



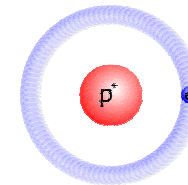
Termodynamika hydridů



S. Mašková

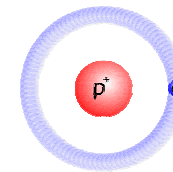
Katedra fyziky kondenzovaných látek
Univerzita Karlova v Praze

Obsah



1. K čemu je to dobré?
2. Kde vzít vodík?
3. Jde to vždycky?
4. Jak to funguje?
5. Jak udělat hydrid?
6. Dá se to popsat?
7. A kolik ho tam vlastně je?
8. Příklad na závěr

K čemu je to dobré?



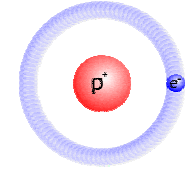
Fyzikální vlastnosti:

- Modifikace krystalové mříže
- Změny v elektronové struktuře

Použití:

- elektrochemické baterie
- skladování vodíku
- výroba permanentních magnetů
- kompresory (komprese H_2)
- tepelná čerpadla, topení, klimatizace
- teplotní čidla, spouštěče zařízení
- čištění vodíku

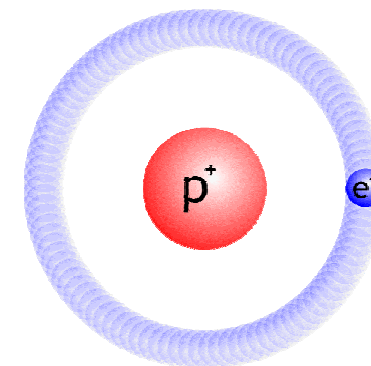
Použití



- elektrochemické baterie: Ni-MH baterie mají o 40% vyšší kapacitu než Ni-Cd a jsou netoxické, dobíjecí
reakce:
$$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$$
$$2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$$
$$2\text{NiOOH} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Ni(OH)}_2$$
- skladování vodíku
- výroba permanentních magnetů – HDDR proces (hydrogenace-dekompozice-desorpce-rekombinace)
 - používá se k homogenizaci a přípravě mikrokrystallických materiálů obsahujících RE
- kompresory – vodík se absorbuje za nízké teploty (nízký tlak) a desorbuje za vysoké teploty (vysoký tlak)
- topení, klimatizace – 2 spojené nádoby s intermetalickou sloučeninou – mezi nimi se přečerpává vodík
absorpce (exotermní) x desorpce (endotermní)
 - změna entalpie se užívá k výrobě tepla nebo ke chlazení
- teplotní čidla, spouštěče zařízení – desorpční tlak závisí na teplotě
e.g. Požární hlásiče v letadlech – ohřev – desorbovaný vodík zvyšuje tlak – spustí se senzor
- čištění vodíku
- změny fyzikálních vlastností

Skladování vodíku:

- Hydridy mají vyšší hustotu vodíku než kapalný vodík



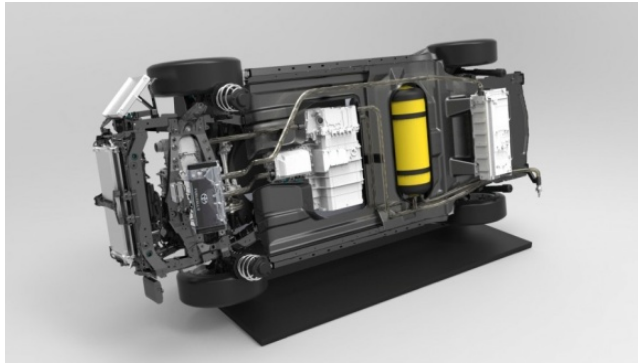
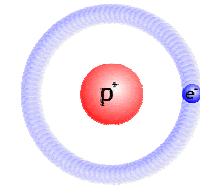
Kovové hydridy: - elektron se zapojuje do kovové vazby
- proton (malinký) snadno difunduje do intersticiálních poloh



Zásobník se 120 l H_2

Materiál	at. H / cm ³ (x 10 ²²)	hmotnostní % vodíku
plynný H ₂ , 200 bar	0.99	100
kapalný H ₂ , 20 K	4.2	100
pevný H ₂ , 4.2 K	5.3	100
MgH ₂	6.5	7.6
Mg ₂ NiH ₄	5.9	3.6
FeTiH ₂	6.0	1.89
LaNi ₅ H ₆	5.5	1.37

Auta na vodík – zatím se dají jen pronajmout



prototyp FCV by měl být na trh uveden už roku 2015. Dojezd bude 480 km na jednu nádrž vodíku, cena kolem \$50 000 (asi milion korun). Naplnění vodíkové nádrže bude trvat zhruba tři minuty. Právě to má být hlavním přínosem vodíkových aut proti elektromobilům - rychlé a snadné tankování.

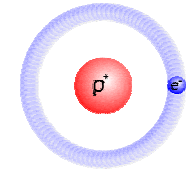
Hyundai Tucson Fuel Cell

The car will be available at select dealers in Southern California, all within range of the company's sources of hydrogen, which include a nearby waste water treatment plant. Local drivers will be able to "gas" up for free at any of seven distribution stations. A fill-up takes less than 10 minutes and lasts for up to 300 miles. The company claims that the Tucson charges more quickly and has a longer range than traditional EVs. It's also clean: The only exhaust is water vapor.

Range: 300 miles

Top speed: 100 mph

Lease terms: \$500/month; \$3000 down



Specifikace Hyundai ix35:

Délka: 4410 mm

Šířka: 1820 mm

Výška: 1655 mm

Dojezd na jedno naplnění: až 594 km

Spotřeba: 0,95 kg vodíku/100 km

Max. rychlost: 160 km/h

Zrychlení 0-100 km/h: 12,5 vteřiny

Výkon palivového článku: 100 kW

Baterie: 24 kW

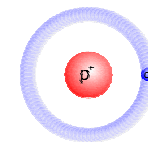
Palivo: vodík (skladovaný pod 700 bar, 5,6 kg)

Emise: vodní páry



Doplnit vodík do vodíkového auta Hyundai ix35 trvá pouze několik desítek vteřin, podobně jako v případě klasické čerpací stanice. Z 0 na 100 km/h dokáže auto zrychlit během 12,5 vteřiny, max. rychlost je 160 km/h a dojezd 594 km.

<http://auto.idnes.cz>, 5. listopadu 2009

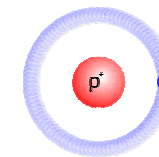


česká vodíková čerpací stanice v Neratovicích

Čerpací stanice H2 450-20-20 HB dokáže plnit motorová vozidla plyným vodíkem o tlaku 350 bar. Stanice se skládá z dvoustupňového vodíkového kompresoru, který dosahuje svého nejvyššího plnicího tlaku 438 bar (při teplotě max 85°C). Tohoto tlaku je dosaženo pomocí nového procesu High Booster Process (proces s dotlačovaným kompresorem). Celá kompresorová stanice je umístěna v železobetonovém kontejneru. Příslušné komponenty čerpací stanice jsou navrženy tak, aby její úprava na vyšší provozní tlak - až 1000 barů - byla snadno realizovatelná. Vodík je skladován v nadzemním zásobníku o objemu 50 m³, pro vlastní čerpání vodíku do motorových vozidel pak slouží nízkotlaká, střednětlaká a vysokotlaká sekce.

Kilogram vodíku stojí zhruba pět eur (asi 130 korun)

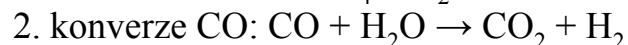
Kde vzít vodík?



1) Parní reforming zemního plynu

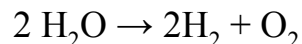
Teplo pro reformní reakci i následnou konverzi oxidu uhelnatého je dodáváno z přímého spalování části zemního plynu.

Proces má dvě fáze; v první se za přítomnosti katalyzátoru do vodní páry (500 - 950° C, 0,3 - 2,5 MPa) přivádí metan. Směs metanu a páry reaguje za vzniku vodíku a oxidu uhelnatého a menšího podílu oxidu uhličitého v reforméru. Poté následuje navyšování množství produkovaného vodíku konverzí CO z reforméru s další přidanou párou. Reakce probíhá již za nižších teplot.



Účinnost produkce vodíku je závislá na poměru páry a uhlíku ve směsi; pohybuje se okolo 80 %. Značnou nevýhodou je produkce vysokého množství oxidu uhličitého - na 1 kg vodíku se vyprodukuje 7,05 kg CO₂.

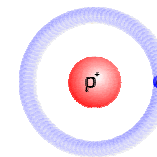
2) Elektrolýza



Proces elektrolýzy probíhá za pokojových teplot a pro jeho chod je nutná pouze elektrická energie. Tímto způsobem jsou vyrobeny asi 4 % z celkové světové produkce vodíku.

Účinnost procesu se potom pohybuje v rozmezí 80 - 92 %. Výstupem elektrolýzy je kyslík a vysoce čistý vodíkový plyn, pro většinu aplikací bez nutnosti dodatečného dočišťování.

Na celkové účinnosti elektrolytické výroby vodíku se podílí především účinnost výroby elektrické energie (30 - 40 % pro konvenční zdroje). Celková účinnost elektrolýzy se tedy pohybuje přibližně v rozmezí 25 - 35 %.



3) Vysokoteplotní elektrolýza

Pro vysokoteplotní elektrolýzu, nazývanou též někdy parní elektrolýza, je charakteristické, že část dodávané energie tvoří elektrická energie a část je přivedena ve formě tepla. Reakce probíhající ve vysokoteplotním elektrolyzátoru je reverzní k reakci probíhající v palivových článcích s pevnými oxidy. Do elektrolyzátoru vstupuje pára a vodík. Vystupuje z něho obohacená směs obsahující 75 % hmotnostních vodíku a 25 % hmotnostních páry. Z ní je na anodě oddělen iont kyslíku, který prochází skrze membránu. Vodík je pak z páry oddělen v kondenzační jednotce.

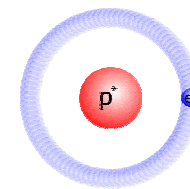
Výhodou je zvýšení účinnosti procesu díky snížené spotřebě elektrické energie a snadnějšímu překonání aktivační bariéry na povrchu elektrody. Při růstu teploty vstupní páry klesá spotřeba elektrické energie. Celková energie mírně roste, což je způsobeno právě nutným ohřevem páry. Další výhoda spočívá v cirkulaci samotných H_2O , H_2 a O_2 bez jiných chemických látek, což odstraňuje problémy s korozí.

Celková účinnost vysokoteplotní elektrolýzy může dosahovat až 45 %.

4) Thermochemické cykly

Při thermochemickém štěpení vody je voda rozdělena na kyslík a vodík pomocí série chemických reakcí, které jsou iniciované teplem nebo v případě hybridních cyklů teplem a elektrickou energií. Použité chemické látky jsou v průběhu reakcí recyklovány a znovu vstupují do procesu. Doplněvanou vstupní surovinou je tedy pouze voda a výsledným produktem vodík a kyslík.

Kriteria formování hydridů:

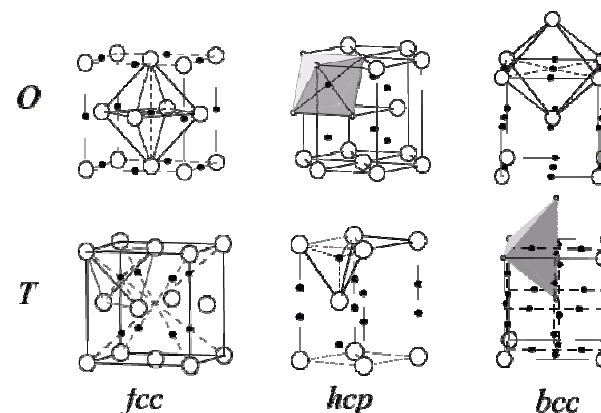


- Musíme vzít v úvahu: geometrii uspořádání atomů v elementární buňce, elektronické faktory, difúzní kinetiku, povrchové vlastnosti, atd.

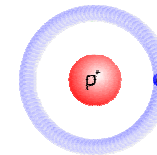
Energie formování hydridu:

1. energie potřebná k transformaci krystalové struktury původní sloučeniny (kovu) na krystalovou strukturu hydridu
2. ztráta části kohezní energie při expanzi krystalové mříže
3. vznik chemické vazby mezi vodíkem a ostatními prvky ve sloučenině. Pouze tento příspěvek je negativní, tedy kohezní energii zvyšuje.

- sférický objem intersticiální polohy ≥ 40 pm
- 2 čtyřstěny, které mají společnou stěnu nemohou být obsazeny najednou
- Minimální vzdálenost H-H musí být minimálně 210 pm



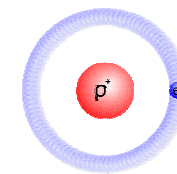
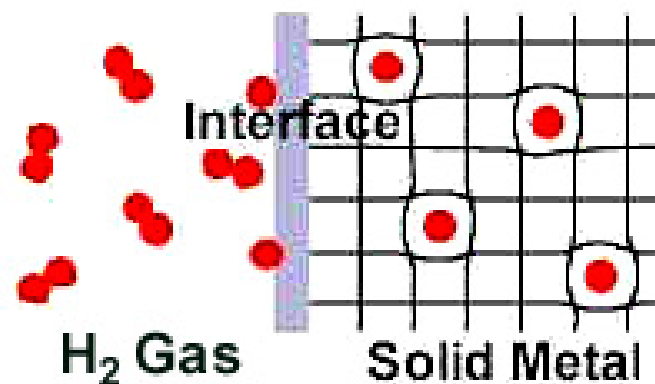
Intersticiální polohy (octahedrálční (O) a tetrahedrálční (T)) v plošně-centrované kubické (fcc), hexagonální (hcp) and prostorově-centrované kubické (bcc) struktuře. Intersticiály jsou zobrazeny jako černé tečky.



Metody přípravy:

- kov je vystaven plynnému vodíku za různých p a T
- vystavení vodním parám za vhodných podmínek

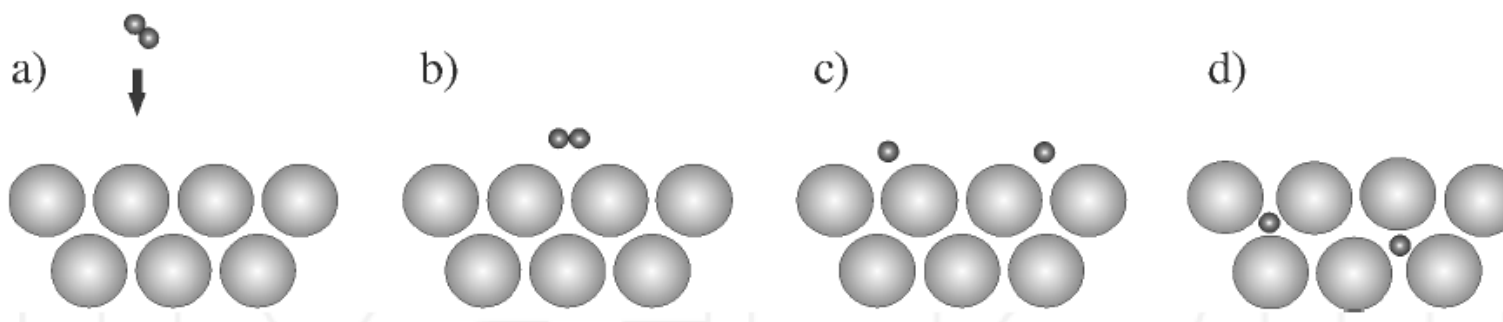
Syntéza hydridů



Před samotnou hydrogenací se molekula vodíku na povrchu rozštěpí na atomy

Kovové hydridy:

- elektron se zapojuje do kovové vazby
- proton (malinký) snadno difunduje do intersticiálních poloh





Hydrogenční aparatura na MFF UK

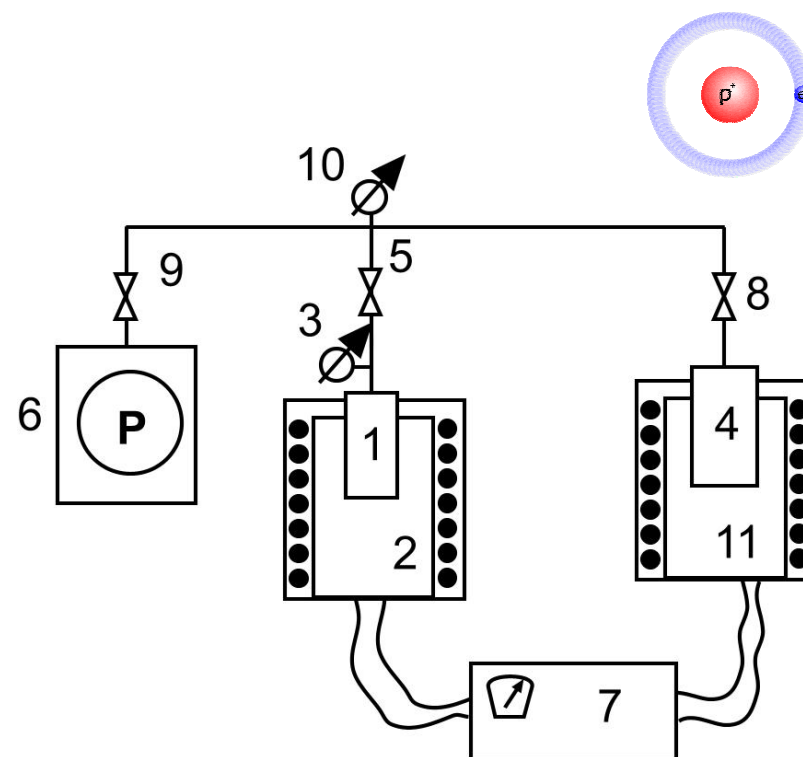
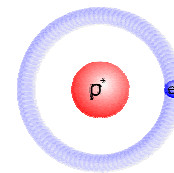


Schéma hydrogenační aparatury: 1 – reaktor; 2, 11 – pece; 3, 10 – vakuové měrky; 4 – LaNi_5 zásobník s H_2 nebo D_2 ; 5, 8, 9 – ventily; 6 – čerpací soustava; 7 – regulátor teploty.

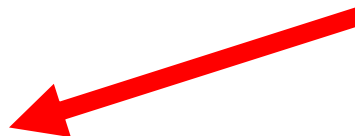
Příprava hydridu:



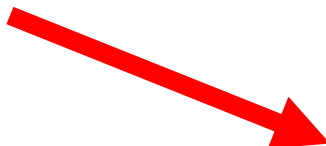
Vzorek je rozdrcen na submilimetrový
prášek (pod acetonem)



Aktivace v dynamickém vakuu
 $p = 10^{-5}$ mbar, $T = 423-523$ K, $t = 2$ h

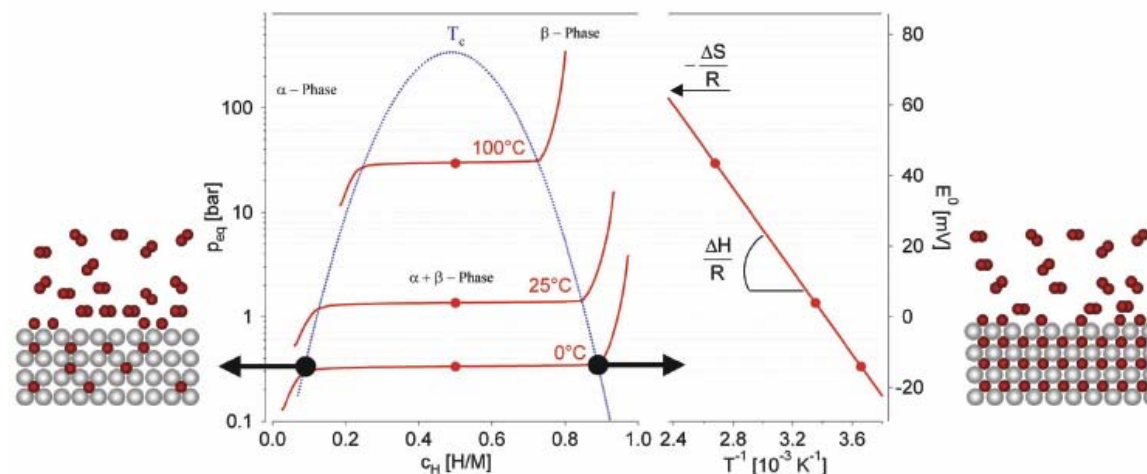
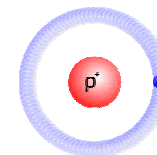


Reaktor naplněn vodíkem (120 bar)



Tepelné cyklování

Chování vodíku při absorpci může být popsáno pomocí izotermy tlak-složení, nazývané také křivky PCT (pressure-concentration-temperature)



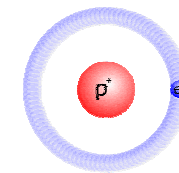
Van't Hoffova rovnice

kde T je absolutní teplota, ΔH a ΔS jsou změny entalpie a entropie a R je univerzální plynová konstanta:

$$\ln \left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0} \right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

p_{eq}^0 je tlak, při kterém nastává prodleva, p_{eq} je rovnovážný tlak.

Hodnota E_0 je elektrochemický potenciál (v podstatě rovnovážný tlak na platu vyjádřený v jiných fyzikálních jednotkách).



Nejvhodnějším materiálem by byl hydrid, který by měl rovnovážný tlak p_{eq} okolo 1 baru za relativně nízké teploty. Za pokojové teploty by byla změna entalpie na platu pro

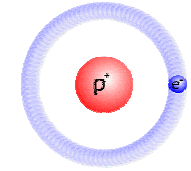
$$p_{eq}^0 = 1 \text{ bar (tedy asi } 10^5 \text{ Pa) rovna } \Delta H = -19.6 \text{ kJ (mol H)}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Možnost využití skladování energie ve formě hydridů se začíná využívat například v solárních elektrárnách. Dříve se ke skladování energie ve formě tepla používala roztavená sůl (směs NaNO_3 a KNO_3). Nyní se stále častěji přechází k využití hydridů, kde se energie neuchovává ve formě tepla, ale ve formě energie chemické. Tyto materiály mají 10- až 30-krát vyšší hustotu energie než roztavená sůl (Tab. 1).

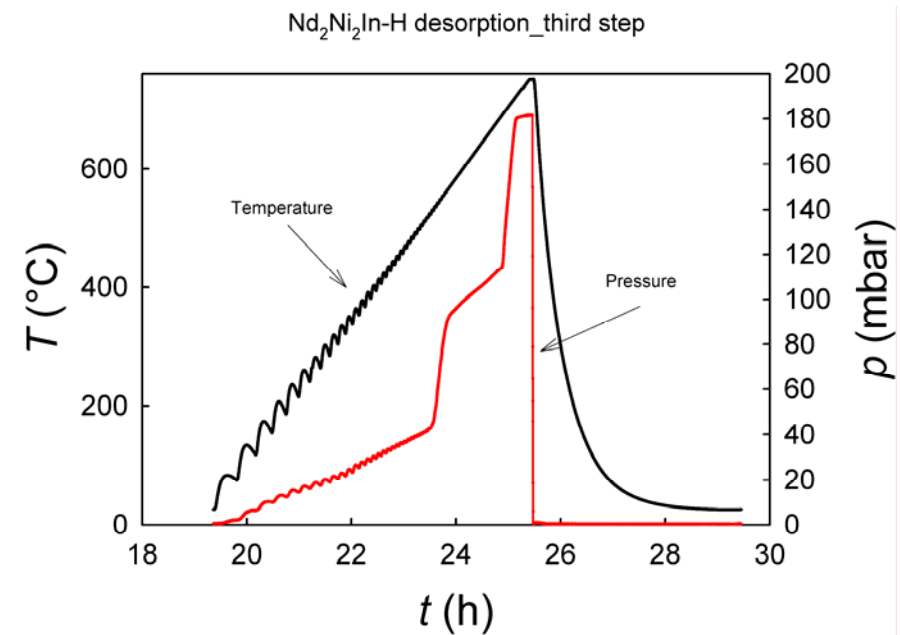
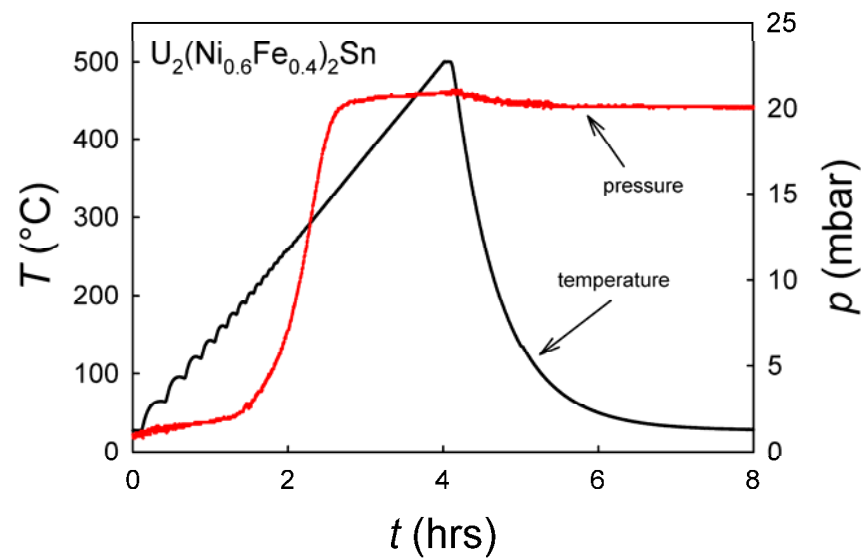
Materiál	Teoretická tepelně-akumulační schopnost (kJ/kg)	Provozní teplota (°C)
$\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$	150/100 °C	> 290
$\text{Mg}_2\text{NiH}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{Ni} + 2\text{H}_2$	1158	250-400
$\text{MgH}_2 \leftrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$	2811	300-400
$\text{TiH}_{1.7} \leftrightarrow \text{Ti} + 0.85 \text{ H}_2$	2842	700-1000
$\text{CaH}_2 \leftrightarrow \text{Ca} + \text{H}_2$	4934	> 1000
$\text{LiH} \leftrightarrow \text{Li} + 0.5 \text{ H}_2$	8397	> 850

Tabulka: Porovnání skladovací kapacity hydridů a roztavené soli.

Zjištění množství absorbovaného vodíku



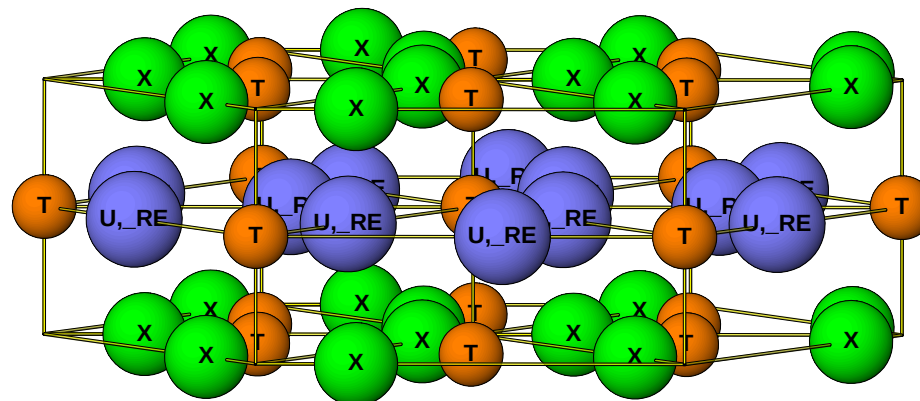
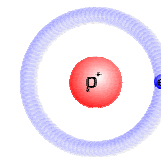
- 1) Z poklesu tlaku
- 2) Desorpce bez čerpání



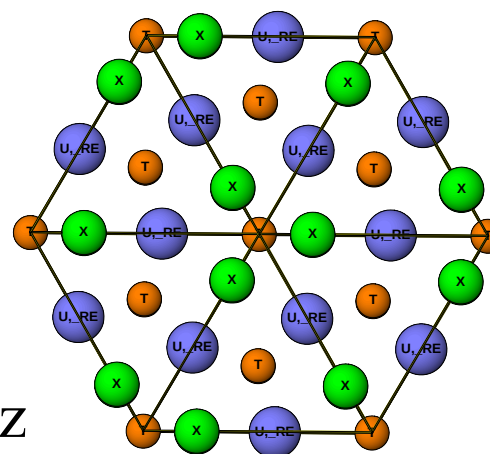
!!! V některých případech problém s reabsorpcí!!!

UNiZn

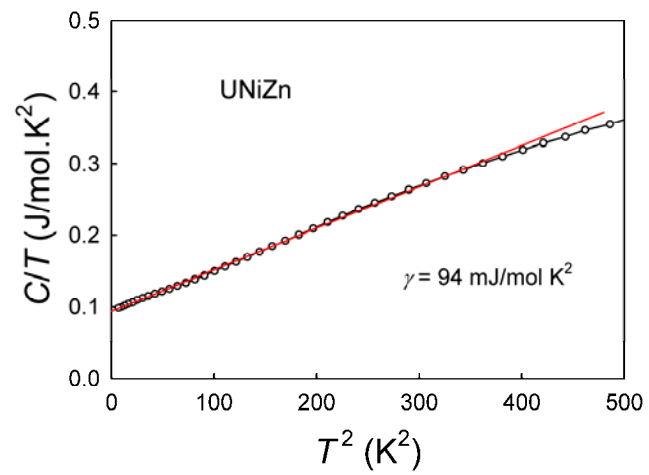
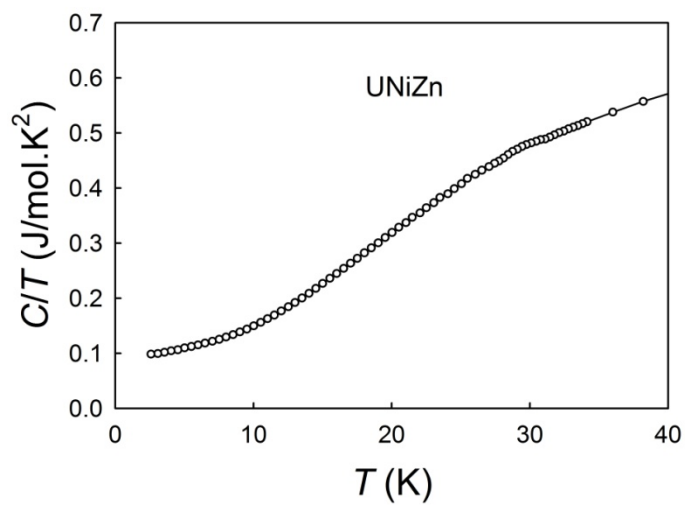
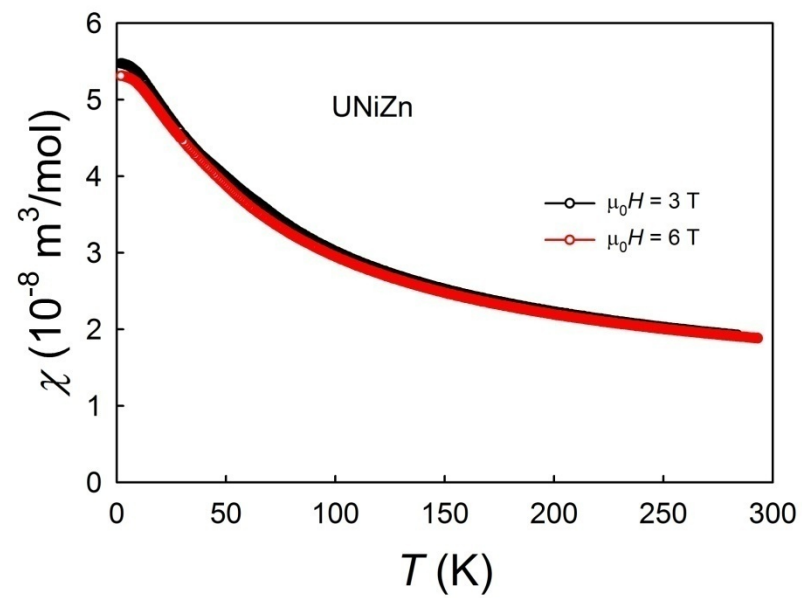
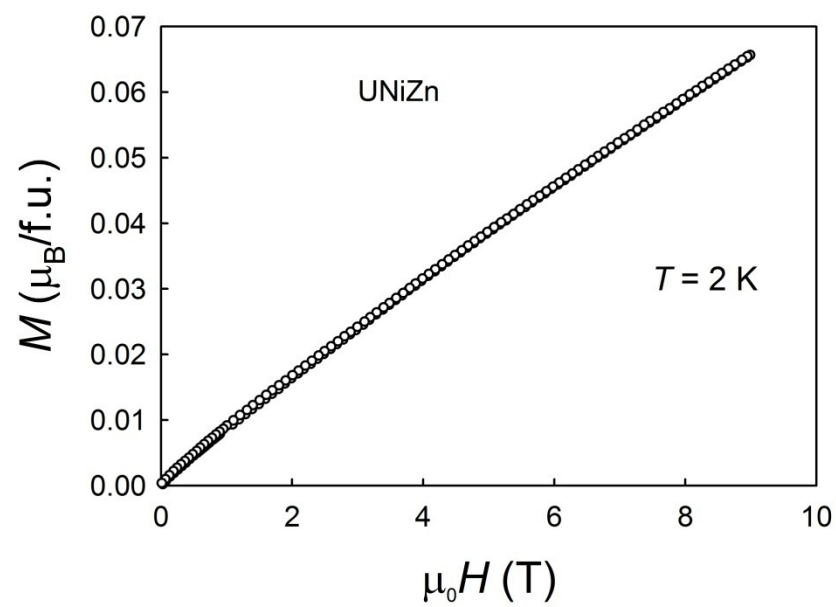
- nová doposud nereportovaná fáze
- hexagonální struktura typu ZrNiAl ($P-62m$)



	UNiZn
a (Å)	6.6192
c (Å)	4.0586
V (Å ³)	154
x_U	0.57857
x_{Zn}	0.21875
d_{U-U} (Å)	3.430



nejkratší d_{U-U} menší než Hillova mez

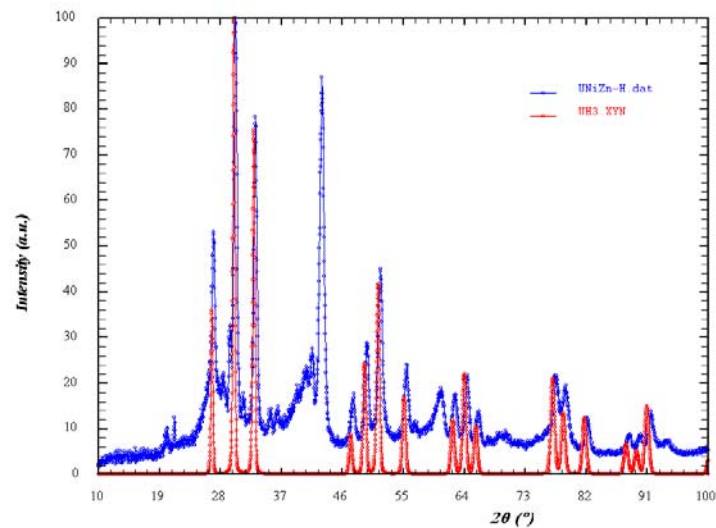


Hydrogenace

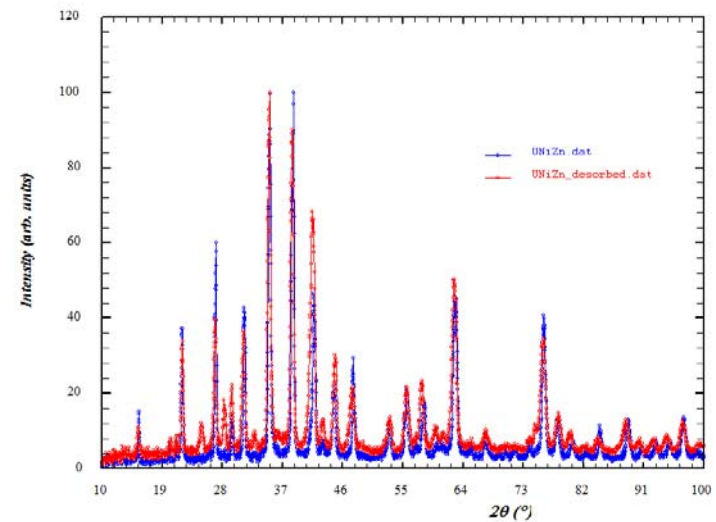
- Tlak vodíku 100 bar
- Zahřátí na $T = 773$ K
- Pomalé chlazení na pokojovou teplotu 0.5 K/min

HDDR proces

(hydrogenation – disproportionation – desorption - recombination)

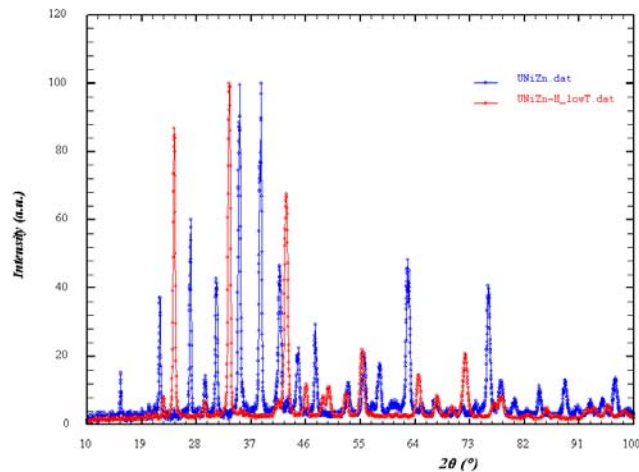


desorpce



- Tlak vodíku 120 bar
- Zahřátí na $T = 473$ K
- Pomalé chlazení na pokojovou teplotu 0.5 K/min

! NIŽŠÍ TEPLOTA !

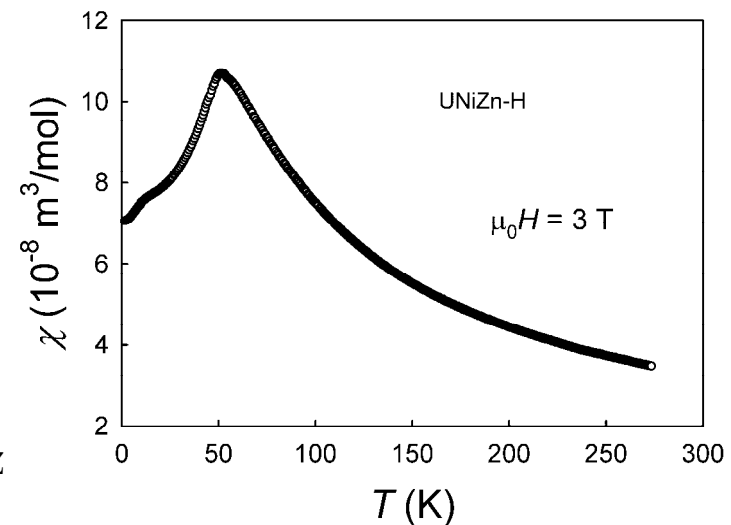


- změna strukturního typu (nejednoznačná)
- strukturní typ AlB_2 (prostorová grupa $P6/mmm$) nebo hexagonální struktura typu ZrNiAl ($P-62m$)
- AlB_2 : 2 pozice atomů. U v (0,0,0) a Ni,Zn v ($1/3, 2/3, 1/2$)
- ZrNiAl : atomy posunuty do symetričtějších pozic ($2/3 \ 0 \ 0$) a ($1/3 \ 0 \ 1/2$)

	UNiZn-H
a (Å)	4.236
c (Å)	3.952
V (Å ³)	61.4
$d_{\text{U-U}}$ (Å)	3.952

nejkratší $d_{\text{U-U}} = 3.952$ Å větší než Hillova mez

Antiferomagnet s $T_N \approx 50$ K



Za přesně definovaných
podmínek jako je tlak,
teplota ... se to prostě
chová ***JAK CHCE !!!***