

Energiopbevaring

– nøglen til en fossilfri fremtid

I Danmark har vi sandsynligvis tilstrækkelig vedvarende energi til at kunne undvære fossilt brændsel. Men det kræver, at vi kan opbevare enorme mængder energi. Hydrogen kan være nøglen til at opnå netop det.

H

HYDROGEN

Forfattere



Lars Haahr Jepsen,
ph.d.-studerende
larsj@chem.au.dk



Torben R. Jensen, lektor
trj@chem.au.dk

Begge ved iNANO og
Institut for Kemi
Aarhus Universitet

Bekymringen for at menneskeheden vil løbe tør for fossile brændsler, har fyldt en del gennem tiden. Men der findes stadig store mængder fossilt brændsel i jordskorpen, måske nok til at dække vores energiforbrug helt eller delvist i mere end 100 år ud i fremtiden. Til gengæld bekymrer vi os i stigende omfang for, at afbrændingen af kul, olie og naturgas er skyld i klimaændringer. Det er i dag den primære årsag til interessen for et vedvarende energisystem. Problemet er derfor ikke *mangel* på fossilt brændstof, men at vi har *for meget* af det.

Det har været karakteristisk for menneskets brug af fossilt brændstof, at forbruget har accelereret, hver gang vi har fundet en ny og mere effektiv måde at anvende det på – tænk blot på da dampmaskinen og forbrændingsmotoren blev opfundet. Økonomer har igennem mere end 100 år peget på, at jo mere effektivt, vi bruger energi, des mere vil forbruget stige. Derfor er mere effektiv udnyttelse af fossilt brændstof ikke en mulig global løsning på stigende

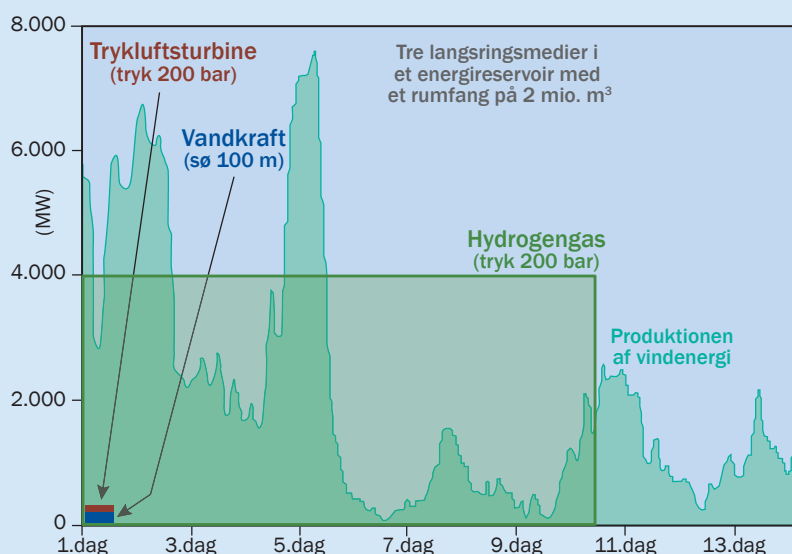
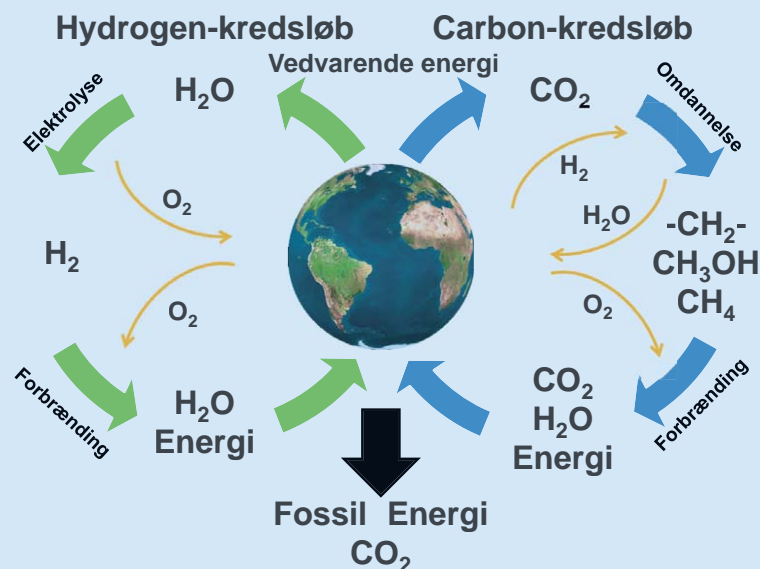
forurening og mængden af carbondioxid, CO₂, i atmosfæren. Danmark har haft et næsten konstant energiforbrug igennem årtier, hvor verdens energiforbrug samtidig er forøget. At vores energiforbrug ikke er steget i denne periode skyldes til dels, at vi i samme periode har flyttet en del industriel produktion ud af landet. Som enkeltpersoner tænker vi ofte på at spare på energien ved at vælge mere energieffektive hårde hvidevarer, elpærer, fjernsyn mv., men samtidig får hver husstand ofte flere og flere elektriske apparater.

Hydrogen til opbevaring af vedvarende energi

Hvis vi formår at opsamle den tilgængelige vedvarende energi til rådighed i Danmark i form af fx sol, vind og biomasse, er denne tilstrækkelig til at dække hele vores energiforbrug. Det store problem er, at sol- og vindenergi er meget varierende energistrømme – tænk fx på vindstille nætter, hvor hverken solceller eller vindmøller producerer strøm. Desuden kan vi kun forudsige vejret få

Materialer og råstoffers kredsløb skal være lukkede for at være bæredygtige, dvs. alt skal genbruges. Det skal også gælde vores energisystem. Carbon-kredsløbet (blå pile) er et alternativ til hydrogen-kredsløbet (grønne pile), hvor vedvarende energi kan bruges til at indfange carbondioxid fra luften og producere "bæredygtig" benzin. Den sorte pil illustrerer problemet ved fossilt brændstof, nemlig at denne CO₂-produktion ikke er et lukket kredsløb, men fører til stigende mængder CO₂ i atmosfæren.

Figur modificeret efter M. B. Ley et al. Mater. Today, 2014, 17, 122–128.



Figuren viser hvor voldsomt vindenergiproduktion kan variere over tid fra en vindmøllepark samt mulige energioptageringsmetoder. Vindenergien kan opbevares ved at komprimere luft, pumpe vand op i en højtbeliggende sø eller ved at producere hydrogen. Hvis vi betragter et rumfang på 2 mio. m³ som et hul i jorden eller en højt beliggende sø, kan der opbevares mere end 1.500 gange så meget energi ved at fylde hullet med hydrogen (200 bar) (grøn boks) sammenlignet med at pumpe 2 mio. m³ vand 100 m op i en sø (blå boks), som igen indeholder mere energi end trykluft (200 bar) (rødbrun boks). Det er nødvendigt, at kunne opbevare ekstreme mængder af energi for at gøre et vedvarende energisystem til en realistisk afløser for vores nuværende forbrug af fossilt brændstof. Udregningen viser, at hydrogen måske er vores eneste reelle mulighed til opbevaring af store mængder vedvarende energi.

Vindproduktionstal modificeret efter U. Eberle and D. R. von Helmholt (2010).

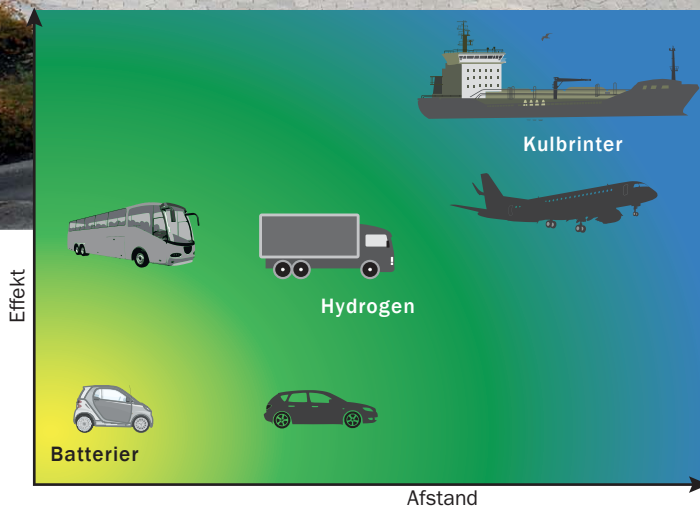
dage ud i fremtiden. Derfor er det altafgørende, at vi kan opbevare energien effektivt og i store mængder, der kan dække landets energibehov i dage, uger og måske måneder. Det er her hydrogen (brint, H₂) kommer ind i billedet. Hydrogen kan fremstilles ved spaltning af vand med vedvarende energi, hvorved der også produceres oxygen (ilt, O₂). Energien kan frigives igen, når hydrogen på et senere tidspunkt og måske et andet sted reageres med oxygen.

Hydrogen er carbon-frit og ugiftigt, og reaktionen med oxygen ved forbrænding eller elektrolyse i en brændselscelle giver energi og vand og ingen skadelige affaldsstoffer. Hydrogen er det letteste grundstof, og H₂ er den kemiske forbindelse af alle, der har det højeste vægtmæssige energiindhold, og det bruges derfor til raketbrændstof. Hydrogen skal fremstilles fra vand ved at tilføje energi, og H₂ siges derfor at være en *energibærer* og ikke en *energekilde*. Det kan udgøre en risiko, at hydrogen kan brænde i blandingsforholdet 4-75 % med luft, hvil-

ket er markant større end forholdet for benzin. Til gengæld er H₂ det mindste molekyle af alle og diffunderer derfor ekstremt hurtigt i luft, ca. 70 km/time. Derfor vil et udslip af hydrogen hurtigt spredes i modsætning til benzin, der spredes meget langsomt. Både teoretiske og praktiske studier peger på, at hydrogendrevne køretøjer er mindre brandfarlige end tilsvarende benzinkøretøjer.

Vedvarende energi i transportsektoren

Omkring 1/3 af det totale energiforbrug i Danmark går til transport, mens det er 2/3 i USA. Derfor er det vigtigt at få anvendelse af vedvarende energi implementeret i biler. Her kan hydrogen spille en vigtig rolle. Herning-virksomheden H2 Logic A/S er i dag en af verdens førende inden for hydrogenoptankning og har været i konstant vækst siden starten i 2003. I dag er der tre hydrogenpåfyldningsstationer i drift i Danmark, mens otte er under opførelse eller planlagt. Så allerede i dag kan man køre rundt i hele landet på hydrogen. Der



↑ En tankstation med brint i Holstebro, hvor en brintbil af mærket Hyundai ix35 er ved blive tanket.

Batteridrevne køretøjer er velegnede til korte afstande, men kræver lang genopladningstid (i størrelsesordenen timer). Hydrogenbaserede køretøjer har længere rækkevidde og markant kortere genopladningstid (~3 min) og har været anvendt til forskellige typer transportmidler som busser, biler, både og fly. Carbon-baseret brændstof fremstillet fra vedvarende energi kan være et bæredygtigt alternativ for langtrækkende fly og skibe.

er også H₂-fyldestationer i vore nabolande, Norge, Tyskland, England og Holland. Hyundai har som den første bilproducent åbnet for salget af deres ix35 brintbil i Danmark i 2014 og leverede i 2013 adskillige brintbiler til Københavns Kommune.

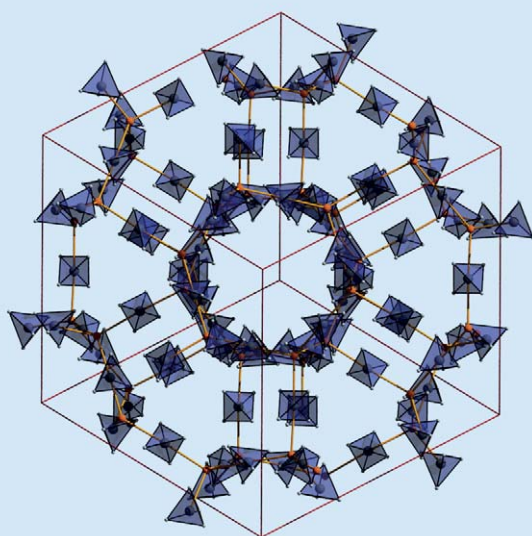
Hyundai ix35 på hydrogen er identisk med sin søster på benzin og præsterer en rækkevidde på mere end 500 km på én optankning (5 kg H₂ ved 700 bar), som kun tager tre minutter. Fremdriften er elektrisk og næsten lydløs, idet hydrogen omdannes til strøm og varme i en brændselscelle, og med vand som eneste udstødningsgas. Brændselscellen kan omdanne måske halvdelen af den kemiske energi i hydrogen til strøm og fremdrift, og resten kan blive til varme i køretøjet. Et tilsvarende batteridrevet køretøj vil om vinteren miste noget af sin energi til fremdrift, hvis noget strøm skal bruges til at opvarme køretøjet. Tilsvarende planlægger Toyota at markedsføre hydrogenbaserede biler i 2015 i Danmark, England og Tyskland, hvor man regnes for at være langt fremme med hydrogeninfrastruktur.

Planen er, at der skal være 10 hydrogentankstationer i Danmark i 2016. Og med en investering på ca. 2 mia. kroner kan der opføres yderligere 200 rundt i landet, som forhåbentlig fører til op i mod 100.000 hydrogenbaserede køretøjer på de danske veje i 2025, vurderer H2 Logic A/S i Herning. Måske kan det få interessen til at stige, så der på sigt måske er 1.000 påfyldningsstationer i landet, og at ca. 50 % af alle biler er drevet af strøm fra en brændselscelle.

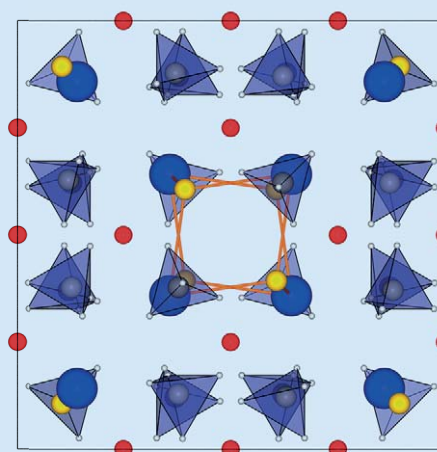
Det Strategiske forskningsråd støtter et større Dansk forskningsprojekt, *HyFillFast*, som har til formål at designe et helt nyt koncept, hvor hydrogen opbevares både som gas ved højt tryk (700 bar) og i et fast stof. I dette projekt skal der også udvikles nye metoder til hydrogenkomprimering, som er mere energieffektive og som ikke opvarmer gassen så meget som i dag. Forskningen foregår i et forpligtende interdisciplinært samarbejde mellem Aarhus Universitet, DTU, H2 Logic A/S og internationale samarbejdspartnere og i tæt sparring med verdens førende bilproducenter.

Kemisk forbindelse	Hydrogen- og Energi-tæthed		pr. masse		Temperatur for H ₂ afgivelse (°C)
	(g H ₂ /L)	(MJ/L)	(vægt% H ₂)	(MJ/kg)	
LiBH ₄	123	14,7	18,5	22,2	380
γ-Mg(BH ₄) ₂	82	9,9	14,9	17,9	250
δ-Mg(BH ₄) ₂	147	17,6	14,9	17,9	250
NaAlH ₄	94	11,3	7,5	9,0	210
Li ₂ Al(BH ₄) ₅ ·6NH ₃	151	18,1	17,6	21,1	75
NH ₄ BH ₄	151	18,1	24,5	29,4	85
Mg(BH ₄) ₂ (NH ₃ BH ₃) ₂	137	16,4	17,4	20,9	75
Tryktank, p(H ₂) = 700 bar*	~28	~3,4	~3	~3,6	25
Benzin	-	32,0	-	43,9	-

Tabel med hydrogen- og energitætheder og temperaturer for hydrogenafgivelse for udvalgte metalhydrider sammenlignet med hydrogen i en tryktank og benzin. Nogle metalhydrider indeholder store mængder hydrogen pr. rumfang og pr. masse og er derfor et kompakt alternativ at opbevare hydrogen på.
(* Værdier angivet inkluderer rumfang og masse af tryktanken).



Krystalstruktur af det første nanoporøse metalhydrid, γ-Mg(BH₄)₂. På billedet er Mg vist som en orange kugle, mens BH₄⁻ anionen er mørkeblå.



Strukturen af en ny litiumionleder, LiCe(BH₄)₃Cl (venstre), der indeholder isolerede komplekse anioner [Ce₄Cl₄(BH₄)₁₂]⁴⁻ (højre), der bliver ladningsbalanceret af Li⁺-kationer. Li, Ce og Cl er vist som hhv. røde, blå og gule kugler, mens BH₄⁻ er mørkeblå. Positionerne, hvor Li⁺ er placeret, er kun 2/3 fyldte, hvilket medfører at Li⁺ kan "hoppe" rundt i strukturen, som derfor har en meget høj ledningsevne selv ved stuetemperatur.

Nye materialer til opbevaring af hydrogen

Ved Center for Materiale Krystallografi, tilknyttet Institut for Kemi og Interdisciplinært Nanoscience Center ved Aarhus Universitet, forsker vi intenst i fremstilling af nye hydrogenholdige materialer. Hydrogen har en mangfoldig kemi, som har ført til opdagelsen af en række nye kemiske forbindelser de seneste år.

Siden slutning af 1990'erne har komplekse metalhydrider været undersøgt som potentielle hydrogenopbevaringsmaterialer, da de ofte har høj hydrogentæthed både pr. rumfang og pr. masse (se tabel). I disse forbindelse er hydrogen typisk kovalent bundet til grundstoffer som bor, nitrogen eller aluminium. Mange af de nye materialer er for stabile og skal opvarmes til for høje temperaturer for at frigive hydrogen, og det er vanskeligt at få dem til at optage H₂ igen. Vi har fundet forskellige metoder til at sænke denne temperatur, eksempelvis ved at tilsætte katalysatorer eller andre metalhydrider, så der sker en favorabel kemisk reaktion. I forbindelse med et EU-

støttet forskningsprojekt, *Bor4store*, er vi ved at lave en demonstrationsenhed bestående af en metalhydrid-tank med blandingen 2LiBH₄-MgH₂ og en brændselscelle. Denne blanding kan opbevare 11 vægtprocent H₂, som afgives og optages ved ca. 350 °C.

Det første nanoporøse metalhydrid, γ-Mg(BH₄)₂, blev opdaget på Aarhus Universitet. Stoffet har 30 % hulrum i strukturen og kan absorbere forskellige små molekyler, bl.a. hydrogen, og derved danne forbindelsen, γ-Mg(BH₄)₂·2H₂, som har et ekstremt højt hydrogenindhold på 20 vægtprocent. Udsættes forbindelsen for højt tryk, kolliderer strukturen til en ny variant, δ-Mg(BH₄)₂, med et ekstremt rumfangsmæssigt hydrogenindhold på 147 g H₂/L. Det er mere end dobbelt så meget som flydende hydrogen, der har en densitet på 71 g H₂/L. Det viser, at der er meget stort perspektiv i at undersøge mulighederne for opbevaring af hydrogen på fast form.

Hvis vi forestiller os, at en bil skal bruge 5 kg hydrogen for at opnå en rækkevide på 500 km, vil denne

Nye anvendelser af metalhydrider

(A) Magnesiumhydrid anvendes allerede i dag til faststof-hydrogen-opbevaring på stor skala.

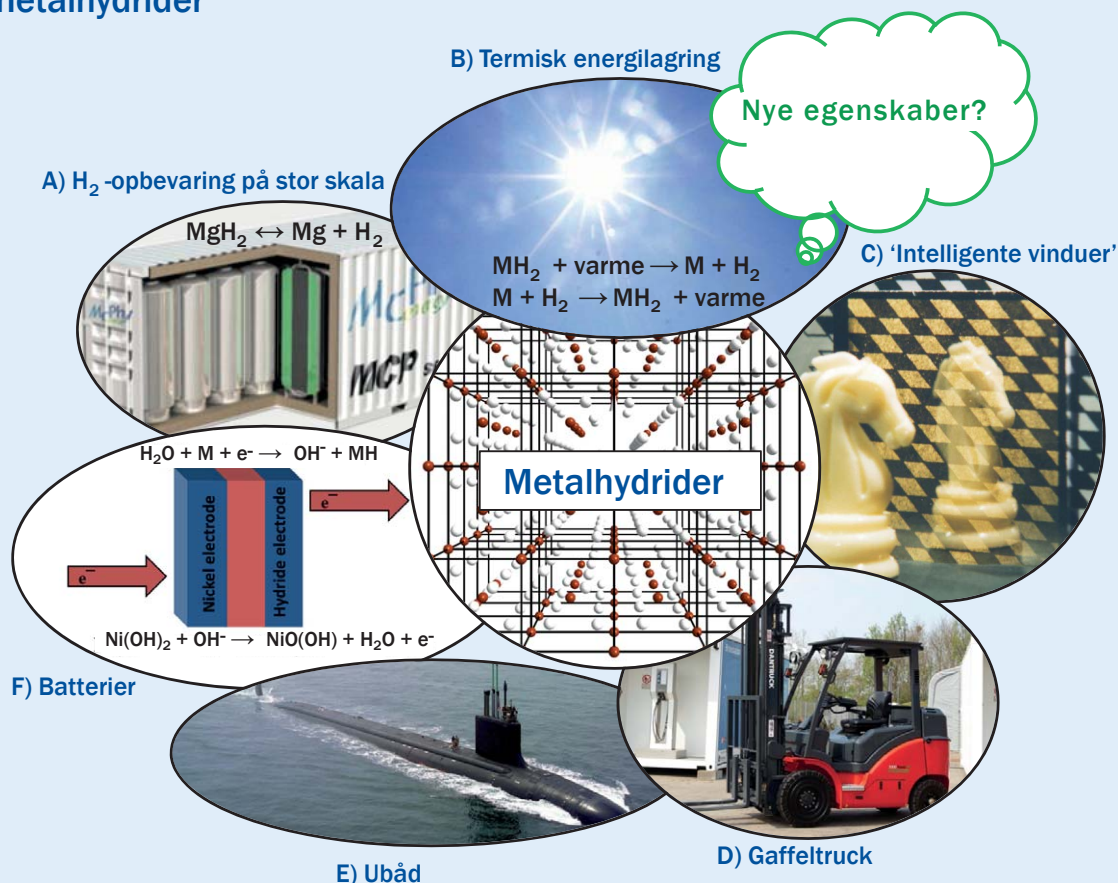
(B) Den store varmeudveksling under hydrogenfrigivelse og -optagelse kan benyttes til lagring af varme fra solfangere.

(C) Nogle metalhydrider skifter mellem at være gennemsigtige og reflekterende afhængig af hydrogenindholdet, hvilket kan anvendes i "intelligente vinduer", der kan mørklægges ved at tilføje lidt hydrogen.

(D) Nogle metalhydrider virker fortræffeligt til brintopbevaring, men med den eneste ulempe, at de er for tunge. Dette kan udnyttes som modvægt i gaffeltrucks

(E) Faststof-hydrogenopbevaring kombineret med en brændselscelle anvendes også i ubådsmotorer, da det tillader lange operationer under vand, der tilmed er lydløse.

(F) Metalhydrid-batterier er kommercielle i dag.



Figur modificeret efter M. B. Ley et al. Mater. Today, 2014, 17, 122–128.

mængde fylde 60 m^3 hydrogengas ved stuetemperatur og trykket 1 bar, svarende til en ballon med en diameter på 5 m. Den samme mængde hydrogen vil kun fylde 34 L og have en vægt på 34 kg, hvis den bliver opbevaret i det nye stof $\delta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$.

Mange anvendelser

Mange af de nye komplekse metalhydrider, som man oprindeligt har fremstillet med hydrogenopbevaring for øje, har vist sig at have andre fascinerende egenskaber. Eksempelvis kan nogle metalhydrider transportere litium-ioner og derfor bruges i batterier, mens andre kan skifte mellem at være transparente og reflekterende, hvilket kan bruges i moderne sensorer eller i "intelligente vinduer". Ved Aarhus Universitet har vi fremstillet en ny type litium-ionleder baseret på sjældne jordarter, $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ (hvor M kan være de sjældne jordarter La, Gd og Ce). På grund af krystalstrukturen har materialet en meget høj ledningsevne selv ved stuetemperatur.

Forskningen i hydrogenholdige forbindelser har også ført til opdagelsen af en række helt nye "perovskit-type-forbindelser". Perovskit henviser til krystalstrukturen og er navngivet efter et mineral. Forbindelser med perovskit-strukturer kan have grundlaget for en lang række vigtige materialeegenskaber. Det kan fx være piezoelektricitet (hvor en meka-

nisk påvirkning kan danne en elektrisk strøm, hvilket anvendes i nogle engangsligter), superledning (hvor elektrisk strøm kan passere nærmest uden modstand) og optiske egenskaber som lysudsendende dioder med forskellige farver.

De nye hydrogenholdige perovskit-materialer har stor strukturel fleksibilitet, og egenskaberne kan designes ved valget af grundstoffer. Den nye forskning giver muligheder for kontrolleret at designe nye forbindelser med ønskede forbedrede egenskaber, hvilket er et stort gennembrud inden for materialeforskning.

Der er ingen tvivl om, at energiopbevaring er alt-afgørende i et fremtidigt energisystem baseret på varierende mængder af vedvarende energi. Hydrogen er måske den eneste løsning til at opbevare de store mængder energi, der kræves. Og det virker. I to mindre demonstrationsbyer i Japan er 150 huse installeret med brændselsceller, der producerer strøm og varme, mens biler, scootere og busser kan tanke hydrogen på tankstationerne. Resultater peger på, at energieffektiviteten er ca. dobbelt så stor både for produktion af strøm i biler (~40 %) og for varme- og strømproduktion i folks huse (~70-80 %) sammenlignet med konventionelle metoder. Der er også forsøgshuse i Danmark, som forsynes med strøm og varme fra hydrogen og brændselsceller. ■

Videre læsning

Sustainable Energy – without the hot air, David JC MacKay, UIT, CAMBRIDGE. (Frit tilgængelig på www.withouthotair.com).

M. B. Ley, L. H. Jepsen, Y.-S. Lee, Y. W. Cho, J. M. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, M. Rokni, J. O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, J. E. Jørgensen, F. Besenbacher and T. R. Jensen, Mater. Today, 2014, 17, 122–128.

L. Schlapbach, Nature, 2009, 460, 809–811

U. Eberle and D. R. von Helmolt, Energy Environ. Sci., 2010, 3, 689–699.