

Brintpiller som energilager

Af ph.d. studerende Rasmus Zink Sørensen,
lektor Tue Johannessen og professor Claus Hviid Christensen



Brintsamfundet er en vision for, hvordan adgangen til energi i fremtiden kan sikres på en bæredygtig og forureningsfri måde. Før visionen bliver til virkelighed, kræver det dog mange videnskabelige gennembrud. Tværfagligt samarbejde mellem fysikere, kemikere og kemiteknikere har ført til DTUs brintpille, som kan vise sig at være et væsentligt skridt på vejen mod at virkeliggøre brintsamfundet. Det kræver dog stadig en udviklingsproces før potentialet kan realiseres, og der ligger flere fremtidige udfordringer i at bringe brintpillen fra laboratorierne til det punkt, hvor den gør en forskel i almindelige menneskers dagligdag.

Det moderne samfund er bygget på pålidelig, enkel og billig adgang til energi. Uden strøm i stikkontakterne, varme i radiatorerne og brændstof til biler, busser, fly mv. ville samfundet slet ikke eksistere i den vante form. Derfor er det altid en stor nyhed, når olieprisen ændrer sig, for den pris påvirker netop samfundets mest basale grundlag.

Brintsamfund

Idag bruger vi fossile brændstoffer mange gange hurtigere end nye bliver dannet, så det er næppe overraskende, at reserverne bliver

mindre og mindre (se også artiklen "Bæredygtig kemi i fremtiden"). Der er dog stadig olie, kul og naturgas nok i undergrunden til mange års forbrug, så hvorfor overhovedet bekymre sig om at udnytte andre energikilder?

En del af svaret er, at man fra starten har tappet de lettest tilgængelige reserver, og at det, i takt med at disse lagre tømmes, bliver dyrere og dyrere at udvinde brændslerne. En anden bekymring er, at afbrændingen af kulbaserede brændstoffer øger atmosfærens indhold af drivhusgasser og dermed fører til opvarmning af kloden med uoverskuelige konsekvenser til følge. Det er desuden et internationalt politisk



problem, at de fleste af klodens reserver af fossile brændsler findes i ustabile lande, hvoraf flere er diktaturer, og at disse oliestater har en enorm magt ved at kunne true med at lukke for verdens energiforsyninger. Summen af disse, og flere bekymringer har ført til at flere og flere forskere gennem de seneste årtier har undersøgt, hvordan vi kan sikre adgang til rigelig og billig energi i fremtiden, og her starter visionen om det forureningsfri samfund, brintsamfundet.

Som brændstof har brint den væsentlige fordel, at det ved almindelige betingelser kun kan reagere med luft på én måde: Det oxideres af luftens ilt (brænder) til helt uskadeligt vand i den kendte reaktion



$$\Delta H = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

mens det frigiver energien 241,8 kJ/mol eller 120,1 kJ/g H_2 . Til sammenligning er brændværdien af benzin 42,7 kJ/g. Forbrænding af brint giver altså helt forureningsfri energi samtidig med, at energiindholdet pr. masseenhed er meget højt. Desuden har brint den fordel, at oxidationen kan foregå i brændselsceller, hvor man kan udnytte en langt større del af den kemiske energi, end det er muligt med f.eks. forbrændingsmotorer (brændselsceller er et afgørende element i realiseringen af brintsamfundet og beskrives selvstændigt i kapitlet "Brint og brændselsceller").

Desværre findes molekylært brint ikke som en tilgængelig energikilde i naturen. Til gengæld er brint en vigtig kemisk byggesten, som indgår i både alt organisk materiale, herunder de fossile brændsler og ikke mindst i vand. Brintatomer er dermed til stede i rigelige mængder, og med energi fra andre (primære) kilder kan molekylært brint udvindes fra vidt forskellige udgangsstoffer.

Netop det faktum, at brint kan udvindes fra mange forskellige kilder, er endnu en væsentlig grund til, at mange forskere tror på brint som fremtidens energibærer. For at et energisystem bliver anvendeligt, skal det nemlig være temmelig homogent, så mange brugere med forskellige behov kan bruge den samme energibærer. På den måde undgår man at skulle specialfremstille og transportere særlige energilagere til hver enkelt anvendelse, men kan optimalt nøjes med nogle få centrale energilagingsmedier, som produceres fra mange kilder og anvendes til mange forskellige formål.

Uheldigvis er molekylært brint ikke særlig velegnet til netop transport og distribution af energi, da det er en ekstremt let gas og dermed kræver enorme volumener til lagring af relevante energimængder. Fordelene ved brint som energibærer er dog så store, at der både politisk og i forskerkredse er en vilje til, at lagringsproblemet skal løses. Forskere verden over arbejder derfor på at udvikle nye metoder til at opbevare brint. Måder som er kompakte,

sikre, genanvendelige og billige, og hvor man let kan frigive brinten igen, når der er brug for den lagrede energi.

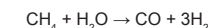
Tidshorizonten for at virkeliggøre visionen om et brintsamfund er stadig uvis. Man kan ikke sætte dato på, hvornår nogen får de lyse indfald, som er nødvendige, for at alle dele til et nyt energisystem kan falde på plads. Det er til gengæld sikkert, at med de stigende priser på fossile brændsler og med drivhuseffektens voksende påvirkning af klimaet, bliver det mere og mere presserende at få udviklet fremtidens energiteknologier.

Brintproduktion

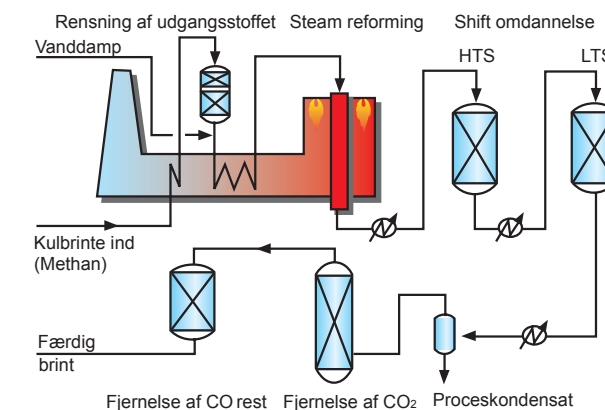
Brint kan fremstilles ud fra mange udgangsmaterialer og energikilder. I dag er det billigste og mest almindelige at bruge naturgas som både energi- og brintkilde i en proces kaldet *steam reforming* (se boks 1). I denne katalyserede proces reagerer naturgas (methan, CH_4) med vand og danner ved høj temperatur brint og CO_2 . I den nærmeste fremtid bliver naturgas formentlig ved med at være hovedkilden til brint, og det er sandsynligt, at mange af brintsamfundets teknologier i starten vil være drevet af brint produceret ved steam reforming. I lignende processer kan der også udvindes brint af biologiske produkter som f.eks. ethanol (CH_3CH_2OH) eller sukker ($C_6H_{12}O_6$). Uanset hvilket af udgangsstofferne man vælger, vil carbonindholdet dog altid omdannes til CO_2 . Det er til gengæld muligt at undgå at slippe CO_2 ud i atmosfæren. Hvis steam reformingen foregår på store centrale fabrikker, kan man skille CO_2 fra brint og deponere den dannede CO_2 i undergrunden. Denne teknologi kaldes *sequestration* (boks 2) og overvejes som en seriøs mulighed for at reducere udledningen af drivhusgasser, indtil hele vores energibehov kan dækkes af vedvarende energikilder.

Boks 1 - Steam reforming

Hovedparten af verdens brintproduktion foregår i dag ved steam reforming af methan (naturgas). Processen, der normalt kaldes steam reforming, består i virkeligheden af to trin:

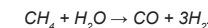


Afhængig af hvor ren brinten skal være, og om man vil deponere CO_2 , kan en brændselscelle enten køre på CO_2/H_2 -blandingen, eller CO_2 kan skilles fra i en selvstændig proces. Steam reforming foregår ved høje temperaturer (800-900 °C). Det betyder, at små reformere vil have et relativt stort varmetab i forhold til den brint, der produceres. Steam reforming er derfor mest effektiv i meget store fabrikker, hvor der også er mulighed for at skille produktgassen i CO_2 og H_2 .

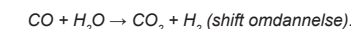


Opbygningen af et industrielt anlæg til steam reforming. Først renses naturgassen. Derefter blandes den med vanddamp, og blandingen varmes op, inden den kommer ind i den første reaktor.

Her foregår den første reaktion (markeret steam reforming)

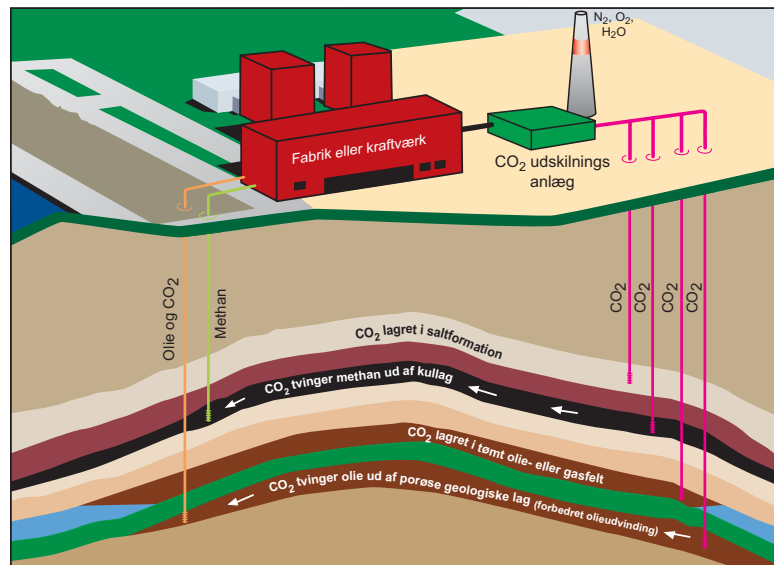


For at få større udbytte af brint og undgå at slippe CO ud, har anlægget to reaktorer til reaktionen



For at få højst muligt udbytte foregår denne reaktion i to trin ved forskellige temperaturer (højtemperatur shift og lavtemperatur shift). I den sidste del af processen fjernes CO_2 og rester af CO , så produktet bliver ren brint.

Boks 2 - Sequestration

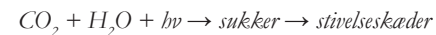


I store industrielle anlæg, som genererer CO₂, er det muligt at udskille CO₂ fra den øvrige røggas og pumpe den ned i gastætte geologiske formationer i undergrunden. Denne teknologi kaldes sequestration efter det engelske ord "sequester", der betyder at isolere fra omverdenen.

Når CO₂ pumpes ned i undergrunden, kan det enten lagres i saltformationer og i tomte olie- eller gasfelter eller alternativt bruges til at øge udbyttet fra olie-felter ved at presse olien ud af de geologiske formationer, det ligger i og hen til boringen, hvor olien kan pumpes op.

For at gøre energiforsyningen uafhængig af fossile brændsler arbejder man på at opbygge større og større kapacitet af vedvarende energikilder. I Danmark foregår dette hovedsageligt ved, at der bygges vindmøller, mens Brasilien har en stor produktion af bioethanol (sprit) fra energiafgrøder (sukkerrør), og USA satser massivt på solceller. I fremtiden vil energiforsyningen i hvert geografisk område formentlig skulle sammensættes af de kilder, som er mest velegnede i netop det område. I de tre ovenstående eksempler udnytter man netop de lokale resurser. I Danmark (specielt ved vestkysten) er der store mængder tilgængelig vindenergi, som det giver god mening at udnytte. I USA og Brasilien er potentialet for vindenergi betydeligt mindre (i de fleste områder). Til gengæld har begge lande store regioner med et højt antal solskinstimer årligt. I Brasilien satser man på at udnytte solens energi

til at producere afgrøder, der i en lavteknologisk proces kan omdannes til bioethanol, der allerede i stort omfang bruges som brændstof. Med denne teknologi begrænser fotosyntesens effektivitet hvor stor en del af sollyset, der kan omdannes til den ønskede energiform. Ved fotosyntesen lagres ca. 0,3% af den indstrålede energi som kemisk energi hovedsageligt i form af sukker og stivelse.



Metoden er billig, da det ikke kræver avanceret teknologi og store anlægsudgifter at dyrke energiafgrøder og fermentere dem til ethanol. Desværre betyder den lave udnyttelsesgrad, at hvis hele verdens energibehov skulle dækkes af dyrke ca. 30 % af jordens totale landareal, ud over det areal, som allerede bruges til at dyrke



Figur 1. Verdenskort med markering af den del af jordens overflade, der skulle dækkes med solceller for at dække verdens samlede energiforbrug.

fødevarer. Man skulle formentlig opdyrke både bjerge, ørkener og regnskove, hvilket af mange grunde er en umulig strategi. Energiafgrøder, og dermed bioethanol, kan altså næppe blive mere end et supplement til andre energiformer, men i frugtbare områder kan det dog give et væsentligt bidrag.

Solenergi er et mere lovende alternativ. De bedste solceller kan i dag omdanne op til 25 % af den indstrålede energi til strøm. Disse celler er stadig kun på laboratoriestadiet, men selv kommercielt tilgængelige solceller kan udnytte hele 10 % af solenergien. Det betyder, at man allerede nu kunne producere nok energi til hele verden ved blot at dække 0,9 % af jordens totale landareal med solceller. I et tænkt eksempel kunne verdens energibehov altså dækkes af "solparker", som dækkede de røde firkanter på landkortet på figur 1.

I praksis ville man selvfølgelig sprede energiproduktionen mere ud, og lægge den tættest muligt på forbrugerne, da transport af

elektricitet giver væsentlige energitab. Med dagens teknologier er solenergi desværre uforholdsmæssigt dyrt, så en af de store udfordringer indenfor dette felt er at udvikle solceller til konkurrencedygtige priser.

Selv om sol- og vindenergi har potentiale til at dække hele vores energiforbrug i fremtiden, har de stadig en væsentlig ulempe, som skal overvindes, inden de kan bruges i stor skala. Problemet er, at man ikke selv bestemmer, hvornår energien er til rådighed. Energien fra de nævnte kilder afhænger netop af, hvor meget det blæser, eller hvor meget solen skinner. I Vestjylland er der således allerede vindmøller nok, til at producere al den strøm der er brug for, når der er tilstrækkelig vind (elektricitet udgør ca 13 % af Danmarks samlede energiforbrug). Vinden blæser bare ikke altid, så man er nødt til at have kulfyrede kraftværker stående klar til at overtage, så snart vinden lægger sig. For at holde kraftværkerne igang er de nødt til at producere lidt hele tiden, og jo

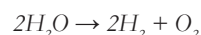
mindre en del af deres kapacitet der udnyttes, desto mindre effektive bliver de.

Faktisk er der i Danmark så stor en dækning med vindmøller, at når det virkelig blæser, må der sælges store mængder strøm til Tyskland til en pris langt under produktionsprisen, og man er nødt til at stoppe en del af møllerne, da der ikke er brug for al den strøm, de kunne producere.

Man kan levende forestille sig, at med enorme solparker ville problematikken være den samme, bare i meget større skala.

Derfor er det en nødvendig forudsætning for udbredelsen af vedvarende energi, at det bliver muligt at lagre energien, fra det tidspunkt hvor naturen stiller den til rådighed, til det tidspunkt hvor den skal anvendes. Samtidig vil det være en fordel at kunne transportere den vedvarende energi fra områder hvor den er rigelig, til områder med behov for mere energi, end det er muligt at opsamle lokalt.

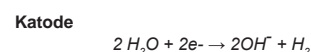
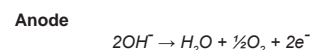
Brintproduktion er den mest lovende teknologi til at lagre energien, da både solceller og vindmøller producerer strøm, som relativt enkelt kan bruges til at danne brint ved elektrolyse af vand.



Som alle kemiske processer er elektrolyse forbundet med et energitab ud over enthalpiændringen ΔH , men i moderne elektrolyseanlæg er det muligt at nå helt op på at omdanne 80 % af den elektriske energi til kemisk energi i brintmolekylerne. Et lille twist er desværre, at selv om gasformig brint i princippet kan opbevares, er det særdeles upraktisk at gøre det i meget stor skala.

Boks 3 - Elektrolyse

Vand kan spaltes elektrokemisk til O_2 og H_2 ved elektrolyse. Processen er velkendt som undervisningsdemonstration, hvor man kan blande gasserne til knaldgas der eksploderer, når det antændes med en glød. I selve den elektrokemiske spaltning af vandmolekylerne tvinges hydroxidioner til at afgive elektroner til den positive elektrode, hvorved der dannes vand og ilt, mens elektroner fra den negative elektrode spalter vand i hydroxidioner og brint. Det elektriske kredsløb bliver sluttet, ved at hydroxidionerne vandrer fra den negative til den positive elektrode, så hvis elektroderne står i hvert sit bæger med vand, kan der ikke løbe en strøm, og dermed ikke dannes ilt og brint.



Demonstrationsopstillingen med to elektroder i vand er selvfølgelig ikke den mest energieffektive måde at udføre elektrolysen på. Alle effektive elektrolyseenheder er derimod opbygget efter samme model som en brændselscelle, bare designet til at lade reaktionen forløbe i modsat retning.

En mulig udgave af fremtidens energisystem er skitseret i figur 2. Man må forvente, at raffinerede olieprodukter i mange år fremover vil have stor betydning både i industrien og til transport, da praktisk talt alle eksisterende anlæg bruger olie som både brændstof og udgangsstof for produktionen (alt fra plastik til avancerede lægemidler produceres nu ud fra olieprodukter). Naturgas og biomasse anvendes for tiden på linie med kul til produktion af el og varme, men kan relativt nemt bruges til at producere brint til brintsamfundet. Allerede i dag går en stor del af naturgassen til brintfremstilling som et led i fremstillingen af forskellige kemiske produkter. Forbrænding af kul til elfremstilling vil også fremover have stor betydning, og man er allerede langt med at effektivisere denne proces. Eventuelle stigninger i CO_2 -afgifter og lignende kan få stor betydning for udformningen af fremtidige kulfyrede kraftværker, og i elbranchen tænker man allerede alvorligt over,

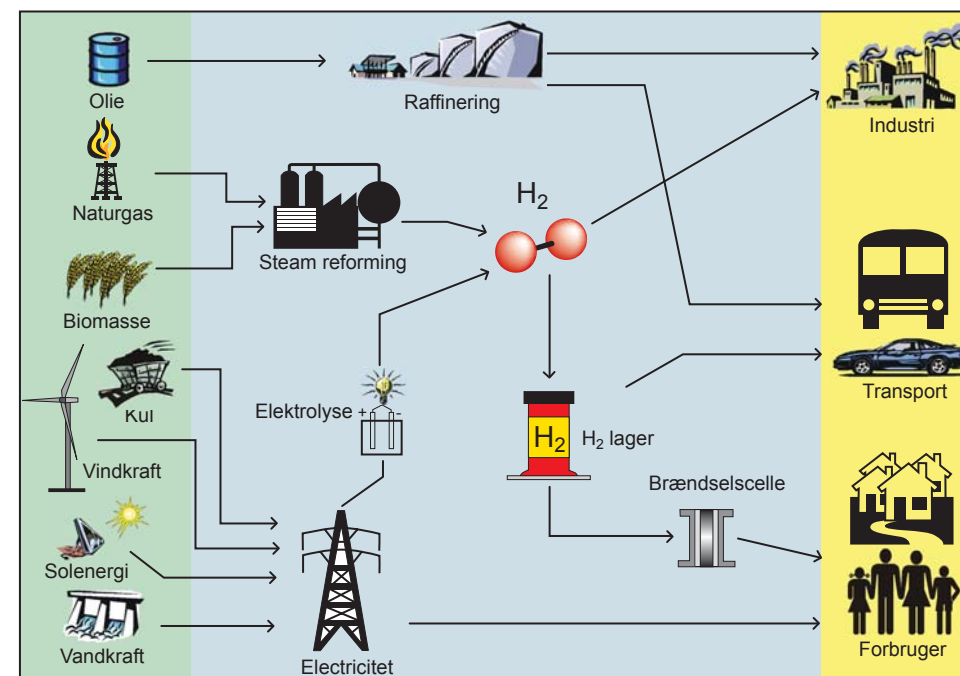
hvordan kulfyrede kraftværker bedst kan konstrueres til at sequestrere CO_2 , og hvordan de bedst kan virke i samspil med den vedvarende energi.

De vedvarende kilder til elproduktion vil formentlig fremover få større og større betydning. Ved at satse på en blanding af forskellige primære energikilder (sol, vind, vandkraft etc.) kan nogle af udsvingningerne til dels modvirke hinanden, men den del af strømmen, der ikke umiddelbart er brug for, må kunne lagres, og det kan ske ved at danne brint ved elektrolyse af vand.

Brint fra både elektrolyse og steam reforming kan herefter lagres effektivt og kompakt, indtil der er brug for det enten i transportsektoren eller som el i nettet.

Brintlagring

Den mest almindelige illustration af brintlagring tager udgangspunkt i energiforbruget i en bil. Brintlagre sammenlignes og vurderes ofte i forhold til, hvor langt netop en bil kan køre på brintlageret kontra en tilsvarende tankfuld benzin. Denne sammenligning er selvfølgelig relevant, da en stor del af vores samlede energiforbrug ligger i transportsektoren, men biler bliver i praksis formentlig næppe de første brintdrevne systemer. I starten vil brændselsceller og brintlagre snarere skulle konkurrere med batterier i nødstrømsanlæg, lystbåde, militære anvendelser o.l., hvor det ikke er afgørende at være den billigste tilgængelige teknologi, men den med bedst ydeevne. Brintsamfundet må altså forventes at starte med enkelte niches, hvorefter teknologien løbende kan modnes og brede sig til flere og flere områder.



Figur 2. Simplificeret diagram der viser, hvordan brint kan indgå i et samlet energisystem baseret på mange forskellige energikilder



To af artiklens forfattere. Til venstre ph.d. studerende Rasmus Zink Sørensen med DTU's brintpiller. Til højre lektor Tue Johannessen med en modelbil der kan køre på både brint og solenergi.

Internt imellem brintlagre sammenlignes lagerkapaciteterne som vægtandel brint (kg H₂/kg brintlager incl. H₂) og volumetæthed (kg H₂/m³). For at omregne til anvendelig energi ganges mængden af brint med brints forbrændingsvarme (240 kJ/mol, 2,0 g/mol) og brændselscellens effektivitet (ca. 40-60 % afhængig af type). Til sammenligning udregnes energiudbyttet fra f.eks. benzin ofte ud fra forbrændingsvarme (42,7 kJ/g) og effektivitet i en benzinmotor (20-25 %). Benzins massefylde er ca 0,7g/cm³. Energiindholdet i et batteri beregnes derimod som antal Amperetimer (Ah) gange spænding (V):

$$x \text{ Ah} \cdot y \text{ V} = x \cdot y \text{ Wh}$$

$$x \cdot y \text{ Wh} \cdot 3600 \text{ s/h} = x \cdot y \text{ J}$$

Ud fra tallene ovenfor kan man nemt udregne energiindholdet i benzin og forskellige batterier fra f.eks. cykellygter og mobiltelefoner og sammenligne energiindholdet med de brintlagre, der bliver beskrevet nedenfor. Hvis man omregner alle energierne til kJ/g og kJ/l bliver sammenligningen mest overskuelig. I sammenligningen skal man desuden huske, at mens både batterier og brændselsceller leverer el, så leverer motoren energien i form af bevægelse. Hvis der i stedet skal laves strøm, bliver der altså et yderligere energitab i en generator. Fundamentalt kan brintlagre opdeles i to kategorier. Der er de direkte brintlagre, som optager og afgiver molekylær brint. Denne gruppe omfatter både trykflasker, kondensering til flydende brint og de fleste metalhydrider. I den anden kategori findes de kemiske brintlagre, hvor brinten er bundet i et molekyle, som skal gennem en reformering for at frigive brinten. Disse lagre kan f.eks. være methan (naturgas), alkoholer (methanol, ethanol etc.) eller ammoniak.

Brint på trykflasker

I dag opbevares brint oftest under højt tryk i gasflasker. Disse flasker udmærker sig ved at være fysisk simple og kan opbevare brint i en nærmest ubegrænset periode. Gasflaskerne, der fremstilles enten af specielle stallegeringer eller af kompositmaterialer (glas- eller kulfiber ol.), er en gennemprøvet teknologi og anvendes i stor udstrækning i alt fra laboratorier til brintdrevne busser. Gasflaskerne har dog den ulempe, at de er meget tunge i forhold til den opbevarede mængde brint. Den totale brinttæthed af en gasflaske varierer med flaskens størrelse og materialet, men kommer i praksis ikke meget over 3 wt%. Af sikkerhedshensyn fremstilles og anvendes kun gasflasker af moderate størrelser, så hvis der skal bruges store mængder brint, er det nødvendigt at fordele denne i flere flasker. Den maksimale

størrelse af en gasflaske sætter dermed også grænsen for, hvor høj brinttætheden kan blive ved et givet tryk.

Brintopbevaring ved højt tryk er risikabelt. Hvis der går hul på en gasflaske, vil der frigøres voldsomme kræfter, og flasken kan blive til en veritabel torpedo, som kan forrette alvorlig skade. Desuden kan den lække brint i uheldige tilfælde antændes og forårsage enorm varmeudvikling. Hvis brinten brænder, mens den frigives fra tanken, er det ikke kritisk, men i lukkede rum kan lasket gas opblandes med luften til en eksplosiv blanding (knaldgas). Til stationære anvendelser er sikkerheden af gasflasker med brint normalt uproblematisk, så længe sikkerhedsforskrifterne overholdes. Hvis brinten derimod skal bruges i mobile enheder, vil risikoen for ulykker øges betydeligt, da voldsomme stød kan beskadige gasflaskerne. Til bærbare enheder vil gasflasker ikke være umiddelbart anvendelige, da brinttætheden falder betydeligt, når beholderen skal være mindre (væggene skal stadig have samme tykkelse). Det betyder, at der næsten ingen brint vil kunne opbevares i en trykflaske, der er lille nok til at kunne indsættes i en bærbar computer eller en mobiltelefon.

Flydende brint

Opbevaring af brint på flydende form benyttes normalt i tilfælde, hvor man ønsker at opbevare større mængder, end det er praktisk og sikkert at have under højt tryk i gasflasker. Flydende brint opbevares under højest 5 bar i store dobbeltvæggede beholdere med god isolering mellem væggene.

Nedkølingen af brint til 22 K (-251°C), hvor det kondenserer, er en meget energikrævende proces, der foregår i flere trin. Nedkølingen forbruger ca. 25 % af brintens energi ved optimale betingelser i et meget stort anlæg (1.000

kg/h). I knap så store anlæg (100 kg/h) stiger energitabet til hele 45 %. Energimæssigt er opbevaring af brint som flydende brint altså meget ineffektivt.

Ren flydende brint indeholder ca. 62 kgH₂/m³ og er jo principielt 100 wt% brint. Hvis man regner den isolerende tank med, bliver tætheden dog betydeligt mindre. Der er udviklet beholdere til flydende brint beregnet til biler. Disse brinttanke har en brinttæthed på 14,2 wt% og er sikkerhedsgodkendt til anvendelse i Europa. På trods af en grundig isolering af tanken sker der en langsom opvarmning af brinten. De første ca. to dage forårsager den begrænsede afdampning udelukkende en stigning i tankens tryk, men herefter bliver det nødvendigt at lukke brint ud, for at trykket ikke skal blive for højt. I en biltank vil der efter de første to dage uden drift være et tab på ca. 3 % pr dag. En bil med flydende brint i tanken, der holder ubrugt i længere tid, vil altså gradvist miste brændstof. Sikkerheden ved opbevaring af flydende brint er noget bedre end for trykflasker. Hvis der kommer en utæthed, vil brinten kun dampe af i et behersket tempo, og den udsivende brint vil hurtigt stige til vejrs. I lukkede rum kan brintudslip dog være yderst farlige, da der, som tidligere nævnt, dannes en eksplosiv blanding med luften.

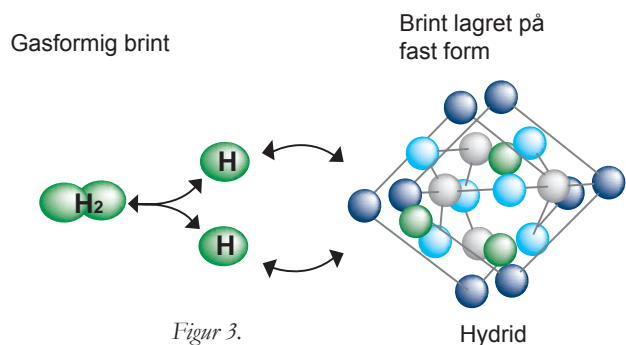
Metalhydrider

Mange metaller og metallegeringer er i stand til at optage brint i større eller mindre mængder. Brint optages ved, at brintmolekylet spaltes på metallets overflade, hvorefter brintatomerne diffunderer (vandrer) ind i metalstrukturen.



hvor M repræsenterer et metalatom, og H* er et brintatom på metallets overflade. Forholdet mellem H og M er ikke nødvendigvis 1:1.

I begyndelsen findes brinten i fast opløsning i metallet (en blanding af gas og metal uden kemiske bindinger mellem de to komponenter), men når partialtrykket af brint overstiger en bestemt værdi (afhængig af metallet), dannes en egentlig metalhydridfase. Faseomdannelsen foregår ved konstant temperatur og tryk, mens større og større mængder brint optages. Når al metallet er omdannet til hydrid, kan ekstra brint kun lagres i fast opløsning i hydridet. Dette ses ved, at der skal kraftigt stigende tryk til for at presse mere brint ind i materialet. Ved tilstrækkeligt høje tryk kan nogle metaller optage mere brint ved endnu en faseomdannelselse.



Figur 3.

Desværre er det langt fra trivielt at finde metalhydrid med de helt rigtige egenskaber. Der er til dato undersøgt flere tusinde materialer med forskellige sammensætninger og krystalstrukturer, men der er endnu ikke fundet ét, som både kan optage store mængder brint og samtidig gør dette ved passende temperatur og tryk. Fælles for de bedste metalhydrid er et højt volumetrisk brintindhold på op til 150 kgH₂/m³ (2,5 gange mere end flydende brint). For at være praktisk anvendelige skal hydriderne dog også have et højt vægtmæssigt brintoptag, og det er endnu kun opnået med materialer, der først afgiver brint ved temperaturer over 400 K. Reaktionshastigheden for brintoptagelse og -afgivelse er også af stor betydning for anvendeligheden af et metalhydrid. Reaktionshas-

tigheden begrænses ofte af spaltning/dannelse af brintmolekylerne. Denne reaktion foregår kun på materialets overflade, så den forløber hurtigere, hvis man knuser materialet til et meget fint pulver med et højt overfladeareal. Til gengæld bliver der så mellemrum mellem de enkelte korn i pulveret, og det nedsætter den totale kapacitet for brintlagring. I de kendte systemer baseret på metalhydrid er materialetæthed (og dermed volumentæthed af brint) ofte kun 50 % af det teoretiske pga. disse mellemrum.

Alt i alt frembyder metalhydriderne et væsentligt potentiale for sikker opbevaring af helt ren brint med meget lille tab. Storstilet udnyttelse kræver dog væsentlige gennembrud i udviklingen af bedre materialer og systemer, der tillader hurtig frigivelse af brinten.

Brint fra methanol

Methanol er i mange tilfælde blevet foreslået som en velegnet bærer af brint. Methanol er flydende ved stuetemperatur og er derfor let at opbevare. Det kan samtidig reformeres med vand til brint og CO₂ (se boks 1).



Den 1:1 blanding af vand og methanol, som skal bruges til reformeringen, har et brintindhold på 12 wt% og 100 kgH₂/m³.

Til anvendelse i brændselsceller kan methanol enten reformeres indirekte i en reformer, eller det kan reformeres direkte på brændselscellens anode. Specielt reformering på anoden i de såkaldte "Direct Methanol Fuel Cells" (DMFC) er interessant, da det forenkler det nødvendige procesudstyr betydeligt. Ved reformering af methanol dannes dog også CO, der forgifter anoden, og den vandopløselige methanol har det med at diffundere gennem membranen uden at bidrage til strømproduktionen. Diffusion af methanol til katoden

vil samtidig forgifte denne. Sidst, men ikke mindst, medfører ufuldstændig reformering, at der dannes forskellige uønskede forbindelser som methanaldimethylacetal, eddikesyre og methanal.

Samlet set er direkte anvendelse af methanol i brændselsceller en meget lovende teknologi, men på det nuværende stadie er energieffektiviteten kun det halve af andre brændselsceller, og der skal dermed produceres og lagres upraktisk store mængder giftig methanol i forhold til den energi, der bliver til rådighed.

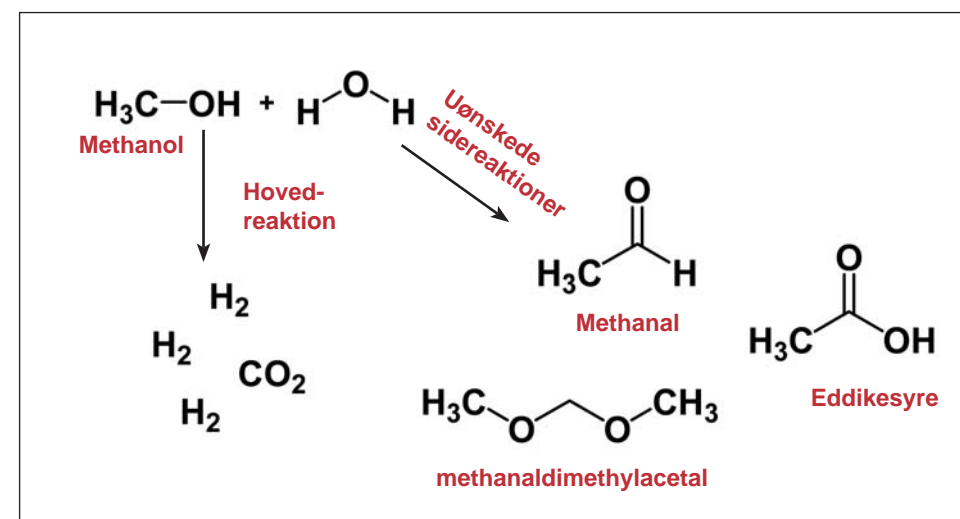
Brint fra dekomponering af ammoniak

Ammoniak er et af verdens mest producerede kemikalier. Ved masseproduktion er ammoniak billigt, og beregninger har vist, at det med den nuværende pris er en af de mest økonomiske brintkilder. Ammoniak som brintlager er blevet overvejet af mange forskningsgrupper, men er næsten altid blevet afvist, fordi det i fri form (flydende eller gas) er giftigt og ætsende og derfor ikke kan håndteres som brændsel af almindelige forbrugere.

Som brintlager har ammoniak dog flere væsentlige fordele. For det første er brinttætheden høj. Hele 18 wt% og 121 kgH₂/m³ for flydende ammoniak. For det andet findes der allerede en infrastruktur til transport af flydende ammoniak, da det bruges både til gødning og i flere industrielle processer. Der skal altså ikke opfindes nye teknologier til at transportere brinten, hvis den bindes som ammoniak. Sidst, men ikke mindst, er det enkelt at spalte ammoniak til bestanddelene brint og kvælstof med en passende katalysator, og efter forbrænding er de eneste biprodukter derfor vand og kvælstof.

Med ammoniak som brintlager kan der altså laves en infrastruktur for energi, som slet ikke er afhængig af kulstof, og som derfor heller ikke giver lokale CO₂-udslip. Det totale CO₂-udslip vil derimod selvfølgelig afhænge af, hvordan brinten laves.

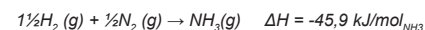
Ammoniak er altså særdeles velegnet som brintlager, bortset fra giftigheden. Derfor er det relevant at se på, hvordan ammoniak kan lagres sikkert, kompakt og reversibelt (ved en proces, som kan forløbe i begge retninger



Figur 4.

Boks 4 - Syntese af ammoniak

De sidste 100 år er ammoniak blevet fremstillet ved den såkaldte Haber-Bosch proces. Processen er udviklet på baggrund af forståelse af reaktionens termodynamik, og siden opførelsen af de første fabrikker er der kun foretaget mindre ændringer i den grundlæggende teknologi. Ved ammoniaksyntesen



reagerer 2 molekyler af reaktanterne til kun 1 molekyle produkt. Da reaktionen foregår i gasfase, udnytter man Le Chateliers princip til at vælge betingelser, så ligevægten forskydes mod produktet. Det gøres ved at holde reaktionen under højt tryk (over 100 bar), hvor ligevægten forskydes mod mindre totalt gasvolumen.

Da reaktionen er exoterm kan ligevægten ligeledes forskydes mod NH_3 ved at holde en lav temperatur. Ved lav temperatur forløber reaktionen til gengæld langsomt, så i praksis må temperaturen være et kompromis mellem favorabel termodynamisk ligevægt og høj reaktionshastighed. For at dette kompromis skal give et brugbart udbytte, foregår reaktionen desuden på en katalysator, som øger reaktionshastigheden. I alle industrielle anlæg benyttes en porøs jernkatalysator. Med den er det muligt at have en acceptabel reaktionshastighed ved 400-500 °C, mens man uden katalysator må over 1.000 °C for at få en målbar reaktionshastighed.

under de rette betingelser). Specielt en materialegruppe kaldet metalaminer er kendt som gode materialer til at absorbere og frigive ammoniak. Metalamminerne er kompleksforbindelser, hvor hvert metalatom er omgivet af en eller flere NH_3 ligander. Brintpillen består af sådan et metalamminkompleks, som beskrives nærmere i det følgende afsnit.

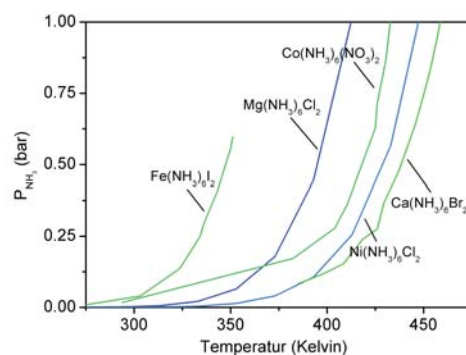
Brintpiller

Brintpillen på billedet vejer 1 g og indeholder så mange brintatomer, at hvis de var molekyler brintgas i en ballon, ville de fylde 1 liter ved stuetemperatur og atmosfæretryk. I brintpillen er brintatomerne bundet til kvælstof i ammoniakmolekyler (NH_3), som igen er bundet i saltet magnesiumchlorid ($MgCl_2$), så ammoniakken ikke er til fare for den, der håndterer materialet. Ved at lagre brint i disse kompakte piller er det muligt at opnå 9,1 wt% brint i et

lager med 107 kg H_2 /m³. Det er samtidig enkelt at frigive brinten fra selv store legemer af brintlageret, uden at man må ofre den kompakte struktur.

Næsten alle metalsalte kan optage og afgive ammoniak i større eller mindre grad, men der er enorm forskel på, hvor meget ammoniak, der kan bindes, og hvor stærkt ammoniakken bindes i saltet. Hvis ammoniakken er bundet for svagt, bliver *damptrykket* af ammoniak så højt ved stuetemperatur, at saltet ikke hjælper på sikkerheden. Hvis ammoniakken derimod er bundet for hårdt, vil det kræve for meget energi at frigive ammoniakken til, at systemet kan bruges som energilager.

En sammenligning mellem ammoniaks bindingsenergi til et stort antal relevante salte identificerer nogle af de mest interessante kandidater. En del af sammenligningen ses i figur 5.



Figur 5. Sammenligning af ammoniaktrykkene over forskellige metalaminer. Alle de viste materialer har ligevægtstryk, der både giver en acceptabel sikkerhed og mulighed for at desorbere ammoniakken ved passende lave temperaturer. Molmasserne af de fem salte er meget forskellige, og magnesiumsaltet er den bedste kandidat, fordi det har den laveste molmasse og dermed den største vægtprocent brint.

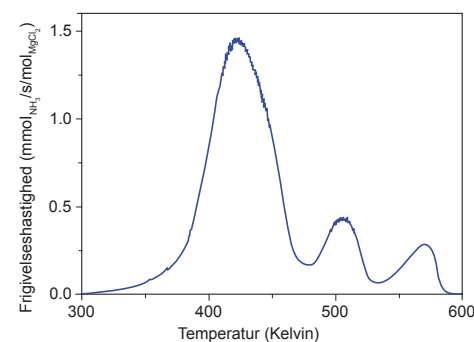


Kandidaterne med de bedst egnede bindingsenergier er NiCl_2 , CaBr_2 , FeI_2 , $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$ og MgCl_2 , som alle kan binde 6 ammoniakmolekyler pr. metalatom. Blandt disse skiller MgCl_2 sig ud ved at være markant lettere end alle de andre kandidater og dermed have potentiale for at give en højere masseprocent af brint i metalaminsaltet. Samtidig er MgCl_2 let tilgængeligt, da det er en væsentlig del (ca. 10%) af saltet i havvand og tilmed findes i salthorste i undergrunden. Sidst, men ikke mindst, er MgCl_2 ikke farligt at håndtere og er faktisk så uskadeligt, at det findes i nogle typer af køkkensalt og i mindre mængder i alt kildevand.

Den simpleste metode til fremstilling af $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ er at blande helt tør MgCl_2 med gasformig NH_3 i en beholder ved atmosfærisk tryk og lade det stå natten over. Ved langsomt at opvarme materialet og måle, hvor meget ammoniak det afgiver, kan man både bestemme, hvor meget ammoniak materialet har optaget, og hvor stærkt ammoniakmolekylerne er bundet i saltet.

Figur 6 viser, hvor hurtigt der frigives ammoniak som funktion af temperaturen, når saltet opvarmes med $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Man ser tydeligt, at ammoniakken hverken afgives jævnt eller i et stort pust, men derimod som tre pulser med forskellig intensitet. Faktisk er arealet under den første top netop fire gange større end arealerne under de to sidste toppe, som til gengæld er lige store. Da der i alt afgives 6 mol NH_3 for hvert mol salt, og hver af de små toppe netop svarer til 1 mol NH_3 pr mol MgCl_2 , passer målingen med, at der først afgives fire mol NH_3 pr. mol ved en temperatur på ca. 400 K og derefter et mol af gangen ved højere temperaturer. Al ammoniakken frigives ikke på en gang, fordi bindingsenergiene for de enkelte ammoniakmolekyler ikke er ens. I det oprindelige $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ er alle ammoniakmolekyler godt nok bundet lige hårdt, men

når et molekyle forsvinder, ændres materialets struktur og dermed bindingsenergiene for de resterende molekyler. Dette fortsætter, så hver gang et ammoniakmolekyle frigives, ændres bindingsenergiene for de resterende molekyler. Ændringen betyder dog ikke nødvendigvis, at de resterende molekyler bliver hårdere bundet. De kan lige så vel blive svagere bundet, og det er netop det, der sker ved omdannelsen fra $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ til $\text{Mg}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$. Når materialet når en tilstrækkelig temperatur til at det første ammoniakmolekyle frigives, er det næste altså løsere bundet og frigives derfor med det samme, da materialets temperatur er højere end nødvendigt for at frigive det. Sådan fortsætter det, indtil der kun er to ammoniakmolekyler tilbage for hvert Mg atom. $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ er til gengæld mere temperaturstabil end $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, så nu skal materialet opvarmes yderligere for at frigive mere ammoniak. På samme måde er $\text{Mg}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ mere stabil end $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ og skal dermed varmes endnu mere for at frigive det sidste mol ammoniak og blive til ren MgCl_2 .

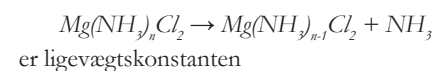


Figur 6. Hastighed for ammoniakfrigivelsen som funktion af temperaturen når $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ opvarmes med $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minut}$.

Den beskrevne udvikling i bindingsenergiene, efterhånden som ammoniakken frigives, kan også aflæses når $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ bruges i en større afgangsenhed. Når ammoniakken skal bruges som brændsel, er man ikke inter-

esseret i at få den ud i tre pulser, men derimod i at kunne styre strømmen af ammoniakgas, så den passer til behovet for energi. I sådan en reaktor kan man varme materialet op, indtil trykket i beholderen er tilpas højt, til at man kan dosere den nødvendige gasstrøm. Ved hele tiden at styre opvarmningen, så trykket er nogenlunde konstant, kan man lave en reaktor, der f.eks. leverer ammoniakgas i en jævn strøm i flere dage.

Hvert af de tre frigivelsestrin, der blev forklaret ovenfor, svarer til en ligevægt mellem tryk og temperatur. I den termodynamiske ligevægt for reaktionen



$$K = P_{\text{NH}_3}$$

og som altid gælder, at

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$$

$$\Leftrightarrow \ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

Således bliver ligevægtstrykket for reaktionen:

$$P_{\text{NH}_3} = \exp(-\Delta H/RT + \Delta S/R)$$

For hvert afgangstrin stiger ligevægtstrykket altså eksponentielt med temperaturen, så når det friske $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ varmes op, bliver trykket af ammoniak højere, desto højere temperaturen er. Når man tapper ammoniak, kan man derfor holde et konstant tryk i beholderen ved at holde temperaturen konstant. Materialet afgiver så ammoniak i samme hastighed, som det tappes for at opretholde tryk/temperatur-ligevægten. Sådan fortsætter det, indtil de første fire mol $\text{NH}_3/\text{mol MgCl}_2$ er tappet. Så har materialet ikke mere ammoniak at levere ved den tryk/temperatur-ligevægt, da den resterende ammoniak er hårdere bundet. Temperaturen i reaktoren må derfor øges, indtil ligevægtstrykket for frigivelse af ammoniak fra $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ giver det ønskede tryk i reaktoren. Når al $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ er omdannet til $\text{Mg}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$, sker det samme igen, og temperaturen må derfor øges endnu en gang for at

drive det sidste ammoniak ud af saltet.

Hvis man måler densiteten af $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ -pulveret, får man kun ca. $0,3\text{ g}/\text{cm}^3$. Den tilsvarende teoretiske densitet er $1,25\text{ g}/\text{cm}^3$, så i det fine pulver udgøres 75 % af volumenet altså af luft. Det betyder igen, at ligesom for metallydriderne er brintlagringskapaciteten af pulveret langt mindre end den teoretiske værdi.

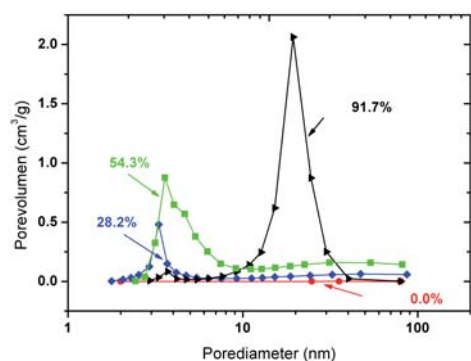
Det har til gengæld vist sig, at $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ kan laves til helt kompakte legemer, som f.eks. kan have form af piller. Materialetætheden i pillerne er over 95 % af det teoretisk mulige, så brinttætheden kommer altså meget tæt på at realisere det teoretiske potentiale af materialet. Dette er en meget væsentlig faktor for brintpillens potentiale.

Som tidligere nævnt er det kendt fra metallydriderne, at et lavt overfladeareal kan være et problem, når brinten skal frigives. Det har dog vist sig, at dette ikke er et problem i brintpillerne.

Forklaringen er, at metallydridpulveret udvider sig, når det optager ammoniak, og trækker sig sammen, når ammoniakken bliver frigivet igen. Når pillen afgiver ammoniak, har den derimod fuldstændig samme størrelse med og uden ammoniak. Uden ammoniak er den selvfølgelig lettere (ca. halvdelen af massen af den oprindelige pille var ammoniak), og pillestrukturen af det tilbageværende MgCl_2 er blevet skrøbelig. Dette betyder, at ammoniakken efterlader en porøs struktur af MgCl_2 .

Når man måler størrelsen og antallet af porer i en pille, som funktion af hvor meget ammoniak den har afgivet, kan man tydeligt følge udviklingen af den porøse struktur. Som forventet har den oprindelige pille et forsvindende lille porevolumen, mens det samlede porevolumen bliver større og større, når ammoniakken afgives. Ud fra målingerne (som vises i figur 7) kan man desuden se, at porernes størrelse

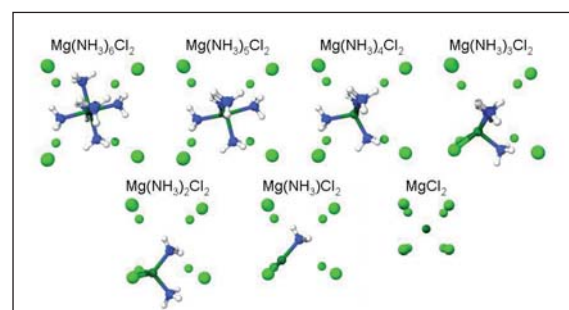
ændrer sig, når ammoniakken desorberes. Når de første fire ammoniakmolekyler forlader hvert magnesiumatom, dannes der porer i størrelsesordenen 3-5 nm ($3\text{-}5\cdot 10^{-9}$ m). Da denne afgivelse sker i hele materialet, inden det femte ammoniakmolekyle frigives (ved lidt højere temperatur), danner de følgende trin formentlig ikke nye porer. Det er til gengæld tydeligt fra målingerne, at de allerede dannede porer vokser markant til ca 20 nm i diameter under den sidste del af ammoniakfrigivelsen (de små porer forsvinder, mens der dukker større porer op).



Figur 7: Porestørrelsesfordelinger efter at forskellige procentdele af ammoniakken er frigivet. Før desorptionen af ammoniak begynder, er der ingen porositet. Den første fase af desorptionen giver porer med diameter omkring 4 nm, mens den sidste desorptionsfase fjerner de små porer og danner porer med diameter omkring 20 nm.

For at forklare, at det sidst afgivne ammoniakmolekyle fra hvert magnesiumatom har større betydning for porestørrelsen end de første fire ammoniakmolekyler tilsammen, er man nødt til at se på den atomare struktur af materialerne. Den mest sandsynlige atomare opbygning af hvert af desorptionens mellemprodukter er blevet bestemt med kvantemekaniske beregningsmetoder. Disse opbygninger kan ses i figur 8. Det ses tydeligt, at afstanden mellem Mg

og Cl i ren MgCl_2 er betydeligt mindre end i $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. Når der skal presses ammoniak ind imellem, bliver magnesiumioner og chloridioner tvunget væk fra hinanden, hvilket ses som en udvidelse af krystalgitteret (det gitter, der udgøres af chloridionerne). Ved at se på udviklingen i strukturen er det klart, at når først det første ammoniakmolekyle er kommet ind i strukturen, har den allerede givet sig meget og behøver kun at udvide sig lidt mere for at give plads til de næste ammoniakmolekyler.



Figur 8: Strukturer af $\text{Mg}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_2$ med $x=0\text{-}6$. De lysgrønne kugler repræsenterer chloridioner, de mørkegrønne er magnesiumioner, mens nitrogen er blå og hydrogen hvidt. Det ses, at krystalgitteret af chloridioner udvider sig betydeligt, når der skal være plads til ammoniak.

Når ammoniakken frigives igen, sker det samme, bare i omvendt rækkefølge. Når de første fire ammoniakmolekyler forlader strukturen, trækker krystalgitteret sig en smule sammen, men da det hænger sammen på alle leder og kanter, opstår der sprækker og revner mellem de enkelte krystalkorn. De dannede sprækker og revner kommer efterhånden til at være i hele materialet, og kan måles som porer. Når de næste to ammoniakmolekyler frigives, trækker krystalstrukturen sig mere sammen, og de allerede dannede sprækker udvider sig. Derfor vokser porerne, når det sidste ammoniak afgives.

På sit nuværende udviklingsstade er brintpilleren stadig primært et forskningsprojekt, og der foregår stadig fundamental forskning i metal-amminkompleksernes egenskaber som brintlagre.

Forskningsindsatsen indebærer bl.a. arbejde med at forbedre forståelsen af poresystemerne, så man kan optimere frigivelse og optagelse af ammoniak. Ud fra en teoretisk forståelse af

ammoniaks bindingsenergi til metalatomerne arbejdes der desuden med at designe nye, mere optimale salte til at bære ammoniakken og på at optimere de katalysatorer, som skal om-danne ammoniak til brint og kvælstof.

I samspil med den fundamentale forskning foregår desuden en del anvendt forskning i at designe de systemer, der skal til, for at brintpiller kan komme til at levere elektricitet til fremtidens samfund.

Forfattere



Ph.d. studerende
Rasmus Zink Sørensen



Lektor Tue Johannessen



Professor Claus Hviid
Christensen