouštědle, bohužel tato reakce ale tvoří špatně odbouratelný vedlejší produkt (LiCl), který není možné lehce recyklovat. Další možnosti jsou například regenerace organometalickou cestou nebo regenerace elektrochemická, které jsou aktuálně dále zkoumány, blíže viz [22].

Strukturální hydridy tak představují vysokou hmotností kapacitu (7,5 % pro MgH_2 [8] a 10 % pro AlH_3), ale jejich termodynamické vlastnosti jsou poměrně nevhodné pro použití v automobilovém průmyslu [59]. Vyšší teploty totiž spolu přináší i nutné instalování dalších zařízení pro chlazení a případné zahřátí, které snižují energetickou účinnost přeměny a dále zatěžují celý systém [64]. Výhodné by bylo pro desorpci použít teplo, které bylo dříve generováno při absorpci. Tento postup ale také není možný z důvodu nízkého součinitele tepelné vodivosti pro práškový hydrid (0,1-1,2 W/m.K) [3].

Druhou podskupinou konvenčních hydridů představují hydridy intersticiální tvořené převážně přechodnými a vnitřně přechodnými prvky. Termodynamické vlastnosti intersticiálních hydridů jsou oproti strukturálním hydridům výrazně lepší (z toho i jejich druhý název – nízkoteplotní hydridy) [8]. Nejznámějším zástupcem této skupiny je pravděpodobně $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$ často označována jako „Lanthan-nikl-pět“ [70]. Desorpce tohoto hydridu vyjadřuje následující rovnice:



Historicky první nalezené hydridy tohoto typu byly materiály na bázi slitin Mg_2Cu a Mg_2NiCu . Intersticiální sloučeniny představují zajímavou alternativu, jelikož vodík zde není tak pevně vázán [70]. Tvorbu hydridu resp. absorpci vodíku do struktur slitiny si je možné představit ve dvou krocích. Nejprve je molekula vodíku naadsorbována na povrch sloučeniny, kde dochází k disociaci na atomy. Tyto atomy jsou následně absorbovány do krystalické mřížky [64]. Z kinetického hlediska se jedná o reakci pevná-plynná fáze. Je zde tedy bariéra ve smyslu povrchu materiálu. Přestup přes tuto bariéru představuje řídicí krok reakce a ovlivňuje, jak se bude hydrid formovat. Je proto vhodné co nejvíce snížit velikost částic daného materiálu, na což se používá technika zvaná **ball-milling** (mletí pomocí kulového mlýna), která dokáže materiál připravit na drobné částičky s lepší kinetikou a termodynamickými vlastnostmi [56]. I přesto se všechny části materiálu nepodílí na příjmu vodíku souměrně a kinetiku celého procesu je nutné místo klasické rovnice kinetiky popsat rovnicí Avrami-Erofeevovou:

$$a = 1 - \exp(-Bt^m) \quad 2.7$$

kde m a B jsou materiálové konstanty a t je čas. [3] Intersticiální hydridy tedy představují termodynamicky přívětivější alternativu uchování vodíku. Pro automobilový průmysl je ale jejich využití nepravděpodobné z důvodu nadměrné hmotnosti [59,70]. Gravimetrická kapacita těchto systémů často nepřevyšuje 2 % [8]. Je snaha hledat nové a lehčí slitiny, které by umožnily praktickou aplikaci, ale zatím nebyly žádné objeveny [3]. Nižší termodynamická náročnost pro desorpci ale předurčuje dané materiály pro stacionární aplikace, kde hmotnost není příliš sledovanou veličinou. Jejich výzkum tak není zastaven. Pro automobilovou dopravu představují nízkoteplotní hydridy ještě výzvu ve formě zvětšování objemu daných sloučenin při absorpci vodíku, který někdy dosahuje až 30 % [64]. Další zajímavou aplikací znalostí ze studia těchto látek je využití daných sloučenin jako účinných katalyzátorů pro jiné možnosti skladování vodíku, opět je však nutné brát do úvahy vysokou hmotnost takových katalyzátorů [19].

2.2.2.1 Komplexní hydridy

Komplexní hydridy tvoří druhou velmi zajímavou skupinu kovových sloučenin. Způsob skladování vodíku v těchto materiálech je ale poměrně odlišný od hydridů konvenčních [22] a tyto materiály byly považovány dlouhou dobu za nereversibilní. Zlom přišel v roce 1997 s objevením katalytických účinků titanu na reversibilitu NaAlH_4 [71]. Gravimetrická kapacita je přibližně o řád vyšší (např. 18 % pro LiBH_4) [64] a vodík je vázán kovalentně v tzv. podjednotkách jako $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{BH}_4]^-$ nebo $[\text{NH}_2]^-$ resp. $[\text{NH}]^{2-}$ [22]. Na základě těchto podjednotek komplexní hydridy rozlišujeme na alanáty, borohydridy a kovové amidy/imidy. Kladnou částí molekuly je alkalický kov nebo kov alkalických zemin, často se jedná o lithium nebo sodík [59]. Výhodou oproti dříve uvedeným konvenčním hydridům je především jejich vyšší hmotnostní kapacita. Volumetrické kapacity jsou srovnatelné [3]. Termodynamické vlastnosti procesu desorpce vodíku z komplexních hydridů jsou často také mnohem příznivější. Problémovou oblast ale představuje proces regenerace [56] a jejich kinetika, která je příliš pomalá pro automobilové aplikace. Jednotlivé reakce desorpce navíc probíhají ve více stupních s často neznámými meziprodukty [19], případně regenerační reakce probíhají odlišnou cestou než reakce desorpční. Pomalé kinetické vlastnosti desorpce vodíku je možné vysvětlit rozkladem podjednotky komplexního hydridu, aby mohl být vodík uvolněn. Tím se vytvoří vícefázová směs s novým meziproduktem v pevném stavu, u kterého musí nejprve dojít k nukleaci. Tento krok je považován za reakci řídicí krok, který ovlivňuje kinetiku celého procesu. Možným zlepšením je například technika tzv. **seedování**, kterou je možné jakoby „naočkovat“ meziproduktem reakční směs, a tím reakci urychlit [59]. Technika však naráží na neznalost jednotlivých meziproduktů. Toto následně ovlivňuje i možnosti návrhu efektivních katalyzátorů, oblast termodynamické stability a možnosti regenerace daných sloučenin. Špatné podmínky regenerace předurčují i otázku životnosti těchto sloučenin jako skladiště vodíku, kterou je nutné vyřešit [22, 59].

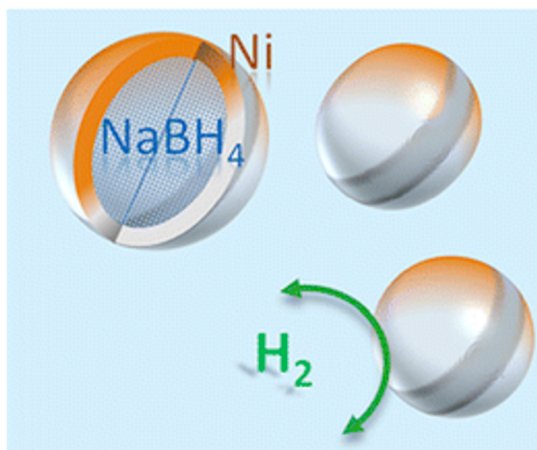
Meziprodukty je možné rozdělit do dvou hlavních skupin. Stabilní pevné látky, které potencionálně tvoří „mrtvou“ kapacitu v daném skladovacím systému a postupně snižují efektivitu regenerace. Nebo o látky v plynném skupenství, které netvoří „mrtvé“ místo v systému, ale unikají ze systému, což může způsobit i poškození palivových článků, pokud se jedná např. o amoniak. Druhá ze zmíněných možností se vyskytuje převážně u borohydridů, kde může docházet k úniku boranů (nejčastěji diboranu), případně u amidů, kdy se jedná o zmíněný amoniak. Alanáty produkují vodík čistý [3]. Tyto sloučeniny ale nepředstavují tak zajímavé aplikace jako borohydridy a amidy [56].

Mezi oblastmi nutného výzkumu problémových vlastností komplexních hydridů patří:

1. zlepšení kinetických vlastností uvolňování vodíku z daných sloučenin
2. zvýšení znalosti meziproduktů jednotlivých reakcí, které ovlivňují proces desorpce i následné regenerace [56]
3. příprava nové formy katalyzátorů a aditiv a objasnění jejich úlohy v daných reakcích
4. zlepšení termodynamických vlastností tvorby hydridů pro možnost jejich regenerace přímo v palivovém systému (tzn. celosystémovou práci s teplem) [75]

Z pohledu výzkumu je možné vyzorovat několik metod za účelem dosažení výše uvedeného. Jedná se o již zmiňovaný proces **destabilizace**, který ovlivňuje především termodynamické vlastnosti materiálů [60]. Destabilizace u komplexních hydridů je opět zatížena problémem rozkladu daných sloučenin, protože následná zpětná regenerace musí být reversibilní. Je tedy nutné pochopit přesné struktury a interakce mezi povrchem jednotlivých struktur a vodíkem. Zde je vhodné poznamenat roli nukleární magnetické rezonance jako významného pomocníka pro výzkum těchto dějů. Druhou možností je **uvěznění sloučeniny v nanoobalu** (angl. *nanocconfinement*), kdy se jedná o zajímavou techniku využívající propojení vysokoporezních uhlíkatých materiálů s dalšími látkami, což vede k lepším kinetickým a termodynamickým vlastnostem [22]. Výrazným posunem v této oblasti je objevení tzv. **Core-Shell strategy**, kdy dochází k uzavření látky do pouzdra z kovu. Tato technika umožňuje zlepšit vlastnosti borohydridů a především zvýšit schopnost reversibility, která je

považována za klíčovou (materiál NaBH₄ byl z důvodu využití této techniky poprvé pozorován jako reverzibilní za poměrně nenáročných podmínek). Blíže viz [76].

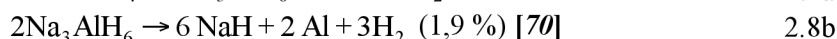


Obrázek č. 5 – Core-Shell Strategie pro NaBH₄ v Ni obalu (NaBH₄@Ni) [76]

Třetí technikou je výzkum **nových katalyzátorů**, který doposud z výše uvedených důvodů ale nebyl příliš úspěšný. Prakticky jediným úspěchem v této oblasti je objevení katalytických efektů Ti pro sloučeninu NaAlH₄ [74]. Přesto doposud (po více než 16 letech) není exaktně známá role daného katalyzátoru pro tento systém [70], předpokládá se ale jeho pomocná role při formování Al-H vazeb. Pro borohydridy ještě takový katalyzátor nebyl nalezen vůbec (při pomnutí zmíněné Core-shell strategie) [3]. Tento dosavadní neúspěch vedl k zastavení výzkumu na těchto sloučeninách, následně se ale opět dostaly do popředí zájmu [19]. Významným pokrokem v objasnění průběhů desorpce borohydridů bylo objevení pravděpodobného rychlost určujícího kroku, kterým je vznik [B₁₂H₁₂]²⁻ [22]. Tento objev by mohl vést k objevení reverzibilní cesty pro slibný materiál Mg(BH₄)₂ (14,9 %) [56]. Techniky, kterou by bylo možno urychlit difuzi podobně jako u intersticiálních hydridů (**mletí v kulovém mlýně**), u komplexních sloučenin využít nelze, protože reakce komplexních hydridů probíhají vícestupňovými reakcemi. Účel dané metody by v průběhu postupných reakcí opět vymizel [3].

Komplexní hydridy přinášejí zajímavé možnosti a především zajímavé vlastnosti, vývoj se dále zaměřuje především na borohydridy, jejichž výzkum se protíná s výzkumem ostatních nekovových sloučenin s tímto prvkem v oblasti skladování vodíku [60].

Na závěr je vhodné uvést několik příkladů nejslibnějších materiálů této podskupiny. Jedná se např. o již zmiňovaný NaAlH₄, jakožto do nedávna jediný reversibilní komplexní hydrid. Uvolnění vodíku vyjadřuje následující rovnice:



Na výše uvedených rovnicích jsou zmiňované vícestupňové reakce. Celková hmotnostní kapacita tetrahlinitanu sodného (5,6 %) ale stále leží mimo požadované cíle. Jeho analogy s lithiem (7,9 %) nebo hořčíkem (6,9 %) nejsou pro nutnost použití vysokých tlaků praktické [70]. Zajímavou modifikací jak vylepšit termodynamiku a kinetiku tohoto materiálu je jeho uzavření (technika č. 2 diskutovaná výše) do tzv. **nanoreaktoru** v podobě MOF struktury (s Mg). Blíže viz [77].

Použití LiAlH₄ je i přes jeho nepraktickou regeneraci stále zkoumáno jako vhodný model, nejedná se ovšem o dlouhodobé řešení. Desorpce probíhá v rozmezí 150-280 °C. Zajímavostí tohoto materiálu je, že přidáním 4 mol% aditiva TiF₃ se zlepší termodynamické vlastnosti tak, že už při 150 °C materiál uvolní 5 % z celkových 7,9 % vodíku. Snaha o regeneraci jinak než přes vysoké tlaky byla zkoumána

pomocí rozpouštění materiálů v THF (tetrahydrofuran), který se naváže na LiAlH_4 a výrazně se tak zmenší energetická náročnost celého procesu. Problematickou částí metody je ale následné oddělení aduktu THF od LiAlH_4 tak, aby se hlinitan nerozložil, což je možné náhradou THF za méně polární rozpouštědlo. To však nevede k dobrým výtěžkům regenerace [60].

Druhou významnou podskupinou jsou borohydridy, které představují velmi atraktivní parametry. Problematické oblasti jsou podobné jako u alanátů. Borohydridy s alkalickým kovem jsou příliš stabilní, kovy alkalických zemin jsou kineticky pomalé a ireversibilní [19]. Dalším problémem je uvolňování diboranu případně vyšších boranů při desorpci vodíku. Z daného důvodu byl třeba vyloučen výzkum $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ z primární oblasti zájmu [22]. Techniky popsané výše ale pravděpodobně směřují k tomu, aby tento problém byl potlačen [76, 78]. Mezi další studované materiály patří např. $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ [30] nebo NaBH_4 a LiBH_4 [64].

Velkou výzvou pro komplexní hydridy je především pochopení jejich složitých procesů při rozkladu pro možnosti navržení optimálního postupu pro jejich regeneraci [3], která bude pravděpodobně nutná mimo automobil [78], a to z důvodu vysoké hodnoty tepla uvolňovaného při tomto procesu [56].

2.2.3 Skladování ve formě chemických hydridů

Skladování ve formě chemických hydridů vyjadřuje označení pro „skladiště“ vodíku pro ostatní hydridy, které nemají v sobě kov (až na výjimky). Jedná se především o různé sloučeniny s obsahem boru a dusíku [59]. Nejznámější jsou NH_3BH_3 , $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\text{H}_2\text{NNH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a HCOOH [21]. V této skupině vodíkových skladišť můžeme nalézt výraznou podobu s hydridy komplexními. Vodík je v tomto typu látek uložen pomocí chemických vazeb. Jeho uvolnění je nejčastěji způsobeno chemickou reakcí (hydrolýza), existují ale i reakce, kdy dochází k uvolnění pomocí tepelné desorpce. Na tyto látky se dlouho nezaměřovala pozornost vzhledem k jejich složité regeneraci, která ve většině případů musí pro svoji náročnost probíhat mimo automobil, což přináší další logistické a ekonomické ztráty [81]. Výhodou, která je činí velice atraktivními proti ostatním materiálům je, že se většina z těchto látek může nacházet i v kapalném stavu za normálních podmínek. Tyto materiály tak umožňují vyřešit základní problém s budoucí vodíkovou infrastrukturou tzn. **dopravu vodíku**, protože by mohly být přepravovány s drobnými úpravami dnes již vybudovanou infrastrukturou pro rozvod aktuálních paliv [19, 21, 79]. Další výhodou těchto materiálů představuje skutečnost, že není nutné používat drahé katalyzátory pro desorpci vodíku ze sloučeniny [81]. Kapacitní možnosti chemických hydridů jsou také na vysoké úrovni, a to i při běžných teplotách (70 °C) [29].

Základní nevýhodou těchto materiálů jsou jako u komplexních hydridů, jejich složité dekompoziční reakce, které většinou probíhají ve více krocích [60,56], a jejich regenerace je ještě obtížnější než u předchozí skupiny [59]. Další nevýhodou představuje uvolnění vodíku doprovázené větší mírou uvolněné energie, což je důsledkem silně exotermní reakce [81], protože dochází k rozrušování pevných chemických vazeb [21]. Z daného důvodu jsou kladeny zvýšené nároky na systémy práce s teplem a je potřeba speciální nádoba na uskladnění daných látek na palubě automobilu. Toto následně ovlivňuje efektivnost a cenu takových materiálů [81]. Zajímavostí této skupiny je korelace mezi potencionální hmotností kapacitou a teplotou, kterou je nutné dosáhnout pro desorpci veškerého vodíku ze sloučeniny. Dochází zde ke korelaci, kdy materiály z vyšší možnosti uchování vodíku potřebují pro kompletní desorpci vyšší teplotu než materiály s nižším obsahem vodíku [19].

Problémové oblasti této skupiny materiálů jsou převážně následující:

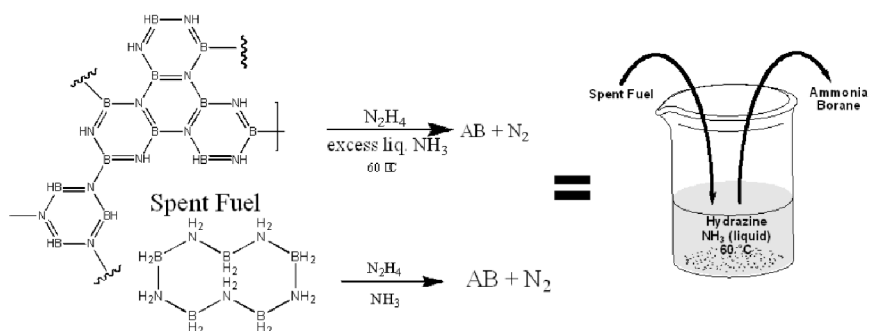
1. cena a efektivita procesu regenerace mimo automobil [21]
2. tepelná náročnost exotermních reakcí při uvolňování vodíku [3,60,66]
3. častá problematická kontrola kinetiky reakce [3], je opět nutné jako u komplexních hydridů pochopit chování aditiv a katalyzátorů [56]
4. náročný regenerační proces a s ním spojená řada nechtěných vedlejších produktů [19,21,56,60]

Z uvedeného vyplývá, že není nutné používat drahé katalyzátory, ale je nutné najít takové, které budou více selektivní [21]. Mezi nejvíce problémové vedlejší produkty hydrolytických reakcí chemických hydridů patří únik amoniaku, který většinou uniká ve větším množství než je přípustné pro palivové články, proto je nutná jeho separace z produkovaného vodíku představující často velmi obtížný proces [78]. Výzkum této oblasti se vyžaduje výzkum nových možností zachycení nečistot [75]. Metody na zlepšení vlastností chemických hydridů jsou prakticky stejné jako u komplexních hydridů. Jedná se o:

1. uzavírání chemických hydridů do porézních materiálů, nejnověji do MOF [12]
2. výzkum nových katalyzátorů a aditiv
3. chemické modifikace [21]

Pod první technikou je možné si představit stejnou výhodu, jaká byla již zmíněna u komplexních hydridů. Jedná se o uzavírání chemických hydridů, např. borazan do struktury porézních sloučenin, které slouží jako **nanoreaktory** a vylepšují kinetické, termodynamické vlastnosti a omezují vznik resp. únik případných nečistot [80]. Druhá technika je také velmi provázána na oblast komplexních hydridů a je pravděpodobné, že vývoj v jedné oblasti přinese výrazný posun i v oblasti druhé. Stejně je možné využít i techniku „očkování“ [59]. Třetí technika je poněkud jiná a doposud zmíněna nebyla, jedná se o chemickou modifikaci materiálu za účelem zlepšení jeho vlastností, kdy se hybridní materiál vyznačuje lepšími vlastnostmi než materiál původní (blíže viz níže) [21].

Nejvíce zkoumaným a pravděpodobně i nejznámějším zástupcem této skupiny je sloučenina s názvem borazan [60]. Jedná se o bezbarvý krystalický prášek za pokojové teploty, který je rozpustný ve vodě a zůstává v ní stabilní, což předurčuje jeho možnost aplikace jako kapalný zdroj vodíku [21]. Jeho hmotnostní kapacita dosahuje až 19,6 % a vodík je možné uvolnit pomocí třístupňové tepelné desorpce, kdy poslední reakce probíhá při 500 °C (není použitelná pro dehydrogenaci na palubě [60]), a je doprovázena únikem nechtěných vedlejších produktů (borazín). Druhou možností uvolnění vodíku je hydrolytická reakce za použití vhodného katalyzátoru, který se však postupně samodeaktivuje. Další nevýhodou je vysoká cena regeneračních procesů [21]. Aktuálně je zkoumána především metoda regenerace hydrazinovou cestou (viz obrázek č. 6), kde je použitý materiál regenerován hydrazinem v nadbytku amoniaku asi při 60 °C. Tato možnost se jeví jako lepší než regenerace pomocí cesty thiokatecholové používané dříve [81].



Obrázek č. 6 – Regenerace borazanu hydrazinovou cestou [56]

(Popis obrázku: Spent Fuel – použité palivo, excess liq. NH_3 – přebytek kapalného amoniaku, Ammonia Borane - borazan)

U tohoto materiálu se pozitivně projevuje zmíněná technika chemické modifikace, kdy záměna jednoho z vodíků za alkalický kov nebo kov alkalických zemin představuje lepší výsledky desorpce vodíku než samotný borazan. Jedná se např. o $LiNH_2BH_3$ s hmotnostní kapacitou 10,9 % případně $NaNH_2BH_3$ s 7,5 %, kdy většina vodíku je uvolněna kolem 90 °C bez meziproduktů. Případným dalším vylepšením je poté ještě materiál $Li(NH_3)NH_2BH_3$ s hmotností kapacitou 11,18 % bez úniku

amoniaku a uvolnění vodíku při 60 °C [60]. Doposud nevyřešenou otázkou ale je přeměňováním borazanu na pevnou látku během reakce, což opět ovlivňuje celý proces [66].

Mezi jiné významné látky z této skupiny patří amidoborany, které uvolňují vodík při teplotě pod 100 °C a musí být také regenerovány mimo vůz [19, 81]. Problematickou stránkou těchto sloučenin je únik amoniaku jako vedlejšího produktu. Představují ale zajímavou oblast výzkumu, především při propojení s komplexními hydridy [19]. Kovové amidoborany pravděpodobně budou využívány pro stacionární aplikace [81]. Podobnou skupinou jsou kovové aminy [19]. Dalším zajímavým zástupcem je *N*-etyl-carbazol, který představuje slibné vlastnosti pro použití v automobilech a jeho regenerace mimo automobil je možná pomocí dobrých a známých metod. Základní problémovou oblastí tohoto materiálu je vhodný katalyzátor [21, 69]. Mezi další patří hydrazin, případně hydrazinboran, tyto možnosti jsou ale ovlivněny opět neexistencí vhodného katalyzátoru, toxicitou hydrazinu a cenou jeho výroby. Cena hydrazinu následně ovlivňuje i cenu regenerace borazanu hydrazinovou cestou, čímž snižuje její účinnost. Objevení nové a levnější cesty výroby hydrazinu by tak mohlo znamenat výraznější posun ve vývoji těchto materiálů. Na závěr je ještě nutné zmínit velice zajímavý materiál, kterým je kyselina mravenčí představující velice atraktivní, netoxické úložiště vodíku o hmotnostní kapacitě 4,4 %. Tyto vlastnosti ji předurčují pro možnost použití v mobilních aplikacích, je nutné ale vyrobit opět cenově přijatelný katalyzátor [21]. Možný přístupem pro tento materiál je použití iridiového katalyzátoru, blíže viz [82].

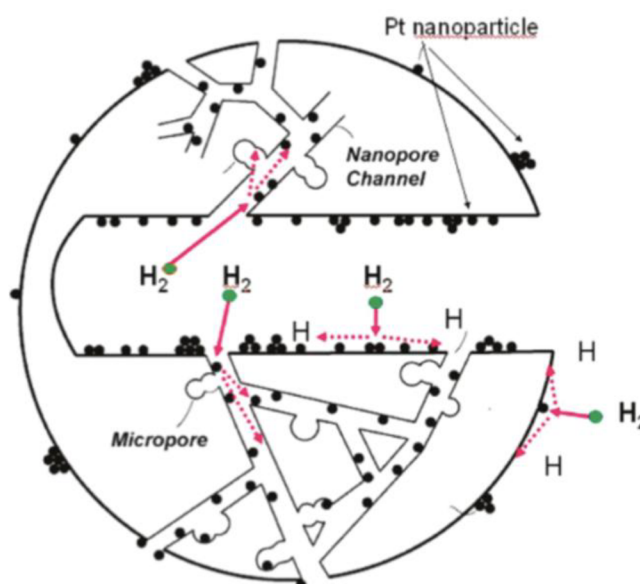
S ohledem na možné budoucí nasazení chemických hydridů jako skladiště pro vodík, bylo také nutné zjistit, zda je dostatek boru pro tyto aplikace. Analýza US DOE tuto skutečnost potvrdila [29]. Základní problémovou oblastí, která brání širšímu nasazení do praxe u těchto materiálů, je tedy energeticky resp. cenově náročná regenerace materiálů a nedostatek vhodných katalyzátorů. Je zde tak vidět podobnost s komplexními hydridy. Materiály založené na nejvíce dostupných prvcích jako C, H, O by měly být pravděpodobně z dlouhodobého hlediska strategičtější, protože se nemusí regenerovat jako bor, i když je ho dostatek [21].

2.2.4 Skladování pomocí sorpce

Třetím alternativní možností uchování vodíku je jeho uskladnění ve vysokoporézních sloučeninách [3]. Zájem o tyto sloučeniny potvrzuje i objem investovaných finančních prostředků amerického výzkumu do dané oblasti, který v roce 2012 již výrazně převyšuje objem investovaný do zkoumání kovových hydridů [30]. Tento způsob uskladnění je založen na jiných principech než předchozí. Vodík je zde skladován pomocí fyzikální adsorpce nebo slabé chemické sorpce, nejedná se proto o silné spojení na základě chemických vazeb, jak je tomu u ostatních materiálů [83]. Vysokopórní materiály jsou velmi oblíbené i v jiných oblastech, například pro purifikaci a separaci plynů od nečistot případně jako katalyzátory, nebo jejich nosiče [58].

Pro pochopení odlišnosti skladování vodíku této skupiny proti dříve diskutovaným sloučeninám je nutné si uvědomit, že vhodné rozmezí stability vazby se pohybuje mezi **10-30 kJ/mol** (viz kapitola č. 2.2). Oblast fyzikální adsorpce zprostředkovaná pomocí Van der Waalových sil pro vodík se pohybuje v rozmezí **1-10 kJ/mol** [83] (např. pro MOF-177 je to hodnota 4,4 kJ/mol [59]). Tato hodnota je výrazně nižší než entropický přírůstek vodíku při pokojové teplotě (**39 kJ/mol**) [19], je proto nutné snížit teplotu, aby mohlo být naadsorbováno dostatečné množství vodíku [56]. Při pokojové teplotě tak sorbenty umožňují dosáhnout pouze hmotnostní kapacity kolem 2 %. Druhou možností je zmiňovaná slabá chemisorpce známá v této oblasti pod názvem **spillover effect** (volně přeloženo: „rozšiřující efekt“). Zde se využívá malého množství katalyzátoru naneseného na uhlíkový podkladový materiál, který umožní disociaci atomů vodíku do póru. Názorně je toto vidět na obrázku č. 7. Molekuly vodíku jsou naadsorbovány do pórů, kde jsou pomocí katalyzátoru disociovány na atomy, a následně absorbovány v mikropórech do podkladového materiálu (nejčastěji aktivované uhlí, nanotrubičky, případně fullereny) [84]. Díky tomuto efektu je možné sorbenty využít i při teplotách blízkých se běžným teplotám a vodík je zde vázán silami v rozmezí **10-20 kJ/mol** [83]. Dané

vlastnosti stává tento jev do popředí výzkumného zájmu [75]. Výzkum je ale pouze na začátku a zatím se setkává především s nereprodukovatelností výsledků a výraznými nejasnostmi, které tento proces ovlivňují [84]. Byly ale již uvedeny výsledky množství uchovaného vodíku o hodnotě 4 hm% [83]. V obecné rovině lze říci, že spillover efekt je ovlivněn především velikostí, nanosením a typem katalyzátoru (nejčastěji Pt nebo Pd) [84]. Je tak pravděpodobné, že tento efekt bude možno z ekonomického hlediska uplatnit pouze v momentě, kdy by se našel dostatečně **levný katalyzátor**. Otázkou pro návrh takového katalyzátoru ale stále zůstává, který z kroků v tomto procesu je krokem určujícím [59].



Obrázek č. 7 – Spillover effect [84]

(Popis obrázku: Pt nanoparticle – Pt nanočástice, Nanopore Chanel – nanoporézní kanál, Micropore - mikropór)

Pro oblast vysokoporézních adsorbentů tak vyplývají dva možné přístupy zlepšení poutání vodíku. Prvním je zlepšení a porozumění dějů při procesu uchování pomocí slabě a reversibilně poutaných atomů. Zde je nutno mít na paměti, že silnější vazba by již opět činila potíže při desorpci [58]. Druhým je poté zlepšení (zesílené) poutání molekul [83]. Uchování pomocí vysokoporézních materiálů tak pomyslně stojí na druhém konci termodynamické stupnice oproti kovovým hydridům s teplotou pro skladování vodíku kolem 77 K - teplota varu kapalného dusíku.

Vysokoporézní sorbenty se odlišují od běžných sorbentů (silikagel) především svými vlastnostmi. Klasické materiály mají příliš malou fyzisorpci, heterogenní povrch adsorpčních ploch a příliš velké póry [83]. Uskladnění vodíku pomocí adsorpce tak představuje zejména uchování na aktivovaném uhlí a dalších modifikacích uhlíkových materiálech (nanotrubice,...), zeolitech, organických polymerech a tzv. MOF (Metal-Organic Framework) a jejich modifikacích [3]. Nejvíce zkoumanými jsou aktivované uhlí a MOF, které vykazují nejvyšší hodnotu **specifického povrchu** (více než 5000m²/g) [85]. Specifický povrch určuje míru potencionálního naadsorbovatelného množství a je určen pomocí měření vůči standardu, kterým je adsorbce na BET povrch kapalným dusíkem při 77 K [58]. Další výhodou těchto materiálů je, že vykazují dobrou reverzibilitu a rychlou kinetiku. Jejich nevýhodou je již zmiňovaná nutná nízká teplota a vyšší tlaky [19]. Schopnost vázat vodík souvisí s velikostí pórů a jejich vzájemnými překryvy. Velikost póru je také závislá na tlaku. Čím vyšší tlak, tím je potřeba větších pórů. Je tedy nutné najít rovnováhu mezi adsorpcí při nižších tlacích, kdy je výhodné mít póry co nejmenší, protože mechanismus adsorpce je řízen stabilitou uchycení a adsorpcí při vyšších tlacích, kdy je určujícím faktorem velikost pórů [58].

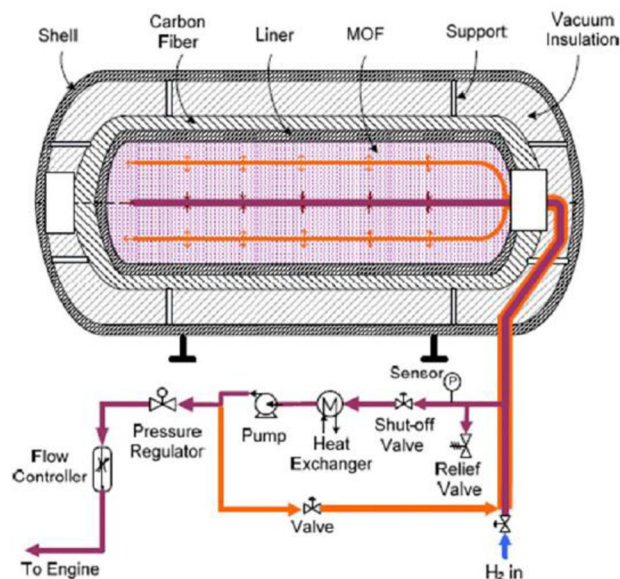
Metody na zlepšení výše popsaných vlastností těchto materiálů jsou:

1. optimalizovat a najít vhodnou rovnováhu mezi adsorpcí při nižších a vyšších tlacích s ohledem na velikost pórů
2. tvorba substituovaných materiálů, kdy je uhlík nahrazen borem, což vede ke zvýšení provozní teploty daných sloučenin – opět je ale nutné nalézt rovnováhu mezi velikostí specifického povrchu a mírou substituce, jelikož substituční prvky specifický povrch zmenšují [83]

Pravděpodobně nejzajímavějšími materiály z řady adsorbentů jsou tzv. **MOF** neboli *Metal Organic Framework* [60] (český ekvivalent se nepoužívá, pouze zkratka MOF). Jedná se o materiály zkoumané od 90. let minulého století. MOFy se skládají ze dvou částí. První je tzv. **SBU** představující základní jednotku materiálu v podobě kovového atomu nebo klastru. Druhou částí je **organický linker**, kterým jsou jednotlivé SBU propojeny pomocí kovalentních vazeb. Často zdůrazňovanou vlastností těchto materiálů je jejich **možnost přípravy prakticky na míru** [19,58,85], kdy pomocí délky linkerů můžeme měnit velikost pórů daných materiálů [58] (platí pro neohebné linkery, u ohebných není vždy přesně znám možný výsledek syntézy) [85]. Dnes je velikost póru zkoumána v rozmezí od 0,7 do 1,5 nm [83]. Jelikož tyto materiály neobsahují ve své struktuře mrtvý objem, je možné dosáhnout vysokých hodnot specifického povrchu. MOFy tak představují velice slibný materiál, u kterého je možné spatřovat nevýhodu snad pouze v jeho nižší termické stabilitě s ohledem na obsah organické složky v něm. Toto by se dalo vyřešit použitím tzv. **ZMOF** (Zeolite like MOF), které jsou stabilnější [85], jejich nevýhodou je ale zase vyšší hmotnost [3]. Zajímavostí je i tzv. **breathing effect**, kdy materiál jakoby dýchá, protože mřížka je schopná dynamické odezvy [85]. Další výhodou MOF je jejich možné propojení s dalšími skladovacími technikami pro vodík, jako jsou kryokompresní tanky (viz obrázek č. 8)². Případně mohou sloužit jako úložiště pro chemické a komplexní hydridy, které tak mohou zlepšit svoje vlastnosti, a dochází ke kumulativní sorpci vodíku (viz kapitoly č. 2.2.2.1 a 2.2.3) [60]. Mezi nejznámější zástupce této skupiny patří **MOF-5** ($Zn_4O(1,4\text{-tereftalát})$), který může tvořit prášek nebo pecky. Jeho skladovací možnosti jsou 6,6 % a 36 g H_2/l při 100-120 barech a 60-100 K [78]. Druhým známým zástupcem je **MOF-177** ($Zn_4O(1,3,5\text{-benzotribenzoát})$), který dosahuje až 11, 2 % při 77 K a tlaku 70 bar [69].

MOF-177 byl studován ve spojení v kryokompresních tanky, kde dochází k plnění sorbentu pomocí kapalného vodíku. Schématicky je daný systém vidět na obrázku č. 8. Systém musí vydržet 5500 cyklů plnění a při 80 K a 150 bar bylo dosaženo hmotnostní kapacity o hodnotě 5,2 % a objemové kapacity o hodnotě 32 g H_2/l . Zajímavé je i hmotnostní rozložení celého systému. 29 % celkové váhy tvoří sorbent-MOFu, 25 % nepropustná vložka, 11 % celokompozitní uhlíková nádoba (typ IV), 11 % hliníkové pouzdro, 1 % vakuová izolace a 23 % ostatní komponenty. Oproti tomu objemová data systému jsou následující: 68 % tvoří sorbent, 6 % vložka, 5 % nádobu, 3 % pouzdro, 11 % vakuová izolace a 7 % ostatní komponenty. Výše uvedené potvrzuje dobré hmotnostní ale horší volumetrické vlastnosti daných materiálů. [66]. Další problematickou oblastí adsorbentů je vlastnost, že mohou nasorbovat i jiné plyny, např. CO_2 , takže je nutné dbát vysokých nároků na čistotu při jejich plnění [85].

² Viz str. 33



Obrázek č. 8 – Kryokompresní nádoba pro MOF [66]

(Popis obrázku: Shell – pouzdro nádoby, Vacuum insulation – vakuová izolace, Support – podpěrka, Carbon Fiber – celokompozitní nádoba z uhlíkových vláken, Liner – nedifúzní vložka (bariéra), H₂ in – přívod vodíku při plnění, Relief Valve – upouštěcí ventil, Sensor – senzor, Shut-off Valve – pojistný ventil, Heat Exchanger – výměník tepla, Pump – pumpa, Valve – ventil, Pressure Regulator – regulátor tlaku, Flow controller – kontrola rychlosti proudění, To engine – přívod vodíku do motoru resp. palivového článku)

Sorbenty jsou obecně považovány za dlouhodobé řešení, protože představují velice slibný materiál, ale zatím nesplňují všechny stanovené cíle. Jedná se především o hmotnostní kritéria při pokojové teplotě. Kapacitní vlastností při 77 K jsou u řady materiálů již dobré, ale nutným ochlazením se výrazně snižuje efektivita procesu doprovázená vysokou cenou [19,60]. Volumetrická kapacita těchto materiálů není zcela ideální, ale nepředstavuje zásadní problémovou oblast [59]. Vývoj porézních materiálů podporuje i jejich propojování na výše uvedené další možnosti alternativního uchování vodíku [80]. Vývoj vysokoporézních sorbentů také výrazně zlevňuje díky jejich zvyšujícímu se uplatnění v různých oblastech [83]. Do budoucna je tak nutné především nalézt ideální rovnováhu mezi cenou, tlakem a teplotou pro jejich použití [86]. Aktuálně je nejvíce zkoumán detailní popis dějů, které se dějí při adsorpci vodíku, jelikož tyto informace nejsou doposud známy. Tento výzkum značně komplikují poměrně malé možnosti přesného určování kapacitních vlastností jednotlivých řešení. Předpokládá se, že hustota kapalného vodíku představuje horní limit pro hustotu vodíku adsorbovaného při 77 K a vyšších teplotách [58]. Není, ale příliš známé, jak opravdu se vodík v daných systémech chová. V březnu tohoto roku (2013) proběhl zajímavý výzkum na univerzitě v britském městě Bath, kde pomocí neutronové difrakční analýzy zkoumali chování vodíku uvnitř těchto systémů a možná bylo potvrzeno, že vodík se v daném systému nachází až o hustotě jako pevná látka (pozn. článek byl v době psaní této práce v recenzním řízení) [87].

Závěrem je nutné zmínit, že už byly syntetizovány dva materiály se specifickým povrchem více než 6000 m²/g a hmotnostní kapacitou 8 % a objemovou 28g H₂/l při 60 bar a 77 K, což znamená 13 % zlepšení od počátku vývoje v USA [19]. Materiály v této skupině splňují prakticky všechna kritéria stanovená US DOE kromě kritéria teplotního a cenového. Aktuální výzkum se na splnění cílů pro rok 2015 už jen zaměřuje na materiály s těmito vlastnostmi: specifický povrch větší než 3000 m²/g, velikost pórů v rozmezí od 0,7 do 1,5 nm, kapacitní parametry o hodnotách 50 g H₂/l a 7 hm% při teplotě 80 až 200 K a tlaku do 100 bar [83].

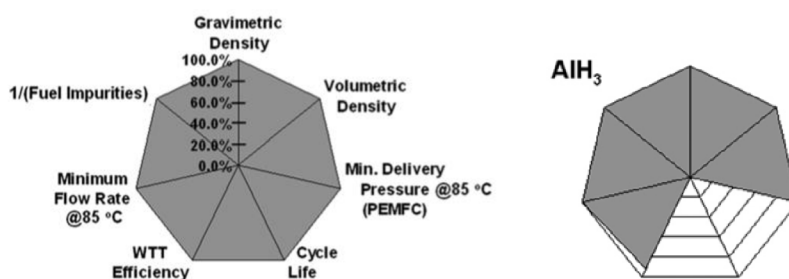
2.3 Teorie pro výzkum a modelování jednotlivých výzkumných záměrů

Modelování za využití počítačových aplikací je pro oblast vodíkových technologií důležité odvětví na čemž se shoduje celá řada odborníků [19,69,83,88]. Je nutno mít ale na paměti, že dané modely jsou založeny pouze na aktuálním stupni poznání, nemohou tedy předpovědět různé anomálie a odchylky. [22]. Z toho vyplývá, že vytvoření teorií, které by mohly modely zpřesňovat a upravovat, je nezbytné. Řada přesných kroků, které v daných reakcích probíhají není zatím často známá [70]. Důležitým prvkem modelů je i výběr vhodných zástupců pro dané oblasti, o kterých by měly být známy podrobnější informace. Americké výzkumné inženýrské centrum proto vytvořilo simulátor na chování materiálů, kde byly pro jednotlivé sekce materiálového výzkumu vybrány následující zástupci:

1. pro oblast komplexních hydridů: Alanát Sodný - NaAlH_4
2. pro oblast chemických hydridů: Borazan - NH_3BH_3
3. pro oblast sorbentů: Aktivované uhlí s označením AX-21

Tyto modely byly vytvořeny v programu Matlab v modulu **COMSOL/Simulink** [29]. Není dobré opomenout analyzovat, ale i materiály které aktuálně pro jejich nízké možnosti uchování vodíku případně jiné nevyhovující vlastnosti byly opuštěny. Tyto materiály mohou posloužit jako „opěrný“ bod právě pro upřesnění aktuálních teorií a zjištění, proč se různé materiály chovají negativně. Tuto snahu podporuje i to, že dnes již známý rozsah materiálů umožňuje objevit efektivnější možnosti skladování vodíku na základě přesnější interpolace a ne extrapolace, jak tomu bylo dříve. To potvrzuje taky, že především inženýrské a modelovací práce na systémové úrovni budou v následujících letech ty nejdůležitější [3, 22]. Základním „stavební kámen“ pro úspěch je dokonalé pochopení chování dnes již známých materiálů [29]. Bez těchto údajů a bez současného experimentálního ověření, může modelování na materiálové úrovni pouze naznačit. Reálné výsledky ale mohou být mnohdy odlišné [3, 70].

Další velice užitečnou technikou pro popis jednotlivých vlastností materiálů s ohledem na strategické cíle jsou tzv. **Spider Charts** neboli pavoučí grafy, které názorně ukazují jednotlivé hlavní parametry daných materiálů na svých osách [29]. Na obrázku č. 5 je vidět pavoučí graf pro alan (AlH_3), jehož hlavní nevýhodou je jeho špatná regenerace (viz předchozí podkapitoly). Graf tuto skutečnost vhodně naznačuje.



Obrázek č. 5 – Spider Charts – Pavučinové grafy [22]

(Popis obrázku: Gravimetric Density – hmotnostní kapacita, Volumetric Density – objemová kapacita, Min. Delivery Pressure @85 °C (PEMFC) – min. nutný přívodní tlak pro operační teplotu 85 °C (PEMFC), Cycle Life – životnost materiálu, WTT Efficiency – efektivita energetického využití, Min. Flow Rate @85 °C – minimální přívod paliva pro operační teplotu 85 °C, 1/(Fuel Impurities) – 1/(počet nečistot v palivu))

Materiálové modely a modely složitějších reakcí jsou dnes ještě stále poměrně náročné. Pro vodíkového hospodářství je ale nutné přemýšlet i na oblast modelování makrokolí, kde již dnes existuje řada metod a analýz, které práci s celým konceptem značně ulehčují. Jedná se například o analýzy distribuce tepelných toků na úrovni automobilu, modelování efektivnosti regenerace materiálů

mimo vůz nebo modely pro vodíkovou infrastrukturu. Modelování má tak v komplexu vodíkového hospodářství nezastupitelnou roli bez níž by výše zmiňované souvislosti pro dobu, kdy tento koncept vzniká nebylo možno vyřešit.

Oblasti nutného vývoje související se skladováním vodíku z pohledu materiálového výzkumu a zpřesnění teorií je možné shrnout do 3 základních potřeb:

1. nutnost vývoje lepších analytických metod pro zkoumání chování vodíku uvnitř jednotlivých materiálů [22]
2. nutnost porozumění jednotlivým krokům během komplexnějších reakcí [59]
3. nutnost získání větších znalostí o přesné stavbě daných materiálů [87]

Zmíněné 3 body by teorie a modelování měly více posunout k přesnějším výsledkům. Modelování pravděpodobně čeká ještě na svoje „zlaté“ období např. ve spojitosti s iniciativou **Open data**, která je aktuálně velmi diskutovanou oblastí ve vědecké komunitě a zaměřuje se na vytváření rozsáhlých vědeckých datových databází, které by mohly dané problematice výrazně pomoci.

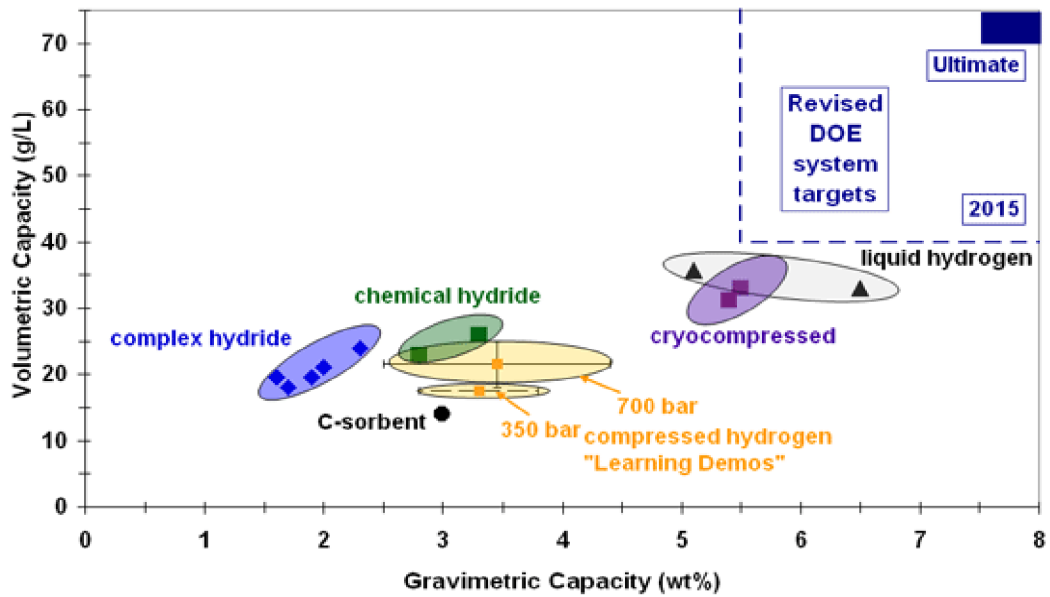
2.4 Shrnutí

Kapitola představila základní strategické cíle pro oblast vodíkových technologií a čtyři základní možnosti moderního skladování vodíku pro jeho využití v energetické struktuře. Autor záměrně nepoužívá v předchozí větě pojem v dopravě, protože ze studia problematiky autorovi vyplynulo, že vodíkové technologie skýtají mnohem širší aplikaci než pouze automobilový průmysl. Je zde vidět určitý posun od roku 2003, kdy primární záměr byl spatřován pouze v oblasti automobilové dopravy, když to v roce 2011 je snaha především tyto technologie primárně komercializovat a jak se říká „dostat mezi lidi“ a ukázat jejich celkovou aplikovatelnost [89]. Základním kritériem hodnocení materiálu je tedy rozlišení na jakou aplikaci skladovací médium budeme užívat [56]. Kritéria pro automobilový průmysl se ale nachází na pomyslném vrcholu náročnosti a budou určovat další vývoj odvětví. O některých z těchto aplikací bude pojednáno v kapitole č. 3.

S ohledem na výše popsané možnosti skladování vodíku je nutné zmínit, že žádná z doposud testovaných metod nespĺňuje všechna kritéria [56,60], a že bude potřeba ještě další výzkum na pochopení elementárních dějů, které v nových tzv. **energetických materiálech** probíhají při jejich interakci s vodíkem. Technologie skladování vodíku tak stále čeká na **přelomový objev** [19]. Šíře výzkumu byla však již definovaná a aktuálně je nutné především zhodnotit dosažené výsledky a navrhnout trendy do budoucna [22]. Tento vývoj potvrzuje i činnost US DOE od roku 2011.

Dále je nutné okomentovat strategické cíle pro automobilový průmysl s ohledem na časový rámeček. Cíl pro rok 2010 byl stanoven jako cíl určující výzkum a vznik prvotních aplikací vodíkových technologií. Cíl pro rok 2015 slouží pro rozhodnutí jednotlivých výrobců automobilů, zda se technologie vodíkových pohonů jeví jako komercializace schopná nebo ne. Tento cíl koreluje s dohodou předních světových automobilek ve Stuttgartu ze dne 9.9.2009, kde bylo dohodnuto, že od roku 2015 každý ze signatářů započne zavádět modely poháněné vodíkem. Cílové neboli „ultimate“ parametry by měly posloužit již pro vyšší zastoupení automobilů s palivovými články nebo spalovacími motory na vodík na automobilovém trhu. [57].

Obrázek č. 6 popisuje aktuální stav technologie, které byly diskutovány výše a jsou schopné reálného nasazení do provozu (graf neobsahuje materiály kapacitně zajímavé, ale prakticky zatím nevyužitelné). Je dobré si povšimnout, že se zde již nevyskytují žádné z konvenčních metalických hydridů, které byly typické pro rok 2004. Aktuálně tak praktického lídra představují kromě kapalného vodíku kryokompresní tanky.



Obrázek č. 6 Aktuální vývoj technologií (rok 2010) [90]

(popis obrázku: Gravimetric Capacity – hmotnostní kapacita, Volumetric Capacity – objemová kapacita, complex hydride – komplexní hydridy, C-sorbent – uhlíkové sorbenty, chemical hydride – chemické sloučeniny bohaté na vodík, compressed hydrogen „Learning Demos“ – kompresní tanky na základě reálných demonstračních pokusů, cryocompressed - krykompresní tanky, liquid hydrogen – kapalný vodík, Revised DOE system targets – revidované strategické systémové cíle US DOE z roku 2009, Ultimate – Cílové hodnoty)

3 TRENDY V APLIKACI VODÍKU JAKO PALIVA BUDOUCNOSTI

V poslední kapitole by se autor chtěl věnovat diskuzi předešlých výsledků ve smyslu aktuálních reálných aplikací vodíkových technologií, společně s nastíněním možného budoucího vývoje. Kapitola by tak měla přinést pohled na možné demonstrační ukázky vodíkových technologií na jejich cestě ke komercializaci a upozornit na určitou změnu v chování firem v poslední letech. Aktuálně se vodíkové technologie nacházejí v nové fázi, kdy už se nejedná pouze o výzkum, ale již o první ekonomické analýzy [67], které zatím předpokládají, že aby byl vodík konkurenceschopný s benzinem, musel by stát 1 litr benzínu přibližně 60 Kč [7].

3.1 Vodík a města

Města a život v nich se velmi rychle mění a rozvíjí. Do roku 2050 se předpokládá, že ve městech bude žít většina obyvatel planety a že se města stanou určitou organickou strukturou, která pro své obyvatele bude mnohem více přívětivá, než je tomu dnes [91]. S tím souvisí i otázka znečištění ovzduší, která hraje pro města jako Londýn [92] nebo Tokio dnes závažný problém [93]. Z různých studií je pravděpodobné, že nebude možné ve městech v blízké budoucnosti dodržet ekologické limity [8]. Doprava jako prakticky největší znečišťovatel městského ovzduší je tak prvním místem, kam se obrací i většina politických iniciativ v rámci zlepšení životní úrovně [94]. Tyto demonstrační pokusy jsou pro rozvoj celého konceptu velmi důležité, protože přitahují nutnou politickou a všeobecnou pozornost, která následně poskytuje finanční prostředky na další výzkum. Významná je i snaha o zlepšení povědomí o vodíkových technologiích a přesvědčení veřejnosti, že vodík není o nic nebezpečnější než běžná paliva [9].

Vodíkové technologie tak mají v daných aplikacích „zelenou“ a jsou prosazovány napříč různými městy. Z demonstračních pokusů jsou pro Evropana pravděpodobně nejznámější projekty **HyFleet:Cute** [46] případně **HyTec** [94]. Oba projekty jsou financovány za podpory EU pomocí FCH-JU. První z uvedených je asi známější. Jedná se o projekt, kdy byly do 10 největších měst (Barcelona, Amsterdam, Londýn,...) v Evropě instalovány vodíkové autobusy pro hromadnou dopravu. Průkopníkem v těchto aplikacích je Londýn, který na vodíkových autobusech staví svojí zelenou politiku vůči dopravě a v budoucnu plánuje další rozvoj. Zajímavostí je událost ze dne 12.6.2011, kdy byly tyto autobusy dočasně staženy z provozu důvodu potencionálního vzniku požáru. Tato informace byla následně potvrzena ale se zdůrazněním, že se nejednalo o závadu na vodíkovém pohonu, ale na elektrických obvodech v autobusu [95]. Vodíkový autobus je možné nalézt i v České republice ve městě Neratovice, kde funguje také první vodíková čerpací stanice [8]. Pod druhým projektem s názvem **HyTec** se opět skrývá další část z Londýnské ekologické strategie [92], a to vybudování flotily taxíků, které mají přiblížit vodíkové technologie širší veřejnosti. Jejich první nasazení bylo v roce 2012 při příležitosti konání letních olympijských her. Podobným směrem se vydává i druhý člen projektu Kodaň, která by se do roku 2025 chtěla stát tzv. **Carbon neutral city** - městem bez emisí CO₂ z dopravy [94]. Urbánní prostředí se tak stává výbornou možností testování nových technologií.

Vodík však není jedinou alternativou pro městskou dopravu. Města jsou i domácím prostředím pro poněkud již zavedenější technologie, a to technologie **elektromobilů**. Tyto dvě rozdílné platformy se dnes již spíše začínají vzájemně doplňovat než si přímo konkurovat, jak tomu bylo dříve [3]. Je totiž nutné si uvědomit, že vodíkový automobil je prakticky elektromobil pouze s jiným zdrojem a řada komponentů daných systému je velmi podobná [7]. Byly tak již vytvořeny různé strategie, které do budoucna počítají s využitím elektromobilů jako automobilů pro města, což je předurčeno především kratší dojezdovou vzdáleností (150-250 km) oproti vodíkovým protějškům (400-500 km) [23]. Vodíkové automobily by tak měly sloužit především pro meziměsto a delší vzdálenosti [3]. V současné době prakticky vznikají dvě různé infrastruktury pro automobilovou dopravu a až čas ukáže, zda budou i nadále vedle sebe existovat, nebo se jedna stane dominantním, zatím však tuto otázku nikdo nedokázal uspokojivě zodpovědět [23]. Daný vývoj je i v souladu s přesvědčením

většiny společností působících v energetické oblasti, že vhodný mix technologií je pro budoucnost energetických systémů klíčový [2,21,96]. Z konkurentů vodíku, jako jsou elektřina, případně metanol a zemní plyn, se tak spíše stávají spoluhráči. **Z dlouhodobého výhledu** ale začíná být za odpovídající řešení považován právě vodík především díky svým širším aplikačním možnostem [3].

Nasazení vodíku do reálného provozu v automobilové dopravě je již realitou zejména v městské hromadné dopravě a rozšíření na dopravu automobilovou je možné očekávat již ve velmi blízké budoucnosti (2015) [68]. Jako další podporu ekologické dopravy je možné vidět oznámení EU na konci března 2013, kdy na základě analýzy bylo zjištěno, že nové standardy a zákony pro ekologické a efektivní využití paliva by do roku 2030 mělo vytvořit na 450 000 nových pracovních míst. V této analýze tak můžeme spatřovat odhodlání pro řešení ekologické dopravy v rámci EU [97].

3.2 Podpora vodíkových technologií ze strany soukromých subjektů

Vodíkové technologie postupně v druhém desetiletí 21. století začínají pomalu ale jistě pronikat i do běžné propagační praxe soukromých subjektů, které vodík postupně zařazují do svého portfolia. Samozřejmě prvotní zájem je ze strany automobilových výrobců, pro které alternativní pohony představují základní zdroj rozvoje budoucího podnikání. Významnou podporou konceptu z tohoto sektoru je **podepsání společného dopisu zveřejněného 8.9.2009** o podpoře vodíkových technologií a jejich postupné implementaci do běžného provozu od roku 2015 adresovanému různým národním výzkumným institucím. Jedná se o tyto společnosti: Daimler, Ford, General Motors, Honda, Hyundai, Kia, Renault, Nissan a Toyota [24, 98]. Automobilový průmysl již nyní představil několik vozů, kde nejnámějším je asi Honda Clarity FCX [99]. Výrobci se na trh ještě zatím chystají, ale většina z nich již disponuje určitým modelem (prototypem) vodíkového automobilu, protože se jedná o určitou prestižní záležitost směrem k budoucí ekologické dopravě [5]. Zajímavá jsou i novodobá partnerství jednotlivých společností, které musí spolupracovat, protože základní výzkum je velmi nákladný [3]. Existují však výrobci, kteří jsou opatrnější, mezi tyto patří např. Ford, který počítá se zavedením vodíkových automobilů až v dlouhodobějším horizontu [23]. V České republice resp. v českých automobilech Škoda se pravděpodobně ale vodíkových technologií ještě delší dobu nedočkáme, jelikož vlastník automobilky Škoda Volkswagen nasazení vodíkových technologií v blízké době neplánuje a technologii poměrně ostře kritizuje. Tento postup je možné vyzorovat i s ohledem na jeho strategii stát se největším výrobcem automobilů na světě do roku 2020. Vývoj vodíkových technologií by tak automobilce určitě tyto plány z důvodu své finanční náročnosti poněkud ztížil [100]. Z celkového pohledu změna v energetickém systému přináší i možnost vstupu nových „hráčů“ na trh [3]. Budoucími předními představiteli v tomto sektoru se tak možná stanou nové, dosud neznámé společnosti.

Přechod na vodíkové systémy již není jen výsadou pouze automobilového průmyslu, je vidět, že i řada dalších společností vodík bere „vážně“. Jedná se například o Siemens, která ho jako inženýrská společnost zařazuje do svých budoucích energetických strategií s názvem **Power Matrix** [96]. Klasické těžbařské společnosti jako Shell, British Petrol nebo Exxon Mobile do budoucna také počítají s využitím vodíku a považují ho za jednu z hlavních alternativ budoucích energetických systémů. Je tak možno vyzorovat podporu vodíkových technologií i od silných společností, které by daný rozvoj mohly výrazně ovlivnit. [2,101,102]. V oblasti spotřebního zboží začíná být také velmi populární především ekologický přístup jednotlivých společností, který je spojen i s aktuálními socio-ekonomickými výhodami v podobě snížení daní apod. [103]. Příkladem toho je např. společnost **Apple** zabývající se vývojem počítačové a mobilní elektroniky, která s ohledem na svoji ekologickou agendu vlastní 5 MW vodíkový palivový článek a do budoucna plánuje jeho rozšíření na 10 MW. Tento článek slouží jako zdroj pro datové centrum a společně se solárními panely prakticky tvoří pro datové centrum v Severní Karolině, u kterého je instalován, nezávislou jednotku, která tak naopak klasickou rozvodnou síť již využívá spíše jako záložní zdroj [104]. Podobnou strategii plánuje i společnost eBay, která je jedním z předních světových hráčů v nákupech přes internet [103].

3.3 Využití vodíku pro stabilizaci energetické sítě

Vodíkové technologie jsou zajímavé především svoji širokou aplikovatelností. Jako jednu z nejlákavějších aplikací mimo automobilový průmysl představuje vyřešení dlouhodobého problému elektrických sítí v podobě nemožnosti **skladovat generovanou energii**. Jedná se o situaci, kdy naše energetické systémy postupně začínají z části přecházet na obnovitelné zdroje, které by v budoucnu měly být upřednostněny před klasickými zdroji neobnovitelnými [2]. Nevýhodou alternativních zdrojů je ale jejich aktuální nevyváženost produkce, kdy např. větrné elektrárny produkují nárazově více energie, než je aktuální poptávka, a energie tak musí být spotřebována např. známým „svícením pouličního osvětlení přes den“ [105]. Vodík by zde mohl pomoci jako skladiště elektrické energie ve smyslu převedení elektrické energie pomocí elektrolýzy vody do vodíku v případě nárazově větší produkce, a naopak v období výpadku by mohla být přes palivový článek energie opět uvolněna do sítě [24,64]. V případě domácích solárních panelů by pak vodík mohl sloužit jako přenašeč energie pro mobilní aplikace [64]. Další využitím je nahrazení typických diesellových generátorů, kde vodík představuje zajímavou alternativu pro použití v objektech a zařízeních, která nemohou zůstat bez elektriny (např. výše uváděná datová centra) [103].

Stacionární aplikace budou zastávat v energetické infrastruktuře vodíku velmi důležitou roli hned vedle aplikací mobilních. Z daného důvodu není vhodné opustit např. vývoj kovových hydridů, které pravděpodobně pro automobilový průmysl využití nenaleznou z důvodu své váhy, ale pro stacionární aplikace se z hlediska objemových i cenových hledisek jeví jako vhodný materiál. Zajímavostí je např. možnost kombinace jednotlivých hydridů pro jejich simultánní využití, kdy je absorpční teplo jednoho hydridů využito pro desorpci vodíku z hydridů druhého a naopak, což představuje výrazné úspory energií [3, 56]. Tento vývoj potvrzuje i aktuální tvorba **strategických cílů pro stacionární aplikace** opět od **US DOE**, které by měly být hotovy během roku 2013, případně na počátku roku 2014 [19].

Vodík je tak často nazýván jako potencionální **buffer** neboli **tlumič elektrické sítě** a vodíkové technologie patří mezi aplikace využitelné pro lokální rekuperaci energie v rámci budoucích inteligentních rozvodných sítí známých pod názvem **SmartGrid** [9,15,80,86]. Tyto sítě do budoucna představují výraznou úsporu a efektivnost využití energie. Zajímavostí je např. tzv. **inteligentní elektroměr**, který by odesílal údaje o aktuální spotřebě a energetická síť by tak mohla být plně optimalizována. Samozřejmě vše za využití moderní výpočetní techniky [106]. Celkovým zpracováním tzv. **inteligentních měst** se zabývá řada společností. Nejznámějším konceptem je pravděpodobně **IBM Smart Cities** od společnosti **IBM**, která je jedním z předních výrobců na poli počítačových technologií [107]. Je zde vidět silnou spojitost propojení energetického sektoru se sektorem informačním, což je dlouhodobým trendem vývoje posledních let.

Stabilizace energetické sítě je tedy již čtvrtým důležitým důvodem, proč předpoklady o budoucí vodíkové infrastruktuře resp. ekonomice jsou založeny na reálných základech. Ze společenského hlediska následně vodíková infrastruktura směřuje k tzv. **City 2.0**, které představuje novou podobu efektivních, ekologických a šetrných měst [108]. Zajímavým propojením na automobilový průmysl s ohledem na záložní zdroje energie se pak jeví možnost představená výzkumníky z Japonska ve smyslu napájení např. domácnost po dobu výpadku rozvodné sítě z automobilu na vodík [109].

Na závěr je k tomuto tématu pak nutné zmínit poznámku šéfa vodíkové divize americké automobilky General Motors **Charlieho Freese**:

“It is not really a question of whether we can afford the hydrogen infrastructure. The question is whether we can afford not to have hydrogen infrastructure if we want to use renewables.”

Volně přeloženo:

„Důležitou otázkou již není, zda si můžeme dovolit vodíkovou infrastrukturu. Ale zda si můžeme dovolit vodíkovou infrastrukturu nemít, pokud chceme v budoucnu využívat obnovitelné zdroje“ [23].

ZÁVĚR

Práce pojednala o jednom z aktuálních témat energetického systému budoucnosti na bázi vodíku. První kapitola byla věnována úvodu do problematiky vodíkového hospodářství a představení konceptu jako celku společně s exkurzem do významných světových center vodíkového výzkumu. Druhá kapitola představila základní skladovací možnosti vodíku, vytyčila cíle, které je nutné naplnit, aby mohl být vodík přijat jako palivo pro praktické využití a přinesla vstup do dané problematiky. Blíže pojednala o čtyřech nejvýznamnějších oblastech, kde byly naznačeny především aktuální trendy ve vývoji a výzkumu těchto technologií. Kapitola třetí následně zasadila využití a skladování vodíku do aplikačního rámce současné doby a přinesla širší pohled na celou tematiku, který byl obohacen pohledem autora na současný stav.

Autor na základě studie problematiky dospěl k závěru, že aktuální vývoj na poli skladování vodíku pro jeho využití v automobilovém průmyslu zaznamenal výrazný posun od roku 2003, kdy započaly intenzivnější práce na výzkumu celého konceptu. Materiál, který by však splňoval všechna z 20 kritérií stanovených americkým Ministerstvem Energetiky (US DOE), která jsou považována za uznávaný standard v oblasti, zatím neexistuje. Řadu materiálů, ale představuje možný slibný vývoj v budoucnu. V oblasti materiálu je možné vyzorovat čtyři základní oblasti, resp. trendy do kterých lze podřadit většinu zkoumaných látek a sloučenin. Jedná se o skladování fyzikální (kompresní, kryogenní a kryokompresní tanky), skladování v podobě kovových hydridů (konvenční a komplexní), oblast chemických hydridů a jako poslední o skladování v sorpčních materiálech (aktivované uhlí, MOF a další). Každá z těchto možností byla prvotně zkoumána pro využití v automobilovém průmyslu. Nicméně jejich využití po 10 letech intenzivního výzkumu už není pouze takto lineární. Např. pro oblast kovových hydridů se dnes již jeví jako reálné jejich použití ve stacionárních aplikacích. Oblast fyzikálního uskladnění, zejména kryokompresní nádoby naopak vhodně doplňuje oblasti ostatní. Je tedy možné říci, že potencionální širší výzkumu co se týče materiálů již byla definována, otázka pro další výzkum tak je, jak mezi danými kategoriemi najít vhodného kandidáta. Toto hledání představuje především náročné inženýrské práce na skladovacích systémech a postupné hodnocení a zpřesňování dosažených výsledků. Vývoj a výzkum následujících let se tak bude udávat především tímto směrem.

Autor za největší přínos své práce považuje podání základního, ale uceleného pohledu na problematiku vodíkového hospodářství s důrazem na možnosti jeho skladování a vysvětlení základních oblastí a parametrů, které celý proces ovlivňují. Na základě tohoto rozboru by autor velmi rád pokračoval ve studiu dané problematiky na dalším stupni vysokoškolské studia. Ve své diplomové práci, by se rád zaměřil především na stacionární aplikace použití vodíku jako jsou různé záložní zdroje energie apod., jelikož si myslí, že tyto technologie jsou výraznou příležitostí pro budoucí městský prostor, ve kterém se autor pohybuje skrze svoji další aktivity. Autor tak považuje uvědomění si, že vodíková ekonomika výrazně přesahuje oblast automobilové dopravy jako klíčové. Automobilová doprava ale samozřejmě je a bude pravděpodobně nejvíce viditelným článkem celého konceptu, nebude však jediným. Možnosti využití vodíku jako stabilizátoru energetické sítě tak mohou přinést ještě řadu nových možností a vylepšení pro systém jako celek.

Potencionální aplikace vodíkových technologií jsou nyní v začátcích. Dlouhodobý výhled je však velice slibný. V momentě, kdy se podaří vyrobit materiál, který by byl schopen uchovat dostatečné množství vodíku a bude dostatečně lehký, je možné uvažovat o řadě zajímavých aplikací jako např. nový typ pohonu pro raketoplány, které by tak mohly doletět dále než nyní a být operativně více schopné. Případně budoucí propojení s výzkumem materiálu Graphene, který by mohl sloužit jako lehký a odolný stavební materiál budoucích automobilů může přinést ještě nečekané aplikace. Základním úkolem nejbližšího období je tak umožnit prvotní kontakt s těmito technologiemi širší veřejnosti pro jejich postupnou akceptaci v běžném životě.

ZDROJE

- [1] National Academy of Engineering of the National Academies: 21st Century Innovations. [online]. [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://www.engineeringchallenges.org/cms/7126/8275.aspx>
- [2] Shell: Shell energy scenarios to 2050. [online]. [cit. 2013-04-12]. Dostupné z: <http://www.shell.com/global/future-energy/scenarios/2050.html>
- [3] Stolten D.: *Hydrogen and Fuel Cells*. 2010. 1st edition. Weinheim: Wiley, 2010, 908 s. ISBN 978-3-527-32711-9.
- [4] KADRNOŽKA, J.: *Energie a globální oteplování: Země v proměnách při opatřování energie*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2006, 189 s. ISBN 80-214-2919-4.
- [5] KIZLINK, J.: *Technologie chemických látek a jejich využití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. Brno: VUTIUM, 2011, 546 s. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [6] PALMOVÁ I., SCHÖNGUT J.: *Chemické listy: Perspektivy výroby a využití vodíku* [online]. roč. 2004, č. 98, s. 205-210 [cit. 2013-04-13]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2004_04_08.pdf. s. 205-210.
- [7] ROŠKANIN M. Vodík - Hudba budoucnosti: Zatím je výroba vodíku příliš srahá. *PETROL magazín* [online]. s. 72-75 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://old.petrol.cz/magazin/pm042008/alternativa4_08.pdf
- [8] JANÍK, L., DOUCEK A. a DLOUHÝ P.: *Strategická výzkumná agenda rozvoje vodíkového hospodářství v ČR*. Řež: HYTEP, 2010, [online]. 43 s. [cit. 2013-03-02] Dostupné z: http://www.hytep.cz/images/dokumenty-ke-stazeni/SVA_HYTEP.pdf
- [9] BOUZEK K., JANÍK, L., DOUCEK A. a DLOUHÝ P.: *Implementační akční plán rozvoje vodíkového hospodářství v ČR*. Řež: HYTEP, 2012, [online]. 121 s. [cit. 2013-03-05] Dostupné z: http://www.hytep.cz/images/dokumenty-ke-stazeni/Hytep_IAP_2012_02_27.pdf
- [10] UK seeks hydrogen-powered car boom. TIGHE Ch. *Financial Times: Companies: Industrials* [online]. 2013 [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://www.ft.com/intl/cms/s/0/2e5e9d44-6e03-11e2-983d-00144feab49a.html>
- [11] EU-USA Summit: Joint Statement on the Hydrogen Economy, Washington, 25/6/03: Joint Statement by European Council President Costas Simitis, European Commission President Romano Prodi and U.S. President George W. Bush on the Hydrogen Economy. *EU Greek Presidency 2003: News* [online]. 2003 [cit. 2013-02-13]. Dostupné z: <http://www.eu2003.gr/en/articles/2003/6/25/3157/>
- [12] Hydrogen Economy Fact Sheet: U.S.-EU Summit Cooperation on the Development of a Hydrogen Economy. *The White house: President George W. Bush* [online]. 2003 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://georgewbush-whitehouse.archives.gov/news/releases/2003/06/20030625-6.html>
- [13] US biofuel production should be suspended, UN says. *BBC News* [online]. 2012 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://www.bbc.co.uk/news/business-19206199>

[14] Kde se ve světě nacházejí bohatá ložiska vodíku?. HNÁT, J. *Česká technologická platforma* [online]. 2013 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/novinky/515-kde-se-ve-svete-nachazeji-bohata-loziska-vodiku>

[15] GARCHE, J., K. BONHOFF, O. EHRET a W. TILLMETZ. The German National Innovation Programme Hydrogen and Fuel Cell Technology. *Fuel Cells* [online]. 2009, vol. 9, issue 3, s. 192-196 [cit. 2013-05-01]. DOI: 10.1002/fuce.200800124.
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/fuce.200800124>

[16] Mission and Objectives. *Smartgrids: European technology platform for the electricity networks of the future* [online]. 2012 [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://www.smartgrids.eu/mission>

[17] GREENWOOD, N a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, 793 s. ISBN 80-85427-38-9.

[18] POHL, O. Vodíkové pohony: sci-fi nebo realita?. *EXPORT JOURNAL* [online]. 2012, roč. 2012, č. 01, s. 28-29 [cit. 2013-05-02].

Dostupné z: http://www.copu.cz/Padlisher/library/export_journal/12_01/pdf/export_journal_12_01.pdf

[19] *Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan*. Washington: US DOE, [online]. 2009. [cit. 2013-04-20]

Dostupné z: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>

[20] FORSBERG, C. Hydrogen, nuclear energy, and the advanced high-temperature reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. s. 1073-1081 [cit. 2013-05-02].
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031990200232X>

[21] YADAV, M., XU Q., LIANG J. et al.: Liquid-phase chemical hydrogen storage materials: Trends toward Future Development. *Energy* [online]. 2012, vol. 5, issue 12, s. 9698-9725 [cit. 2013-05-02]. DOI: 10.1039/c2ee22937d. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ee22937d>

[22] KLEBANOFF, L.E., KELLER J.O., JIAO CH. et al.: 5 Years of hydrogen storage research in the U.S. DOE Metal Hydride Center of Excellence (MHCoe). *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2013, vol. 38, issue 11, s. 4533-4576 [cit. 2013-05-12].
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913001365>

[23] TOLLEFSON, Jeff. Hydrogen vehicles: Fuel of the future?. *Nature* [online]. 2010-4-29, vol. 464, issue 7293, s. 1262-1264 [cit. 2013-05-02]. DOI: 10.1038/4641262a. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/4641262a>

[24] CHURCHARD, A. J., BANACH E., BORGSCHULTE A. et al.: A multifaceted approach to hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2011, vol. 13, issue 38, s. 16955-16972 [cit. 2013-05-02]. DOI: 10.1039/c1cp22312g.
Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cp22312g>

[25] Palivo budoucnosti: Autá by mohla pohánat nanokvapalina s vodíkovými kapsulami. *Autofórum*. 2011, roč. 20, č. 14, s. 90.

- [26] ISO/TC 197 Hydrogen technologies. *International Organization for Standardization: Standards Development: Technical committees* [online]. Kanada, 1990 [cit. 2013-05-02]. Dostupné z: http://www.iso.org/iso/home/standards_development/list_of_iso_technical_committees/iso_technical_committee.htm?commid=54560
- [27] TOLLEFSON, Jeff. US Congress revives hydrogen vehicle research. *Nature* [online]. 2009, vol. 460, issue 7254, s. 442-443 [cit. 2013-05-01]. DOI: 10.1038/460442b. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/460442b>
- [28] The 'National Hydrogen Storage Project'. *US DOE: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy: Hydrogen Storage* [online]. 2009, 03-08-2011 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/national_proj.html
- [29] *DOE Hydrogen Program: FY 2010 Annual Progress Report: IV.0 Hydrogen Storage Sub-Program Overview* [online]. 2010, 351-359. [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/iv_0_hydrogen_storage_overview.pdf
- [30] *DOE Hydrogen Program: FY 2011 Annual Progress Report: IV.0 Hydrogen Storage Sub-Program Overview* [online]. 2011, 373-378. [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/iv_0_hydrogen_storage_overview_2011.pdf
- [31] *DOE Hydrogen Program: FY 2011 Annual Progress Report: IV.E.5 Analysis of Storage Needs for Early Motive Fuel Cell Markets* [online]. 2011, 558-561. [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/iv_e_4_klebanoff_2011.pdf
- [32] *California Air Resources Board (ARB)* [online]. 2000, [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: <http://www.arb.ca.gov/homepage.htm>
- [33] Hydrogen Storage Materials Database. *US DOE: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy: Fuel Cell Technologies Program* [online]. 2012 [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: <http://www.hydrogenmaterialssearch.govtools.us/>
- [34] DOE National Hydrogen Learning Demonstration. *US DOE: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy: Fuel Cell Technologies Program: Technology Validation* [online]. 2004 [cit. 2013-04-27]. Dostupné z: <http://www.hydrogenmaterialssearch.govtools.us/>
- [35] Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials. GROSS, K.J. a Russell CARRINGTON. *US DOE: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy: Fuel Cell Technologies Program: Hydrogen Technical Publications* [online]. 2008 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/bestpractices_h2_storage_materials.pdf
- [36] *European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform: Strategic Research Agenda*. 2005. 123 s. [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www.fch-ju.eu/sites/default/files/documents/hfp-sra004_v9-2004_sra-report-final_22jul2005.pdf
- [37] Who we are?. *Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking* [online]. 2008 [cit. 2013-05-02]. Dostupné z: <http://www.fch-ju.eu/page/who-we-are>

[38] *The European Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan): Towards a low-carbon future*. Belgium: European Commission, [online]. 2010, 14 s. [cit. 2013-05-03].
Dostupné z: http://ec.europa.eu/energy/publications/doc/2010_setplan_brochure.pdf

[39] BÍLÁ KNIHA: Plán jednotného evropského dopravního prostoru – vytvoření konkurenceschopného dopravního systému účinně využívajícího zdroje. In: *KOM 2011 (144)*. Brusel: Evropská komise, [online]. 2011.
Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2011:0144:FIN:CS:PDF>

[40] *From concept to reality: smart transition to clean alternative fuels*. Brusel: FCH-JU, [online]. 2011, 6 s. [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: http://www.new-ig.eu/uploads/Modules/Publications/110414jointfchposition_whitepaperontransport.pdf

[41] SDĚLENÍ KOMISE EVROPSKÉMU PARLAMENTU, RADĚ, EVROPSKÉMU HOSPODÁŘSKÉMU A SOCIÁLNÍMU VÝBORU A VÝBORU REGIONŮ: Čisté zdroje energie pro dopravu: Evropská strategie pro alternativní paliva. In: *KOM 2013 (17) final*. Brusel: Evropská komise, [online]. 2013.
Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2013:0017:FIN:CS:PDF>

[42] Také v Německu podporují vodíkové automobily. *PETROLmagazin*. 2012, roč. 13, č. 5. s. 48

[43] *UK H2 Mobility: Report: Phase 1 Results* [online]. 2013, 44 s. [cit. 2013-04-29].
Dostupné z: https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/192440/13-799-uk-h2-mobility-phase-1-results.pdf

[44] ECOISLAND VISION. *Ecoisland* [online]. [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: http://www.eco-island.org/hub/vision/ecoisland_vision

[45] *HyFLEET:CUTE* [online]. [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/>

[46] *Informační systém výzkumu, experimentálního vývoje a inovací: výzkum, vývoj a inovace podporované z veřejných prostředků ČR* [online]. [cit. 2013-05-04].
Dostupné z: <http://www.isvav.cz/prepareProjectForm.do>

[47] Pokročilé materiály. *CEITEC: Středoevropský technologický institut* [online]. [cit. 2013-05-04].
Dostupné z: <http://www.ceitec.cz/programy/pokrocile-materialy/>

[48] Launch of “Hydrogen Town Project” under the “Hydrogen Energy Social Infrastructure Development Demonstration Project”. *Ministry of Economy, Trade nad Industry* [online]. [cit. 2013-04-18]. Dostupné z: http://www.meti.go.jp/english/press/2011/0113_02.html

[49] “Hydrogen Highway Project” to be launched under the “Hydrogen Energy Social Infrastructure Development Demonstration Project”: - World’s first expressway route service using fuel cell buses to begin full-scale operation -. *Ministry of Economy, Trade nad Industry*[online]. 2010, [cit. 2013-04-18]. Dostupné z: http://www.meti.go.jp/english/press/data/20101213_01.html

[50] Sinking Finances Throw Iceland's 'Hydrogen-Based Economy' Into the Freezer. *The New York Times: Energy & Environment* [online]. 2009 [cit. 2013-04-28].

Dostupné z: <http://www.nytimes.com/cwire/2009/07/01/01climatewire-sinking-finances-throw-icelands-hydrogen-bas-47371.html?pagewanted=all>

[51] A REPORT PREPARED BY ACIL TASMAN AND PARSONS BRINCKERHOFF FOR THE DEPARTMENT OF INDUSTRY, Tourism and Resources. *The hydrogen economy challenges and strategies for Australia including the tidal energy link* [online]. Canberra: Dept. of Industry, Tourism and Resources Commonwealth of Australia, 2003 [cit. 2013-04-28]. ISBN 06-427-2273-0.

Dostupné z: http://www.ret.gov.au/energy/Documents/national_hydro_study.pdf

[52] *The Scandinavian Hydrogen Highway Partnership* [online]. [cit. 2013-05-10].

Dostupné z: <http://www.scandinavianhydrogen.org/>

[53] *International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in Economy: An International Vision for Hydrogen and Fuel Cells* [online]. [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: <http://www.iphe.net/index.html>

[54] *LITHUANIAN HYDROGEN AND FUEL CELL TECHNOLOGY PLATFORM: The Strategic Research Agenda of the Lithuanian Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform*. Litevská republika, [online]. 2006, 83 s. [cit. 2013-05-10] Dostupné z: <http://www.protechnology.lt/docs/H-SRA.pdf>

[55] *International Association for Hydrogen Energy: Clean and Abundant Energy for sustainability* [online]. [cit. 2013-05-12]. Dostupné z: <http://iahe.org/>

[56] MCWHORTER S., O'MALLEY K., ADAMS J., et al.: Moderate Temperature Dense Phase Hydrogen Storage Materials within the US Department of Energy (DOE) H₂ Storage Program: Trends toward Future Development. *Crystals* [online]. 2012, vol. 2, issue 4, s. 413-445 [cit. 2013-05-01].

DOI: 10.3390/cryst2020413. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4352/2/2/413/>

[57] *US DOE: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership: Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles* [online]. 2009, 22 s. [cit. 2013-05-01].

Dostupné z: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf

[58] BRUCE, Duncan W, Richard I WALTON a Dermot O'HARE. *Energy materials*. Chichester, West Sussex, U.K.: Wiley, 2011, viii, 291 p. Inorganic materials series. ISBN 978-0-470-99752-9.

[59] YANG, J., SUDIKA A., WOLVERTON CH. et al.: High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chemical Society Reviews* [online]. 2010, vol. 39, issue 2, s. 656-675 [cit. 2013-04-20]. DOI: 10.1039/b802882f. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b802882f>

[60] SONG, L., WANG S., JIAO CH., et al.: Thermodynamics study of hydrogen storage materials. *The Journal of Chemical Thermodynamics* [online]. 2012, vol. 46, issue 3, s. 86-93 [cit. 2013-05-09]. DOI: 10.1016/j.jct.2011.06.022.

Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021961411002333>

- [61] DOE Hydrogen Program: FY 2010 Annual Progress Report: IV.E.6 Best Practices for Characterizing Hydrogen Storage Properties of Material [online]. 2010, 591-594. [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/iv_e_6_gross.pdf
- [62] DOE Hydrogen Program: FY 2012 Annual Progress Report: IV.E.1 System Level Analysis of Hydrogen Storage Options [online]. 2012, 164-169. [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress12/iv_e_1_ahluwalia_2012.pdf
- [63] Pressure vessel tank types. LEGAULT, M. CW - *Composite World: High-Performance Composites* [online]. 2012 [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: <http://www.compositesworld.com/articles/pressure-vessel-tank-types>
- [64] KUNOWSKY, M., MARCO-LÓZAR J.P., LINARES-SOLANO A., et al.: Material Demands for Storage Technologies in a Hydrogen Economy: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Journal of Renewable Energy* [online]. 2013, vol. 2013, issue 2, s. 1-16 [cit. 2013-05-04]. DOI: 10.1155/2013/878329. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jre/2013/878329/>
- [65] KLIKORKA, J., HÁJEK B., VOTINSKÝ J. *Obecná a anorganická chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1989, 592 s.
- [66] DOE Hydrogen Program: FY 2010 Annual Progress Report: IV.E.1 On-Board and Off-Board Analysis of Hydrogen Storage Options [online]. 2010, 556-571. [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/iv_e_1_ahluwalia.pdf
- [67] DOE Hydrogen Program: FY 2010 Annual Progress Report: IV.E.2 Analyses of Hydrogen Storage Materials and On-Board Systems [online]. 2010, 572-575. [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/iv_e_2_kromer.pdf
- [68] Technology File: Fuel Cell Vehicle. *Toyota: Innovation* [online]. 2012 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/technology_file/fuel_cell_hybrid.html#h305
- [69] AHLUWALIA, R.K., T.Q. HUA, PENG J.K., TILLMETZ W.: On-board and Off-board performance of hydrogen storage options for light-duty vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2012, vol. 37, issue 3, s. 2891-2910 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911011992>
- [70] HAVELA, L. Kovy jako "skladiště" vodíku. *Vesmír* [online]. 2013, roč. 92, s. 235-237 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanky/nakup/id/10086>
- [71] The future is closer than you think. *BMW: BMW Insights* [online]. 2011 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www.bmw.com/com/en/insights/technology/efficient_dynamics/phase_2/clean_energy/bmw_hydrogen_7.html
- [72] DOE Hydrogen Program: FY 2012 Annual Progress Report: IV.G.1 HGSM: Glasses and Nanocomposite for Hydrogen storages [online]. 2012, 208-209. [cit. 2013-04-18]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress12/iv_g_1_lipinskakalita_2012.pdf

- [73] Mg-based Reactive Hydride Composites for Hydrogen Storage?. In: DORNHEIM, M., G. BARKHORDARIAN a U. BÖSENBERG. *International Workshop on Functional Materials for Mobile Hydrogen Storage* [online]. 2006 [cit. 2013-05-12]. Dostupné z: http://www.hzg.de/imperia/md/content/gkss/institut_fuer_werkstoffforschung/wtn/h2-speicher/funchy/funchy-2006/6_gkss_funchy-2006.pdf
- [74] BOGDANOVIĆ, B., SCHWICKARDI, M.: Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1997, 253-254, s. 1-9 [cit. 2013-05-01]. DOI: 10.1016/S0925-8388(96)03049-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838896030496>
- [75] DOE Hydrogen Program: FY 2012 Annual Progress Report: IV.0 Hydrogen Storage Sub-Program Overview [online]. 2012, 351-359. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/iv_0_hydrogen_storage_overview.pdf
- [76] CHRISTIAN M. L., AGUEY-ZINSOU, K.: Core-Shell Strategy Leading to High Reversible Hydrogen Storage Capacity for NaBH₄. *ACS Nano* [online]. 2012-09-25, vol. 6, issue 9, s. 7739-7751 [cit. 2013-05-03]. DOI: 10.1021/nn3030018. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn3030018>
- [77] STAVILA V., BHAKTA R. K., ALAM M. T., et al.: Reversible Hydrogen Storage by NaAlH₄ Confined within a Titanium-Functionalized MOF-74(Mg) Nanoreactor. *ACS Nano* [online]. 2012, vol. 6, issue 11, s. 9807-9817 [cit. 2013-05-06]. DOI: 10.1021/nn304514c. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn304514c>
- [78] DOE Hydrogen Program: FY 2011 Annual Progress Report: IV.E.2 System Level Analysis of Hydrogen Storage Options [online]. 2011, 544-549. [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/iv_e_2_ahluwalia_2011.pdf
- [79] LUO W., CAMPBELL P. G., ZAKHAROV L. W., et al.: A Single-Component Liquid-Phase Hydrogen Storage Material. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2011, vol. 133, issue 48, s. 19326-19329 [cit. 2013-05-01]. DOI: 10.1021/ja208834v. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja208834v>
- [80] DOE Hydrogen Program: FY 2012 Annual Progress Report: IV.H.1 From Fundamental Understanding to Predicting New Nanomaterials for High-Capacity Hydrogen/Methane Storage and Carbon Capture [online]. 2012, 474-478. [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress12/iv_h_1_yildirim_2012.pdf
- [81] DOE Hydrogen Program: FY 2010 Annual Progress Report: IV.B.1a 2010 Overview and Wrapup: DOE Chemical Hydrogen Storage Center of Excellence (CHSCoE) [online]. 2010, s. 437-442. [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/iv_b_1a_ott.pdf
- [82] HULL, J. F., HIMEDA Y., WANG W., et al.: Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures. *Nature Chemistry* [online]. 2012-3-18, vol. 4, issue 5, s. 383-388 [cit. 2013-04-13]. DOI: 10.1038/nchem.1295. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nchem.1295>

[83] DOE Hydrogen Program: FY 2010 Annual Progress Report: IV.C.1a Overview of the DOE Hydrogen Sorption Center of Excellence [online]. 2010, 460-467. [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/iv_c_1a_simpson.pdf

[84] OTT, K., SIMPSON L., KLEBANOF L.: *Executive Summaries for the Hydrogen Storage Materials Centers of Excellence Chemical Hydrogen Storage CoE, Hydrogen Sorption CoE, and Metal Hydride CoE: The Strategic Research Agenda of the Lithuanian Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform.* [online]. 2012, 67 s. [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/executive_summaries_h2_storage_coes.pdf

[85] BRYCHTOVÁ, M. a P. DOLEŽEL. Struktura, vlastnosti a potenciil MOF. *CHEMAGAZÍN* [online]. 2010, XX, č. 4, s.14-17. [cit. 2013-03-20]. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX_4_cl4.pdf

[86] BIMBO N., TING V.P., SHARPE J. E., et al.: Analysis of optimal conditions for adsorptive hydrogen storage in microporous solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2012, vol. 38, issue 11, [cit. 2013-05-14]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775712007595>

[87] BACKSTAGE SCIENCE. *Hydrogen Storage - Backstage Science.* [online]. 2013. [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: <http://www.youtube.com/watch?v=qzqAkHPnpJM>

[88] DOE Hydrogen Program: FY 2011 Annual Progress Report: IV.C.9 Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks [online]. 2011, s. 474-478. [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/iv_c_9_yaghi_2011.pdf

[89] DOE Hydrogen Program: FY 2011 Annual Progress Report: IV.E.4 Anaylsis of H₂ Storage Needs for Early Market Non-Motive Fuel Cell Applications [online]. 2011, s. 554-557. [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/iv_e_4_klebanoff_2011.pdf

[90] Status of Hydrogen Storage Technologies. *US DOE: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy: Fuel Cell Technologies Program* [online]. 2010 [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/tech_status.html

[91] Bruce's Sterling's vision of the future city. *BBC: FUTURE* [online]. 2013 [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: <http://www.bbc.com/future/story/20130507-bruce-sterling-2050-city-vision>

[92] *Clean Air in London* [online]. 2008 [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: <http://cleanairinlondon.org/>

[93] FT Urban Ingenuity, part 1. *FT: Special Reports: Urban Ingenuity* [online]. 2012 [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: <http://www.ft.com/intl/cms/352bd2d0-d48f-11e1-bb88-00144feabdc0.pdf>

[94] HYTEC. *London Hydrogen SmartFuel(R) Taxi Project.* [online]. 2013. [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: http://www.youtube.com/watch?v=eoNcg_B7fhY

[95] London's Hydrogen buses to resume service after fire. *BBC News: UK: England* [online]. 2011 [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: <http://www.bbc.co.uk/news/uk-england-london-14246969>

[96] The Power Matrix: The perfect overview – one answer is not enough. *Siemens: Siemens Energy Stories* [online]. 2012 [cit. 2013-04-28].

Dostupné z: <http://www.energy.siemens.com/hq/en/energy-topics/energy-stories/power-matrix.htm>

[97] Fuel efficiency standards for cars could create up to 443,000 jobs, shows study. *HyTEC: HyTEC Focus* [online]. 2013 [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: <http://hy-tec.eu/2013/hytec-focus/fuel-efficiency-standards-for-cars-could-create-up-to-443000-jobs-shows-study/>

[98] *Letter of Understanding on the Development and Market Introduction of Fuel Cells Vehicles*. Stuttgart, [online]. 2009, 3 s. [cit. 2013-04-20].

Dostupné z: http://www.cleancaroptions.com/Auto_OEM_letter_on_FCEVs.pdf

[99] The Zero-Emissions Electric Vehicle of the Future. A Reality Today. *Honda: FCX Clarity* [online]. 2012 [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/>

[100] VW CEO Says That Hydrogen Fuel Cells Have Failed to Live up to Promises. *DAILY TECH* [online]. 2013 [cit. 2013-05-03]. Dostupné z:

<http://www.dailytech.com/VW+CEO+Says+That+Hydrogen+Fuel+Cells+Have+Failed+to+Live+up+to+Promises/article30189.htm>

[101] How far is hydrogen economy away from us?. *British Petrol: Environment and Society* [online]. 2010 [cit. 2013-05-12]. Dostupné z:

<http://www.bp.com/extendedgenericarticle.do?categoryId=9011373&contentId=7026696>

[102] ExxonMobil -- Their "Hydrogen Plan" for Us. PARKER, S. *Huffington Post: Green* [online]. 2009, [cit. 2013-05-12].

Dostupné z: http://www.huffingtonpost.com/steve-parker/exxonmobil---their-hydrog_b_173355.html

[103] Apple Data Center Does Fuel Cell Industry a Huge Favor. LA MONICA, M. *MIT Technology Review: News and Analysis* [online]. 2012, [cit. 2013-05-12]. Dostupné z:

<http://www.technologyreview.com/view/508421/apple-data-center-does-fuel-cell-industry-a-huge-favor/>

[104] Powering our facilities with clean, renewable energy. *Apple: Apple and the Environment* [online]. 2012 [cit. 2013-04-24].

Dostupné z: <http://www.apple.com/environment/renewable-energy/>

[105] SOLVAY. *Hydrogen - A Promising Storage for Wind Power*. [online]. 2011, [cit. 2013-24-24].

Dostupné z: <http://www.youtube.com/watch?v=c2yraQkMsJs>

[106] Vodík ve Studiu 6 - pořad České televize. *Česká technologická platforma: Články* [online].

2013 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: část webu <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/novinky/519-vodik-ve-studiu-6-porad-ceske-televize>

[107] TheSmarterCity: Energy and Utilities. *IBM: The Smarter City* [online]. 2011 [cit. 2013-05-10].

Dostupné z: <http://www-03.ibm.com/innovation/us/thesmartercity/energy/index.html>

[108] *The City 2.0* [online]. 2012 [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: <http://www.thecity2.org/>

[109] Vodíkem poháněné automobily jako nouzový zdroj elektrické energie. HNÁT, J. *Česká technologická platforma: Články* [online]. 2013 [cit. 2013-05-09].
Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/novinky/516-vodikem-pohanene-automobily-jako-nouzovy-zdroj-elektricke-energie>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

USA	United States of America – Spojené Státy Americké
EU	Evropská Unie
FCH-JU	Fuel Cell and Hydrogen – Joint Undertaking – Zájmové sdružení právnických osob na podporu vodíkových technologií v Evropské unii se sídlem v Bruselu
UK	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland – Spojené království Velké Británie a Severního Irska
US DOE	United States Department of Energy – Ministerstvo energetiky Spojených států amerických
UT	Ultimate Targets – Cílové hodnoty parametrů skladování vodíku definované US DOE pro automobilovou dopravu
angl.	anglicky
HYTEP	Česká vodíková technologická platforma

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1 – Strategické cíle skladování vodíku od Ministerstva Spojených Států Amerických (US DOE)

Příloha č. 2 – Tvorba hydridů

DOE Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles

Table 2 Technical Targets: Onboard Hydrogen Storage Systems				
Storage Parameter	Units	2010	2017	Ultimate
System Gravimetric Capacity: Usable, specific-energy from H ₂ (net useful energy/max system mass) ^a	kWh/kg (kg H ₂ /kg system)	1.5 (0.045)	1.8 (0.055)	2.5 (0.075)
System Volumetric Capacity: Usable energy density from H ₂ (net useful energy/max system volume)	kWh/L (kg H ₂ /L system)	0.9 (0.028)	1.3 (0.040)	2.3 (0.070)
Storage System Cost ^b :	\$/kWh net (\$/kg H ₂)	TBD (TBD)	TBD (TBD)	TBD (TBD)
• Fuel cost ^c	\$/gge at pump	3-7	2-4	2-4
Durability/Operability:				
• Operating ambient temperature ^d	°C	-30/50 (sun)	-40/60 (sun)	-40/60 (sun)
• Min/max delivery temperature	°C	-40/85	-40/85	-40/85
• Operational cycle life (1/4 tank to full) ^e	Cycles	1000	1500	1500
• Min delivery pressure from storage system; FC= fuel cell, ICE= internal combustion engine	bar (abs)	5 FC/35 ICE	5 FC/35 ICE	3 FC/35 ICE
• Max delivery pressure from storage system ^f	bar (abs)	12 FC/100 ICE	12 FC/100 ICE	12 FC/100 ICE
• Onboard Efficiency	%	90	90	90
• "Well" to Powerplant Efficiency	%	60	60	60
Charging / Discharging Rates:				
• System fill time (5 kg)	min (kg H ₂ /min)	4.2 (1.2)	3.3 (1.5)	2.5 (2.0)
• Minimum full flow rate	(g/s)/kW	0.02	0.02	0.02
• Start time to full flow (20°C) ^g	s	5	5	5
• Start time to full flow (-20°C) ^g	s	15	15	15
• Transient response 10%-90% and 90% - 0% ^h	s	0.75	0.75	0.75
Fuel Purity (H ₂ from storage) ⁱ :	% H ₂	SAE J2719 and ISO/PDTS 14687-2 (99.97% dry basis)		
Environmental Health & Safety:				
• Permeation & leakage ⁱ	Scch/h	Meets or exceeds applicable standards		
• Toxicity	-			
• Safety	-			
• Loss of useable H ₂ ^k	(g/h)/kg H ₂ stored	0.1	0.05	0.05

Useful constants: 0.2778 kWh/MJ; 33.3 kWh/kg H₂; 1 kg H₂ ≈ 1 gal gasoline equivalent.

Note: The above targets are based on the lower heating value of hydrogen. Targets are for a complete system, including tank, material, valves, regulators, piping, mounting brackets, insulation, added cooling capacity, and/or other balance-of-plant components. All capacities are defined as useable capacities that could be delivered to the powerplant (i.e. fuel cell or internal combustion engine). All targets must be met at the end of service life (approximately 1,500 cycles or 5,000 operation hours, equivalent of 150,000 miles). Unless otherwise indicated, all targets are for both hydrogen internal combustion engine and for hydrogen fuel cell use, based on the low likelihood of power plant specific fuel being commercially viable. Commercial systems must meet manufacturing specifications for cycle life variation; see note [e] to cycle life below.

Footnotes to Table 2

- ^a Generally the ‘full’ mass (including hydrogen) is used; for systems that gain weight, the highest mass during discharge is used. All capacities are net useable capacity able to be delivered to the powerplant. Capacities must be met at end of service life.
- ^b Note: Storage system costs targets are currently under review and may be changed at a future date.
- ^c 2005 US\$; includes off-board costs such as liquefaction, compression, fuel regeneration, etc; ultimate target based on H₂ production cost of \$2 to \$3/gasoline gallon equivalent untaxed, independent of production pathway.
- ^d Stated ambient temperature plus full solar load. No allowable performance degradation from –20 °C to 40 °C. Allowable degradation outside these limits is to be determined.
- ^e Equivalent to 200,000; 300,000; and 300,000 miles respectively (current gasoline tank spec). Manufactured items have item-to-item variation. The variation as it affects the customer is covered by the cycle life target of number of cycles. Testing variation is addressed by testing variation metrics. It is expected that only one or two systems will be fabricated to test life of early concepts. The data generated has great uncertainty associated with it due to the low number of samples. Thus a factor is required to account for this uncertainty. The effect is to increase the required cycle life based on normal statistics using the number of samples tested. The value is given in the form XX/YY where XX is the acceptable percentage of the target life (90 means 90%), and YY is the percent confidence that the true mean will be inside the xx% of the target life (99 indicates 99% confidence or an alpha value of 0.01). For demonstration fleets this is less critical and no target is specified to functionally enable single specimen testing. Variation testing needs to be included for general sales. By the time full fleet production is reached, testing levels will also need to tighten, but availability of multiple samples will no longer be a problem. This entire sequence is standard practice in the mass production of automobiles and their components. Units are in minimum percent of the mean and a percentage confidence level. The technology readiness goals are: minimum percentage of the mean of 90% at a 99% confidence level.
- ^f For delivery *to* the storage system, in the near-term, the forecourt should be capable of delivering 10,000 psi (700 bar) compressed hydrogen, liquid hydrogen, or chilled hydrogen (77K) at 5,000 psi (350 bar). In the long term, it is anticipated that delivery pressures will be reduced to between 50 and 150 bar for materials-based storage systems, based on today’s knowledge of sodium alanate (Ti-catalyzed NaAlH₄).
- ^g Flow must initiate within 25% of target time.
- ^h At operating temperature.
- ⁱ The storage system is not expected to provide any purification for the incoming hydrogen, and will receive hydrogen at the purity levels required for the fuel cell. The hydrogen purity specifications are currently in both SAE J2719: Technical Information Report on the Development of a Hydrogen Quality Guideline in Fuel Cell Vehicles (harmonized with ISO/PDTS 14687-2) and ISO/PDTS 14687-2: Hydrogen Fuel — Product Specification — Part 2: PEM fuel cell applications for road vehicles. Examples include: total non-particulates, 300 ppm; H₂O, 5 ppm; total hydrocarbons (C₁ basis), 2 ppm; O₂, 5 ppm; He, 300 ppm; N₂ + Ar combined, 100 ppm; CO₂, 2 ppm; CO, 0.2 ppm; total S, 0.004 ppm; formaldehyde (HCHO), 0.01 ppm; formic acid (HCOOH), 0.2 ppm; NH₃, 0.1 ppm; total halogenates, 0.05 ppm; maximum particle size, <10 µm; and particulate concentration, <1 µg/L H₂. These are subject to change. See Appendix on Hydrogen Quality in the DOE EERE Hydrogen Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program Multiyear Research, Development and Demonstration Plan (www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/) to be updated as fuel purity analyses progress. Note that some storage technologies may produce contaminants for which effects are unknown; these will be addressed by system engineering design on a case by case basis as more information becomes available.
- ^j Total hydrogen lost into the environment as H₂; relates to hydrogen accumulation in enclosed spaces. Storage system must comply with CSA/HGV2 standards for vehicular tanks. This includes any coating or enclosure that incorporates the envelope of the storage system.
- ^k Total hydrogen lost from the storage system, including leaked or vented hydrogen; relates to loss of range.

