

# Lagring av hydrogen

Hege Bjørnsen, Torgunn Garberg, Veronica Charlotta Henøen og Merete Tverdal<sup>1</sup>

27. oktober 2006

<sup>1</sup>TFY14 Funksjonelle materialer

## Innhold

<b>1 Innledning</b>	<b>1</b>
<b>2 Komprimert hydrogen</b>	<b>2</b>
2.1 Kompresjon . . . . .	2
2.2 Høytrykksylinder . . . . .	3
2.3 Stasjonær lagring . . . . .	4
2.4 Innkapslet hydrogenlagring . . . . .	6
<b>3 Flytende hydrogen</b>	<b>6</b>
3.1 Flytendegjøring . . . . .	6
3.2 Oppbevaringstanker . . . . .	6
3.3 Kryogene trykktanker . . . . .	8
<b>4 Adsorpsjon på faste stoffer</b>	<b>9</b>
4.1 Zeolitter og metall-organiske komponenter . . . . .	9
4.2 Aktivt karbon . . . . .	10
4.3 Nanomaterialer av karbon . . . . .	11
<b>5 Absorpsjon i faste stoffer</b>	<b>13</b>
5.1 Metallhydriter og hydrogenlagring . . . . .	13
5.2 Interstitielle og komplekse metallhydriter . . . . .	15
5.3 pcT-kurver . . . . .	16
5.4 Eksempler . . . . .	17
<b>6 Kjemisk lagring av hydrogen</b>	<b>19</b>
6.1 Kjemiske hydriter . . . . .	20
6.2 Komplekse metallhydriter . . . . .	21
6.3 Lagringskrav til kjemiske hydriter . . . . .	22
6.4 Organiske hydriter og hydrokarboner . . . . .	23
6.5 Vurdering av organiske hydriter og hydrokarboner . . . . .	23
<b>7 Avslutning</b>	<b>25</b>
<b>Referanser</b>	<b>28</b>

## 1 Innledning

Hydrogen finnes ikke fritt i naturen og må fremstilles av hydrogenholdige forbindelser, for eksempel naturgass eller vann. Dette gjør hydrogen til en energibærer og ikke en energikilde. I dag produseres 90 % av hydrogenet fra fossilt materiale og omtrent 4 % fra elektrolyse av vann. I framtiden håper man på at en stor andel av hydrogenproduksjonen skjer ved elektrolyse av vann med energi fra fornybare energikilder. Hydrogenet fungerer som en lagringsplass for denne energien, som kan benyttes i brenselceller eller forbrenningsmotorer. Dette kan utnyttes i transportindustrien og i stasjonære turbin- og brenselcelle kraftverk. Forbrenningen av hydrogen forårsaker svært små mengder forurensning. [1]

Interessen for hydrogen som energibærer startet på midten av 1970-tallet, i det verden opplevde oljekrisen. Forbedringer i energimarkedet i andre del av 1980-tallet førte til minkende interesse. På 1990-tallet begynte interessen gradvis å øke igjen, da det ble satt større fokus på miljøet. Siden har man kommet langt innen produksjon, lagring og utnyttelse. [2]

Hydrogen er en gass med svært lav tetthet ved normalt trykk og romtemperatur. Flytende fase oppstår først ved 22 K, som gjør at flytendegjøring krever en stor del energi. Dette gjør lagringen til en svært utfordrende oppgave. Det finnes tre hovedmåter å lagre hydrogen på: komprimert, i flytende fase eller i et fast stoff. Lagring i fast stoff gjøres ved adsorpsjon, absorpsjon og kjemiske reaksjoner. To viktige funksjoner må være til stede: Det ene er systemer for stasjonær lagring, som forsyning av elektrisitet, varme og kjøling til husholdning og industri. Det andre er lagringssystemer for mobile applikasjoner. [1] International Energy Agency (IEA) har satt et langsigtt mål på 5 vekt% reversibelt lagret hydrogen ved en temperatur på under 80 °C. Department of Energy (DOE) i USA har satt seg et mål på 6 vekt% innen 2010 og 9 vekt% innen 2015. [1]

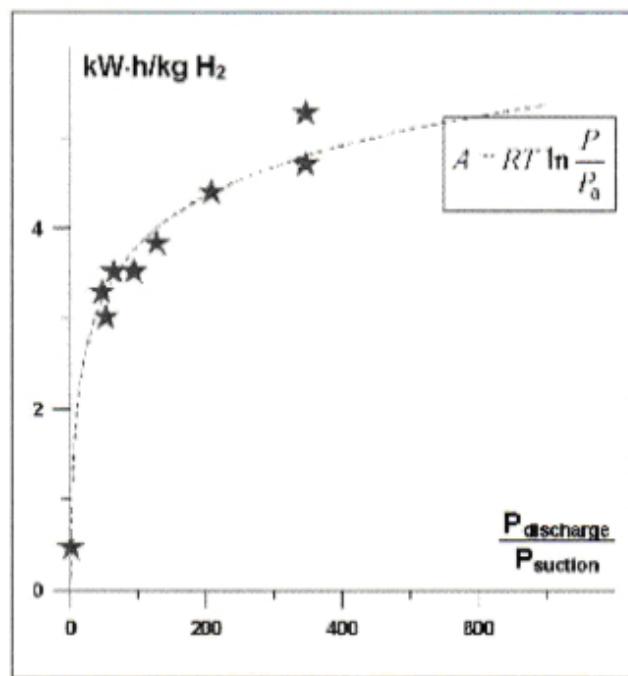
Vi tar først for oss lagring av komprimert hydrogen, som er den hyppigste brukte metoden. Kapittel 3 omhandler flytende hydrogen, som også er en velutviklet teknologi. Her omtales i tillegg en litt nyere metode med oppbevaring i kryogene tanker, der man kombinerer effekten av trykk og lave temperaturer. I kapittel 4 beskrives lagring ved adsorpsjon, der man lagrer hydrogen på overflaten av et stoff. Absorpsjon omtales i kapittel 5, hvor det er sett på metallhydrid og frigjøring av hydrogen ved tilførsel av varme. Siste kapittel omhandler kjemisk lagring, hvor atomært hydrogen blir kjemisk bundet til lagringsmediet for så å bli frigitt gjennom en kjemisk reaksjon.

## 2 Komprimert hydrogen

På grunn av hydrogengassens lave tetthet må gassen komprimeres ved lagring av hydrogen i gassfase. Lagringstrykket vil avhenge av leveringstrykket og hvilke mengder som skal lagres. Materialets kostnader, størrelsen på tanken og komprimeringskostnader må også vurderes for å finne det optimale lagringstrykket. Komprimert hydrogen i gassflasker eller trykkbeholdere er den vanligste måten å lagre hydrogen på i dag. [1]

### 2.1 Kompresjon

Kompresjon av gass krever energi. Denne energimengden er omtrent proporsjonal med logaritmen til trykkforholdet og har derfor bare en moderat økning i forhold til tykkøkningen (se Figur 1). For å minske transportkostnader og gjøre lagringen mer praktisk undersøker man derfor stadig muligheten til øke trykket i tankene. Den komprimerte gassen kan lagres i en høytrykksylinder, i en stasjonær lagringsbrønn eller i spesialtilpassede glasskuler. [3]

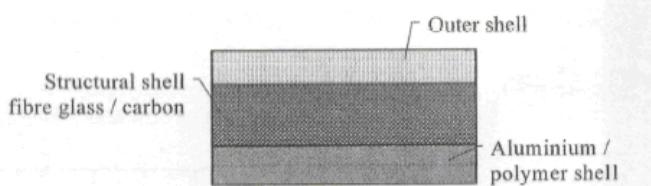


Figur 1: Energibehov ved komprimering av hydrogen med et inngangstrykk på 1 bar. ( $A$  = arbeidet,  $R$  = gasskonstanten,  $P$  = sluttrykket,  $P_0$  = starttrykk,  $T$  = temperatur) [3]

## 2.2 Høytrykksylinder

En trykktank må kunne fylles og tappes med hydrogen gjentatte ganger. Det viser seg at ståltanker har denne egenskapen, og de fleste lagringstanker er laget av nettopp dette materiale. Trykket ligger mellom 10 og 450 bar, og man finner tanker fra 10 Nm<sup>3</sup> helt opp til flere titusener Nm<sup>3</sup> ( $1\text{Nm}^3 \approx 1\text{kg}$ ). En standard høytrykksylinder i Norge er på 50 liter og har et trykk på 200 bar. Vektprosenten i høytrykksylindere ligger på 2 – 3 %. For å øke vektprosenten kan man øke arbeidstrykket. Dette kan gjøres ved å senke tankens vekt ved å bruke lettere materialer, for eksempel aluminium. [1]

Det har også blitt utviklet høytrykksylindere av kompositmateriale. Disse tankene består av et tynt lag av aluminium eller polymerer, som igjen er dekt av et lag kompositt materiale og deretter et ytre beskyttende lag (se Figur 2). Man kan da få et trykk på opptil 690 bar og vektprosenten er hele 80 % høyere enn for de vanlige ståltankene. Disse er langt dyrere enn de vanlige ståltankene, men markedspotensialet er stort. Den høye vektprosenten gjør at de med fordel kan brukes som lagringstanker i biler. Disse tankene fyller DOEs kriterium for mobile tanker på 9 vekt% innen 2015. [3]

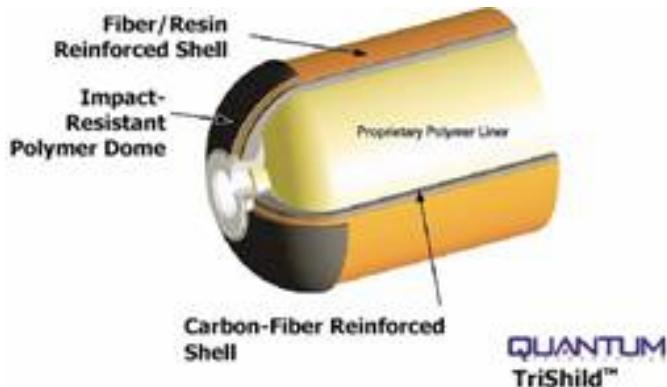


Figur 2: Den materielle sammensetningen av veggen til en komposittank [3]

Kompositt er fiberarmerte plastprodukter. De vanligste kompositmaterialene er glassfiber og karbonfiber, der glassfiber er det som blir mest brukt. Plastmaterialer som benyttes i kompositløsninger er herdeplaster og termoplaster. Kompositmaterialene har høy styrke og lav vekt, i tillegg til at det trenger lite vedlikehold. De er termisk isolerende og har lav utvidelseskoeffisient. En annen fordel er at de har en utmerket korrosjonsbestandighet. Glassfiber har i tillegg den egenskap at det er elektrisk isolerende. Karbonfiber er vesentlig lettere, sterkere og/eller stivere, men er mye dyrere. Figur 3 viser bilde av en komposittank. Tabell 1 viser essensielle data for lagring av hydrogen i komposittanker. [3]

Tabell 1: Essensielle data for lagring av hydrogen i komposittanker [1]

Parameter	Enhett	Kommersielt tilgjengelig	Prototyper
Trykk	bar	200-250	350-700
Spesifikk vekt av sylinder	kg/l	0,3-0,5	0,15-0,20
Massetetthet	vekt%	5-7	10,5-13,8
Volumtetthet	g/l	14-18	22-40



Figur 3: Komposittank med et lag polymer innerst, deretter ett lag karbonfiber og ett lag fiber eller harpiks. Ytterst på tanken er det forsterkende polymerer. [4]

Fordelen med å lagre hydrogen i cylindere er at det er enkelt å frigi gassen og at oppfyllingen av tanken ikke krever noe energi. Hovedproblem ved bruk av høytrykksylinder ligger i sikkerheten. Blandingen av luft og hydrogen er eksplosiv og det skal svært små energimengder til for å antenne gassen. Flammene er fargeløse og brer seg veldig fort. En annen utfordring er hydrogenkompresjon, som er en komplisert og kostbar prosess. Den volumetriske tetheten er enda ikke så høy som ønskelig. [3]

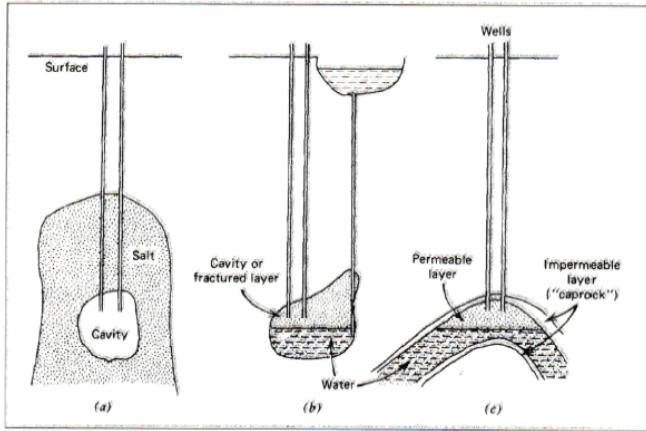
### 2.3 Stasjonær lagring

Ved stasjonær lagring har tankens vekt liten betydning og man setter først fokus på materialpriser. Trykket er vanligvis lavere, men til gjengjeld har man et større volum til disposisjon. Også her er stål det materiale som brukes mest. Et eksempel på dette er fylletanker i Island der man bruker ståltanker på  $1,3 \text{ m}^3$  med et trykk på 440 bar. Veggene på tanken er 5 cm tykke og tankens vekt er hele 6,3 tonn. Vektprosenten av hydrogen blir selvfølgelig lav (ca. 1 vekt%), men dette har altså lite betydning siden det er en stasjonær tank. Dersom tanken skal oppbevares på områder som er lite tilgjengelig må man derimot ta hensyn til størrelse og vekt på grunn av kostnadene transporten vil medføre. [1]

Ved lagring i store tanker er det viktig å etterlate ca. 50 % av gassen for å holde tanken stabil. Denne gassen er ikke tilgjengelig for bruk og forårsaker 25 % av de årlige kapitalkostnadene. Noe av gassen vil dessuten etter hvert lekke ut (1 – 3 %). [3]

Man kan også lagre hydrogengass i naturlige eller kunstige huler i berggrunnen, en metode som er blitt brukt ved lagring av naturgass. Volumkapasiteten kan være opp i flere millioner  $\text{Nm}^3$  og behovet for kompresjon er ikke alltid til stede. Dette kan gjøres i saltgruver, i huler i berggrunnen eller i underjordiske elver. [3]

Ved å spyle vann ned i saltgruver vil noe av saltet bli presset opp til overflaten og et



Figur 4: Hydrogenlagring i underjordisk elv [5]

hulrom blir utformet. Denne metoden har blitt utført flere ganger i forbindelse med lagring av naturgass. Huler i fjellgrunnen kan være oppstått naturlig, for eksempel tømte olje og gassbrønner, eller ved utgravninger. Dersom en utgravning er nødvendig vil det være langt dyrere enn å benytte seg av saltgruver, men til gjengjeld er antall saltgruver som finnes sterkt begrenset. Både naturlige og utgravde huler må forsegles nøyne for å unngå at hydrogenet siver ut. [3]

I underjordiske elver finnes det også en lagringsmulighet. Man kan fjerne noe av vannet og får da en lagringsplass for hydrogenet. En forutsetning er at vannkanalen bøyer seg oppover, slik at hydrogenet blir holdt på plass av vann på begge sidene (se Figur 4). I tillegg må lagene over og under vannkanalen bestå av materiale som hydrogenet vanskelig kan trenge igjennom, for eksempel leire. Denne lagringsmuligheten har vi over store deler av verden, med unntak av områder med ren fjellgrunn. [5]

Bakdelen med underjordisk lagring er at man aldri har noe garanti for at prosjektet vil bli vellykket. Hulens faktiske egenskaper vil først bli avdekket i det operasjonen er fullført. Muligheten er til stede for at saltgruven ikke holder godt nok på gassen, at fjellet rundt hulen er mer ustabilt enn man forventet eller at lagene ved den underjordiske kanalen var mer gjennomtrengbar for hydrogen enn man trodde. Stabiliteten i gruven er også avhengig av variasjoner i trykk og temperatur. Temperaturen kan man kontrollere ved å kjøle gassen før lagring. Trykket kan holdes stabilt ved å forandre volum, noe som skjer naturlig ved lagring i underjordiske kanaler, eller ved å koble reservoaret sammen med et reservoar på bakkenivå. [5]

Store underjordiske hydrogenlagringssystemer finnes det ikke mange av, men det har tidligere blitt lagret kullgass med store mengder hydrogen i berggrunnen i Tyskland og Frankrike. Metodene har hovedsaklig blitt brukt til å lagre hydrogengass, men det har også blitt brukt som heliumlagring i Texas (ca 300 millioner m<sup>3</sup>). Dette har vist at det er mulig å lagre gass på denne måten uten at lekkasjetapet blir for stort. Den optimale

lagringsmåten av denne typen er lagring i porøst bergmateriale. Gassen kan da sive inn i berggrunnen og lagres der ved at man tetter bergområdet rundt gassen med ferskvann eller saltvann. [3]

## 2.4 Innkapslet hydrogenlagring

Denne muligheten ble oppdaget under studier av laserindusert kjernefusjon. Ved å bruke en sprayteknikk kan man lage små hule glasskulene med  $5 - 500 \mu\text{m}$  i diameter. Disse glasskulene er gjennomtrengelige for hydrogen ved moderate temperaturer. Oppfyllingen skjer ved  $200 - 400^\circ\text{C}$  og ved et trykk på  $350 - 630$  bar og tar omtrent en time. Resultatet er en lagringsmetode med hele 10 vekt% hydrogen. Denne metoden er imidlertid mer energikrevende enn komprimering. I tillegg har man et hydrogentap på opptil 50 % etter 100 – 110 dager. Dette fordi glasskulene blir ødelagte, for eksempel ved transport, og fordi en del av hydrogenet lekker ut igjen. På grunn av høye kostnader og lav effekt er ikke denne lagringsmetoden særlig gunstig. [3]

# 3 Flytende hydrogen

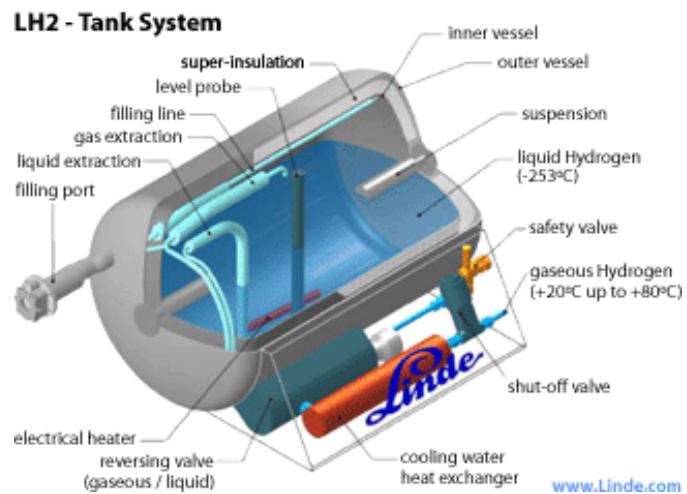
## 3.1 Flytendegjøring

Lagring av flytende hydrogen krever en temperatur på 20 K. Nedkjølingen krever mye energi og omtrent 30 % av energien i hydrogengassen går tapt i denne prosessen. Denne typen lagring foretrekkes derfor ikke i anlegg der virkningsgraden er liten i utgangspunktet. For å få hydrogen over i væskefase kreves svært ren hydrogen. Hydrogenet må igjenom flere omganger med kompresjon, nedkjøling med nitrogen eller helium og utvidelse. Den komplekse prosessen og de høye kostnadene ved investering og drift gjør at denne metoden er utelukket for mindre stasjonære energisystemer. [3]

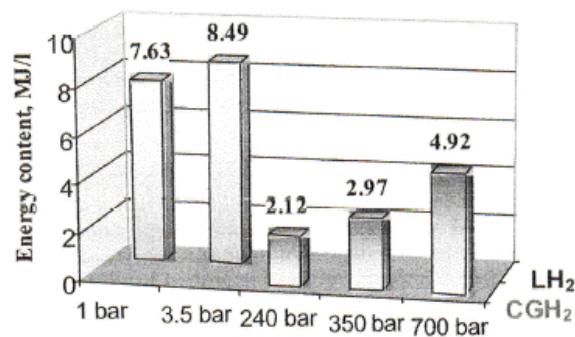
## 3.2 Oppbevaringstanker

Oppbevaringstankene består av en innertank og en yttertank med isolasjonsmateriale eller høyvakuum imellom (se Figur 5). Energitetheten er høy, men det er vanskelig å hindre varmeoverføring og over tid vil noe av hydrogenet fordampe. [6]

De vanligste tankene er sylinderformet med et trykk på mellom 1 og 1,3 bar. Etter hvert som behovet har meldt seg har det også blitt laget tanker i forskjellige former. Tankene kan lagre mer hydrogen enn høytrykkssylinder. Hydrogen i flytende form har også større energitethet enn hydrogen som er komprimert. Figur 6 viser energiinnhold i flytende hydrogen ved 1 og 3,5 bar sammenlignet med komprimert hydrogen ved 240, 350 og 700 bar. Det spesifikke energiinnholdet viser seg å være 1,6 - 4 ganger høyere enn i trykktanker av kompositt materiale. [3]



Figur 5: Biltank beregnet på flytende hydrogen. [6]

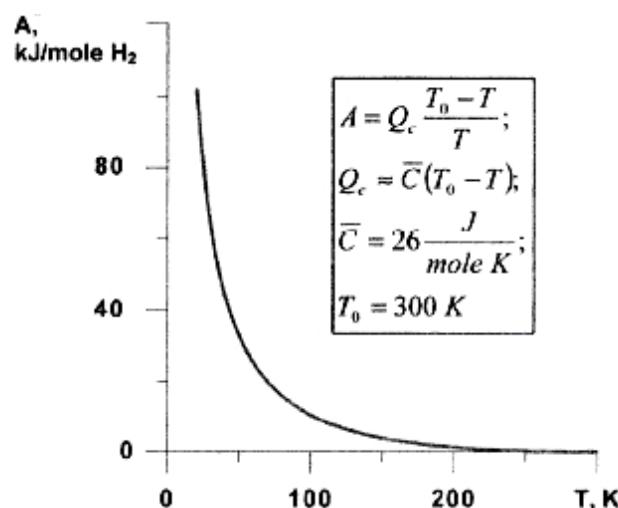


Figur 6: Energiinnhold i flytende hydrogen (LH<sub>2</sub>) og komprimert hydrogen (CGH<sub>2</sub>). [3]

Små tanker er produsert til bruk i biler, til laboratorier og til industrien. Disse tankene har mye høyere avgassingstap enn de store tankene og lagringskapasiteten blir derfor begrenset. I dag får man tanker på opp til noen titusen liter hydrogen. Slike stasjonære tanker har et daglig avgassingstap på omkring 0,1 %. [1]

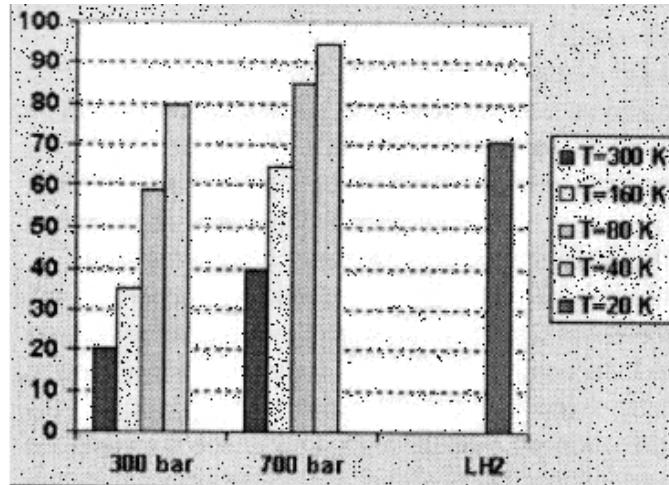
### 3.3 Kryogene trykktanker

I kryogene trykktanker kombineres effekten av trykk og temperaturer. En vanlig trykktank av aluminium, med et lag glass- eller karbonfiber, blir omgitt av en kryogen tank med varmeisolasjon. Lagringstanken kan fylles med komprimert eller flytende hydrogen. Periodisk kjøling av trykktanken har vist seg å øke materialstyrken, noe som kan tyde på at behandlingen herder materialet. Denne lagringsmetoden reduserer også avgassingstap. [1]



Figur 7: Energien som kreves for å kjøle hydrogen [3]

Nedkjølingen fra romtemperatur til 50 K krever relativt lite energi i forhold til energien som kreves for å kjøle gassen fra 50 K og ned til kondenseringstemperaturen på 20 K (se Figur 7). I tillegg til den relativt beskjedne energimengden nedkjøling til 50 K krever, oppnår man en større volumetrisk tetthet. Ved å kombinere nedkjølingen med kompresjon vil man kunne oppnå enda høyere volumetrisk tetthet enn ved ren flytende hydrogen (se Figur 8). Kryogen trykklagring krever altså mindre energi i tillegg til at investeringskostnadene kan bli lavere enn for systemer som er beregnet kun på flytende hydrogen. Man anser derfor denne lagringsmåten som svært interessant med stort potensial. [1]



Figur 8: Volumetrisk tetthet (g/l) av komprimert og flytende hydrogen ved ulike temperaturer [1]

## 4 Adsorpsjon på faste stoffer

Adsorpsjon er en prosess der molekyler og partikler bindes til en overflate og former en molekylær eller atomisk film. Bindingen til overflater er ofte svak og reversibel, og den motsatte prosessen kalles som ved absorpsjon for desorpsjon [7].

Vi har tre hovedtyper av hydrogenadsorbenter:

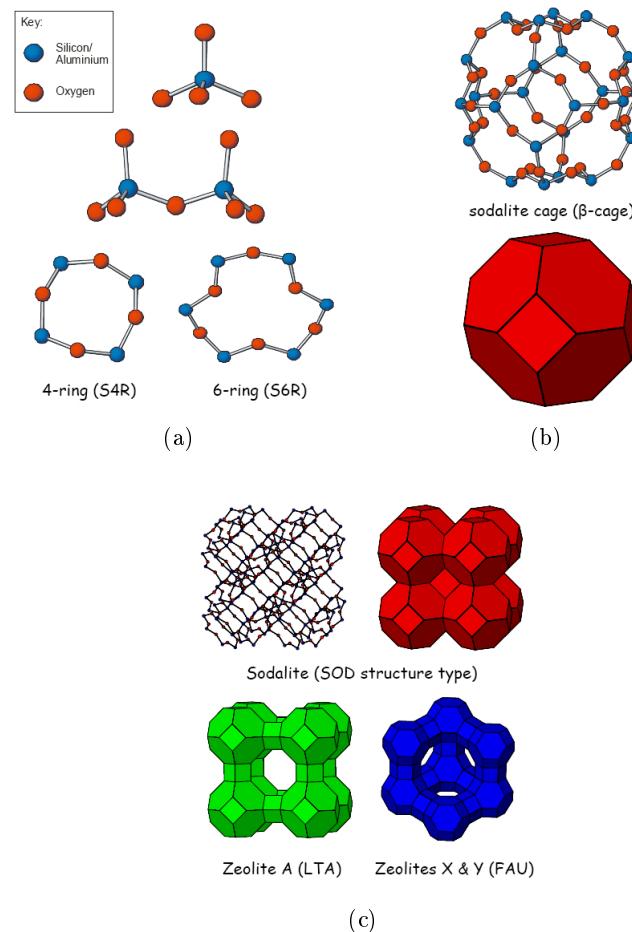
- Zeolitter og metall-organiske adsorbenter
- Aktivt karbon
- Karbon nanomaterialer

[3]

### 4.1 Zeolitter og metall-organiske komponenter

Zeolitter er en type mikroporøse materialer, som kan adsorbere hydrogen molekylært på overflaten (se Figur 9). På grunn av materialets lave tetthet er den volumetriske lagringstettheten lavere enn for komprimert hydrogen ved romtemperatur, men zeolitter kan ha potensial for hydrogenlagring ved lave temperaturer og middels høye trykk. [1]

Grunnen til at zeolitter egner seg for hydrogenlagring er at de har et spesifikt overflateareal på inntil  $910 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ . Det er et krystallinsk materiale med veldefinerte porer og adsorpsjonsposisjoner. De er derfor enkle å karakterisere og kjemisk modifisere. Zeolitter er også billige og kjemisk stabile, det vil si at de verken er brennbare i luft eller hydrogen [8].



Figur 9: Strukturen til zeolitter [8]

Det beste resultatet som så langt er blitt oppnådd er med det metall-organiske materialet MOF-5 som tar opp 4 vekt% hydrogen ved -196 °C og 0,5 vekt% ved romtemperatur. [1] I enkelte eksperimentelle studier er det vist at hydrogen kan lagres reversibelt i zeolitter i temperaturområde 20 – 200 °C og trykk på 25 – 100 bar. Den maksimale lagringskapasiteten utgjør mindre enn  $10 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  og er dermed fremdeles for lav til å konkurrere med andre lagringssystemer [3].

## 4.2 Aktivt karbon

Adsorpsjon av hydrogen (se Figur 10) på et fast stoff er en sikker lagringsmetode. Denne metoden har også potensial for å oppnå høy energitetthet og å være ekstremt energieffektiv. Det er derfor blitt forsket mye på mulighetene for å lagre hydrogen på det store overflatearealet til aktivt karbon [2]. Stoffer som aktivt karbon inneholder mikroporer som

tillater adsorpsjon gjennom overflatearealer som er 2-3 ganger større enn den geometriske overflaten.

Adsorpsjon av hydrogen finner sted ca. 0,1 nm over overflaten i et monolag ved passende lav temperatur over 22 K, som er temperaturen for hydrogenets faseovergang til væske. For høy temperatur vil føre til termiske forstyrrelser og dermed tap av adsorberte molekyler. For karbon vil passende temperaturer ligge omkring kokepunktet for nitrogen (77 K) og ved trykk på omtrent 100 bar. [5]

Kryo-adsorpsjon er en lagringsteknikk som utnytter slik adsorpsjon i aktivt karbon med lav tetthet ved lave temperaturer på omkring 65-78 K. En lagringsenhet med aktivt karbon vil fylles og tømmes for hydrogen ved henholdsvis 40 og 2 bar. 60-65 % av det lagrede hydrogenet vil ved slike forhold kunne utnyttes reversibelt, noe som gir en gravimetrisk tetthet av hydrogen på 4-5 vekt%. Energien som trengs for å kjøle ned adsorbenten og for å komprimere hydrogenet er relativt høy, men den er mye mindre enn det som skal til for å lagre flytende hydrogen. Kryo-adsorpsjonsmetoden bruker en 'billig' kulde fordi operasjonstemperaturen er nær kokepunktet for nitrogen (77 K), en gass som ofte blir brukt ved kjøling [3]. Kostnader ved fylling og problemer med unnslippende hydrogen blir derfor redusert.

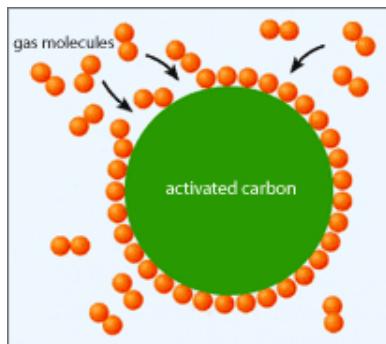
For et fylt monolag er hydrogenkonsentrasjonen  $1,2 \times 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>. Den største mengden adsorbert hydrogen vil derfor være direkte proporsjonal med karbonets overflateareal. Fordi det bare er et monolag som blir dannet, må overflatearealet være så stort som mulig for å få interessante tall for lagringsparametere som hydrogenmasse eller lagringsvolum [5].

Studier av kryo-adsorpsjon på aktivt karbon har rapportert en lagringskapasitet på 10-13 vekt% ved 77 K og 55 bar. Kondenseringen av flytende hydrogen i mikroporene på aktivt karbon har blitt utpekt som årsaken til dette. Disse eksperimentelle resultatene stemmer imidlertid ikke overens med nyere modelleringer av hydrogenadsorpsjon på aktivt karbon, som gir maksimal adsorpsjonskapasitet på 2,0-3,3 vekt% ved 77 K. Videre detaljerte studier er nødvendige for å finne potensialet til karbonmateriale i hydrogenlagring. [3].

Aktivt karbon har vist seg å være et lite effektivt lagringsmedium for hydrogen fordi det kun er en brøkdel av porene i den typiske 'vide porestørrelse distribusjonen' som er små nok til å samhandle sterkt med hydrogenmolekyler ved romtemperatur og moderat trykk [2]. Den mest gunstige måten å benytte denne typen lagring er nok i kombinasjon med lagring av komprimert hydrogen i kryogene trykktanker [3].

### 4.3 Nanomaterialer av karbon

Karbonmaterialer finnes i mange forskjellige morfologier på nanoskala. Av disse kan man nevne fulleren, nanorør, grafitt nanofibre og nanokjegler (se Figur 11), hvor alle er interessante med tanke på hydrogenlagring. Fulleren har et kjemisk sammenspill med hydrogen. De andre materialene blir bundet til hydrogen ved hjelp av tiltrekkende van der



Figur 10: Ved adsorpsjon blir hydrogen bundet til overflaten av et materiale, enten som hydrogenmolekyler eller som hydrogenatomer. [9]

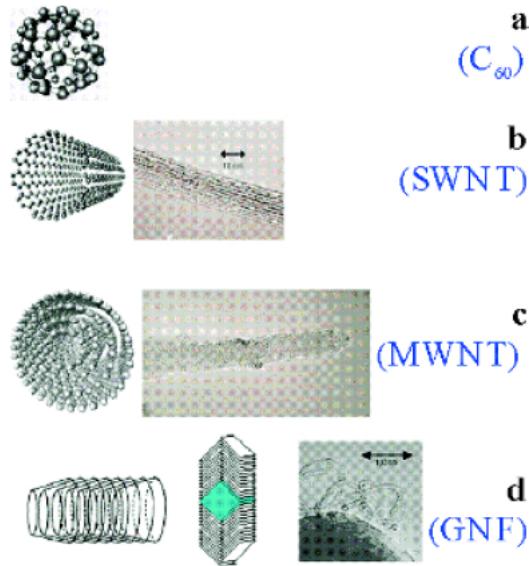
Waalske krefter eller via dissosiativ kjemisorpsjon av hydrogenmolekyler.

Mange grupper har rapportert korrelasjon mellom mengden adsorbert hydrogen i karbon nanomaterialene og det spesifikke overflatearealet og/eller mikroporevolumene av sorbentene. Lagringskapasitetene som er observert overskridt imidlertid ikke verdiene som er rapportert for andre karbonmaterialer med stort overflateareal (for eksempel aktivt karbon) [3].

Uavhengig av om hydrogenadsorpsjonen skjer på innsiden eller utsiden av nanorøret, ser vi fra beregninger at adsorpsjon mellom rørene er mer sannsynlig enn inni rørene. Det er også indikasjoner på at det ikke bare er diametern til røret som påvirker adsorpsjonen av hydrogen, men de strukturelle ordningene av karbon nanorørene. I det siste har uelastisk nøytronspredning blitt utført for å finne posisjoner for hydrogenbinding og deres styrke i karbonmaterialer ved lave temperaturer. Bindingen av hydrogenmolekyler er nesten lik for alle karbonmaterialer, og størrelsen er på ca 5 kJ/mol [10].

Den tilgjengelige litteraturen vedrørende adsorpsjon av hydrogen på karbon nanomaterialer er meget motstridende. Ved romtemperatur og lave trykk blir det rapportert om lagringskapasitet fra rundt 8 vekt% helt ned til mindre enn 1 vekt% hydrogen. Det finnes også de som hevder å ha fått resultater på over 60 vekt%, men disse forsøkene har ikke latt seg reproduksjonen andre [3]. Bruken av nanorør som karbonmateriale har tiltrukket seg mye oppmerksomhet de siste årene. Det har imidlertid blitt klart at nanorør ikke kan lagre hydrogengass i sine hulrom, men bare adsorbert på sidene. Dette tyder på en lagringskapasitet som ikke er større enn noen andre karbonoverflater (faktisk mindre pga krumningen til overflaten) [5].

Man kan derfor ikke forvente en høy kapasitet for lagring av hydrogen ved normale forhold. Imidlertid eksisterer det en del feilkilder og uoverensstemmelser ved måleteknikker som er brukt for å bestemme lagringskapasiteter som gjør at man ikke skal avskrive nanokarbon som hydrogenlager med det første [1].



Figur 11: Ulike nano-strukturer for karbon: (a) fullerenes, (b) enkel-veggede nanorør, (c) multi-veggede nanorør og (d) nano-fibre av granitt. [1]

## 5 Absorpsjon i faste stoffer

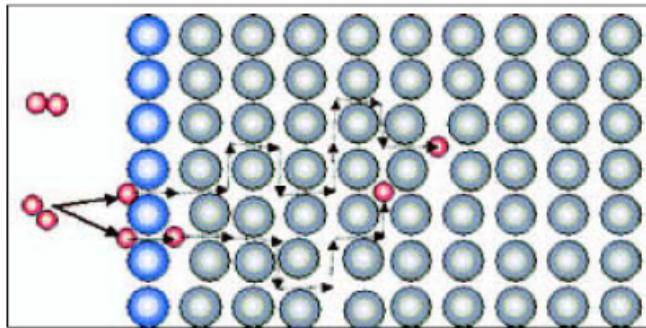
### 5.1 Metallhydriter og hydrogenlagring

Et metallhydrid er et stoff som består av hydrogen og et eller flere metaller. Hydrogenet lagres ved hjelp av absorpsjon, som innebærer at hydrogenet blir tatt opp i bulken av metallhydridet og ikke bare på overflaten. Metallhydridene kjennetegnes videre av at hydrogenet absorberes atomært og frigjøres ved tilførsel av varme (pyrolyse) eller ved å reagere med vann (hydrolyse). I dette kapittelet vil vi ta for oss metallhydriter der hydrogenet frigjøres ved varme. Metallhydriter som frigjør hydrogen ved hydrolyse blir omtalt i kapittel 6 om kjemisk lagring. Absorpsjon og desorpsjon (frigjøring) av hydrogen kan representeres med den generelle reaksjonen



hvor  $Me$  er metallet,  $MeH_x$  er metallhydridet og  $Q$  er varmen. Ligning (1) er i det generelle tilfellet reversibel. Hydrogenet tilføres i gassform og diffunderer inn mot grenseflaten til metallhydridet. Her splittes gassen til hydrogenatomer, som absorberes mellom gitterplasser i krystallstrukturen. (se Figur 12) Ved å tilføre varme vil reaksjonen gå mot venstre og det absorberte hydrogenet frigjøres. [5]

De fleste metaller og også mange legeringer kan reagere med hydrogen og danne et metallhydrid. Dette medfører at det finnes veldig mange forskjellige metallhydriter. Imidlertid har ikke alle metallhydriter de ønskede egenskapene for hydrogenlagring. Det som

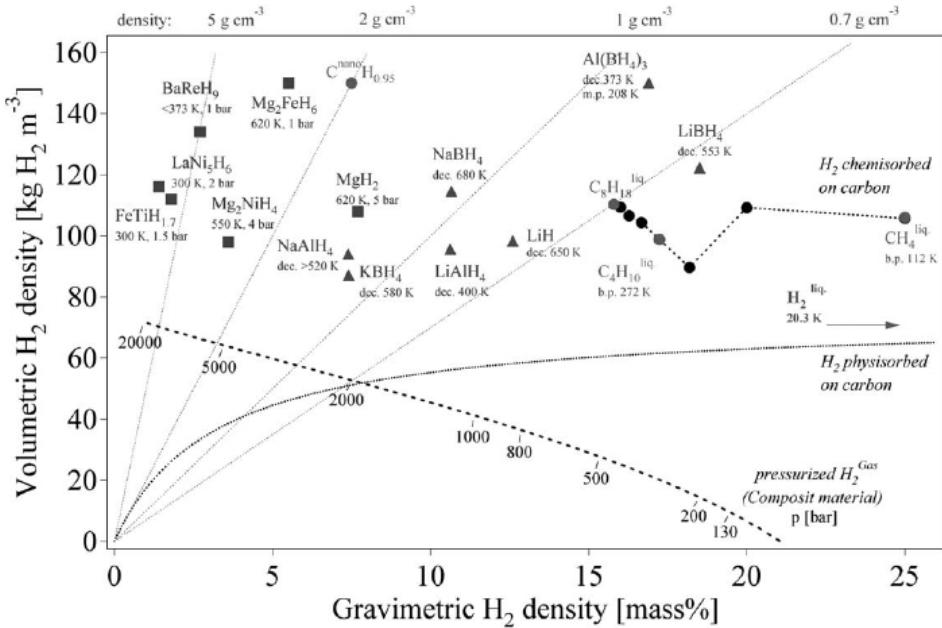


Figur 12: Hydrogenet splittes til atomer som absorberes i mellom gitterplassene. [1]

karakteriserer ulike metallhydrier er først og fremst hvor stor lagringskapasiteten er. Lagringskapasiteten tilsvarer vektprosent og volumtetthet av lagret hydrogen. (se Figur 13) Metallhydrier karakteriseres også av ved hvilket trykk og temperatur hydrogenet absorberes og desorberes. Et ideelt metallhydrid har høy lagringskapasitet, absorberer og desorberer ved lav temperatur og lavt trykk og er reversibelt. Et reversibelt metallhydrid vil her si at hydrogenet kan avgis og tilføres veldig mange ganger uten at de karakteristiske egenskapene endres. Det er også viktig at kinetikken til absorpsjon- og desorpsjonsprosessene er relativt hurtig. Andre faktorer som spiller inn er materialkostnader, ekspljosjonsfare og hvor giftig stoffet er. [11]

Metallhydrier blir benyttet til hydrogenlagring ved hjelp av metallhydridtanker. En metallhydridtank inneholder metallhydridet i pulverform og et varme-håndteringssystem. Varmehåndteringssystemet tilfører varme for å frigjøre hydrogen og transporter bort varme når hydrogenet tilføres. Varmen som tilføres kan for eksempel være overskuddsvarme fra brenselceller. Det er da viktig at hydrogenet frigjøres ved temperaturen til overskuddsvarmen slik at det ikke må genereres ekstra varme. [13] Overskuddsvarmen fra brenselceller kan ha en temperatur på opp til 80 °C. Det utvikles imidlertid stadig nye membraner slik at det kan bli mulig med enda høyere temperaturer. Ved bruk av en Polymer Electrolyte Membrane (PEM) brenselcelle er det ideelt å operere ved trykk imellom 1 – 10 atm og temperatur imellom 25 – 120 °C. [14] Metallhydrier utvider seg i volum med opp til 20 % ved tilførsel av hydrogen, noe som fører til økt belastning på tanken. [15] Både Mazda og Toyota har valgt metallhydrid som lagringsform i enkelte av sine hydrogenbiler. [16]

Den største fordelen med metallhydrier er den høye volumtettheten av lagret hydrogen. Den aller høyeste volumtettheten finnes for metallhydridet  $Mg_2FeH_6$ , som kan lagre mer enn 150 kg/m<sup>3</sup> hydrogen. Til sammenligning er tettheten av flytende hydrogen 70,8 kg/m<sup>3</sup>. Volumtettheten til hydrogen i  $Mg_2FeH_6$  utgjør altså mer enn dobbelt så mye som volumtettheten til flytende hydrogen. [12] Metallhydrier regnes også som en veldig sikker måte å lagre hydrogen på, ved at hydrogenet lagres under moderat trykk og temperatur. Et eventuelt tankbrudd vil dessuten føre til en reduksjon i trykket, noe som medfører at



Figur 13: Lagringskapaistet for ulike metallhydriter angitt ved vektprosent og volumtetthet av lagret hydrogen. [12]

temperaturen også reduseres. Når metallhydridet avkjøles vil ikke hydrogenet bli frigitt og man unngår hydrogen lekkasje. [13] Metallhydriter har dessuten en rensende effekt på hydrogengassen. Det er også mulig å bruke metallhydriter til komprimering av hydrogen. Dette gjør at en slipper bruk av konvensjonelle kompressorer som har høye driftskostnader og bruker mye energi. [1]

## 5.2 Interstittielle og komplekse metallhydriter

Det skiller mellom to typer metallhydriter; interstittielle metallhydriter og komplekse metallhydriter. I begge tilfeller absorberes hydrogenet atomært og frigjøres ved varme. Interstittielle metallhydriter består av overgangsmetaller, lanthanider og actinider fra det periodiske systemet. (Figur 14) Eksempler på slike metaller er jern (Fe), nikkel (Ni) og titan (Ti). Hydrogenet tas opp i mellomliggende (interstittielle) posisjoner i krystallstrukturen. Strukturen til de interstittielle metallhydridene er ofte lik strukturen til de opprinnelige metallene. Strukturen vil imidlertid utvide seg ved absorpsjon av hydrogen og det kan føre til tap av symmetri. Komplekse metallhydriter er satt sammen av lette metaller fra gruppene 1, 2 og 13 i det periodiske systemet, som for eksempel natrium (Na), magnesium (Mg) og aluminium (Al). (Figur 14) Hydrogenet bindes opp i komplekser med for eksempel aluminium eller bor, som kjennetegnes av en ionebinding eller kovalent binding. Kompleksene er negativt ladet, for eksempel  $[\text{AlH}_4]^-$ , og danner en tetraederstruktur med hydrogen i hjørnene. (Figur 15) De negative kompleksene kompenseres av

et positivt ladet ion, for eksempel Li eller Na. [12] De interstielle metallhydridene er best

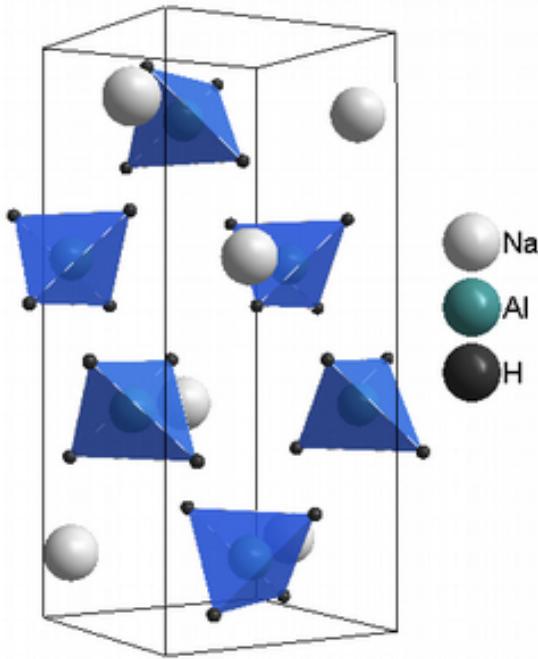
The image shows the periodic table of elements. The table is organized into groups (1-18) and periods (1-7). The first two groups (1 and 2) are the alkali metals and alkaline earth metals respectively. Groups 3 through 12 are labeled 'Overgangsmetaller' (Transition Metals). The last six groups (13-18) are the post-transition metals. Period 1 contains hydrogen (H) and helium (He). Period 2 contains lithium (Li), beryllium (Be), sodium (Na), magnesium (Mg), boron (B), carbon (C), nitrogen (N), oxygen (O), fluorine (F), and neon (Ne). Period 3 contains potassium (K), calcium (Ca), scandium (Sc), titanium (Ti), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), gallium (Ga), germanium (Ge), arsenic (As), selenium (Se), bromine (Br), and krypton (Kr). Period 4 contains rubidium (Rb), strontium (Sr), yttrium (Y), zirconium (Zr), niobium (Nb), molybdenum (Mo), technetium (Tc), ruthenium (Ru), rhodium (Rh), palladium (Pd), silver (Ag), cadmium (Cd), tin (Sn), antimony (Sb), tellurium (Te), iodine (I), and xenon (Xe). Period 5 contains cesium (Cs), barium (Ba), lutetium (Lu), hafnium (Hf), tantalum (Ta), tungsten (W), rhenium (Re), osmium (Os), iridium (Ir), platinum (Pt), gold (Au), mercury (Hg), thallium (Tl), lead (Pb), bismuth (Bi), polonium (Po), astatine (At), and radon (Rn). Period 6 contains lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) and actinides (Ac, Th, Pa, U). Period 7 contains francium (Fr) and radium (Ra).

Figur 14: Det periodiske systemet. [17]

karakterisert med hensyn på egenskaper og selges prekommersielt fra flere produsenter. Flere kjøretøy har også blitt utprøvd med lagring ved hjelp av slike metallhydriter. Interstielle metallhydriter kan ta opp og frigi hydrogen ved temperaturer som gjør det mulig å bruke vann til varmeoverføring. De har høy volumtetthet av hydrogen og kinetikken til absorpsjon og desorpsjon er hurtig. Hovedulempen er at metallene som benyttes er tunge og at vektprosenten av lagret hydrogen da blir lav. Maksimal lagringskapasitet er 8 vekt% hydrogen, men ved lave temperaturer er det mer vanlig med vektprosent på mellom 1,2 og 2,5. Komplekse metallhydriter har høyere vektprosent av lagret hydrogen og består ofte av billigere materialer. Den største ulempen er at kinetikken til absorpsjon og desorpsjon går for tregt for praktiske anvendelser. Det legges ned mye forskning i å prøve å utbedre dette ved bruk av katalysatorer. [1] Et tredje eksempel på metallhydriter er binære hydriter, som består av kun ett metall og hydrogen. De kjennetegnes av en kjemisk binding i mellom hydrogen og metallet og at krystallgitteret utvider seg ved tilførsel av hydrogen. Binære hydriter er ikke de mest interessante for hydrogenlagring, fordi metall-hydrogen bindingen enten er for svak eller for sterk. [19]

### 5.3 pcT-kurver

Den termodynamiske delen av hydriddannelsen beskrives ved hjelp av pcT kurver. (se Figur 16) En pcT kurve viser trykk som funksjon av hydrogenkonsentrasjonen for forskjellig temperatur.  $\alpha$ -fase vil si at metallgitteret er intakt mens hydrogenet tilføres, mens  $\beta$ -fase tilsvarer dannelse av metallhydrid ved at krystallgitteret utvider seg eller endres. I mellom  $\alpha$  og  $\beta$ -fase er det et flatt platå, hvor det er termisk likevekt mens mer hydrogen



Figur 15: Strukturen til det komplekse hydridet  $\text{NaAlH}_4$ . [18]

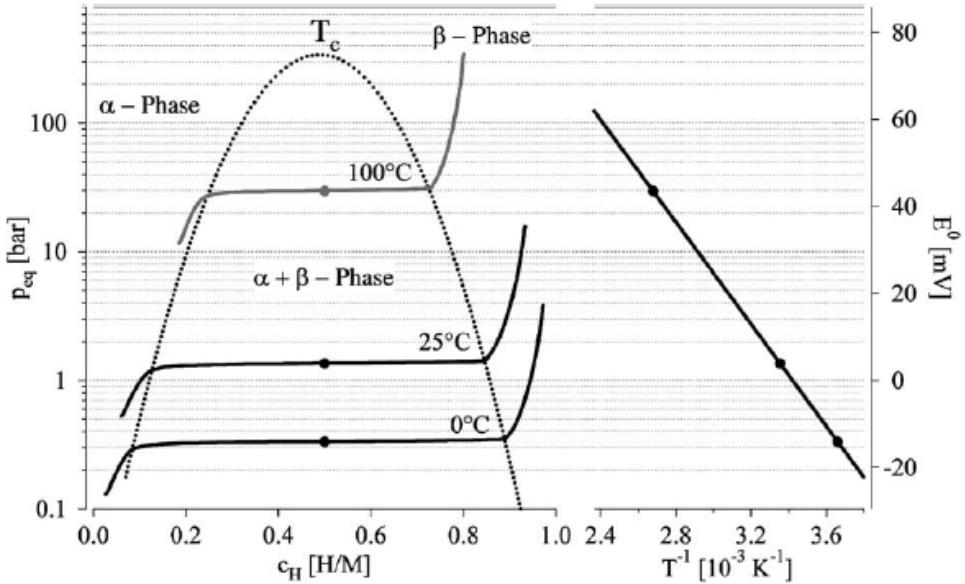
tilføres. Lengden på dette platået bestemmer hvor mye hydrogen som blir lagret, mens verdien på likevektstrykket ( $p_{eq}$ ) indikerer hvor termisk stabilt metallhydridet er ved ulike temperaturer. En høyere verdi av trykket innebærer et mer stabilt metallhydrid. Likevektstrykket er bestemt av Van't Hoff's ligning

$$\ln \frac{p_{eq}}{p_{eq}^0} = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (2)$$

hvor  $\Delta H$  er entalpiforandring og  $\Delta S$  er entropiforandring. [20] Entropiforandringen er tilnærmet konstant for ulike metallhydrider, og det medfører at det er entalpien som bestemmer likevektstrykket og dermed også stabiliteten. For å nå et trykk på 1 bar ved 300 K bør entalpien være på 19,6 kJ/mol<sub>H</sub>. Et komplekst metallhydrid har vanligvis en stabilitet som ligger i mellom stabiliteten til de binære metallhydridene. På høyre side av Figur 16 vises logaritmen av trykket som funksjon av invers temperatur. Dette kalles et Van't Hoff's plot og kan brukes til å finne entalpien ved hjelp av stigningstallet til linjen og ligning (2). [20]

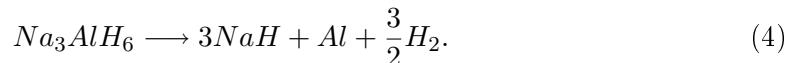
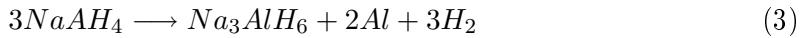
#### 5.4 Eksempler

Alanater er metallhydrider basert på aluminium og utgjør en lovende gruppe av komplekse metallhydrider. I tillegg til aluminium består alanater av et alkalisisk eller jordalkalisk metall, som for eksempel natrium (Na) eller litsium (Li). Eksempler på alanater



Figur 16: En pcT-kurve for et generelt metallhydrid. [12]

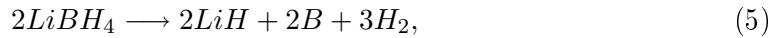
er  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  og  $\text{AlH}_3$ .  $\text{NaAlH}_4$  har et innhold av hydrogen på 7,4 vekt%. Imidlertid er den teoretiske, reversible lagringskapasiteten på bare 5,5 vekt%. Det er viktig å merke seg at det er den reversible lagringskapasiteten og ikke innholdet av hydrogen som er avgjørende for hvor godt egnet et metallhydrid er til hydrogenlagring. Hydrogenet i  $\text{NaAlH}_4$  blir frigitt i to steg



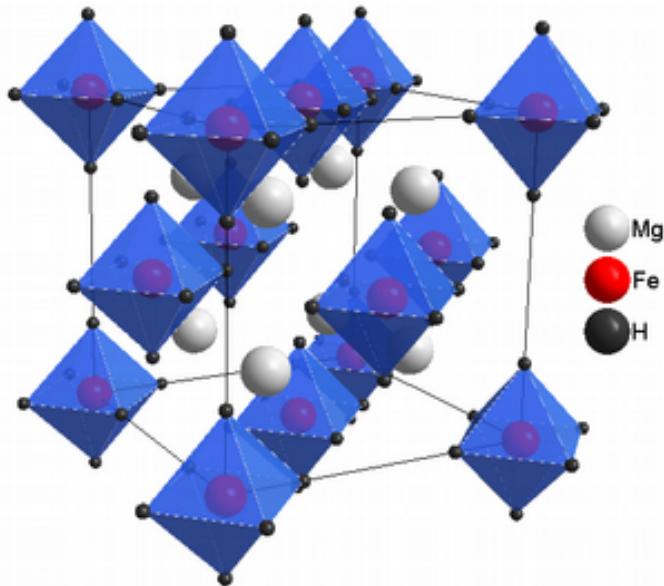
Den første reaksjonen frigjør 3,7 vekt% hydrogen og den andre frigjør 1,8 vekt%. Ved 1 atm trykk inntreffer den første reaksjonen ved rundt 30 °C, mens den andre skjer ved rundt 100 °C. Det er nødvendig å bruke en katalysator for å øke hastigheten på opptak og frigjøring av gassen (sorpsjonsgraden). Dette skjer vanligvis ved å dope  $\text{NaAlH}_4$  med små mengder av katalysatoren. Den vanligste katalysatoren er titan, men også jern og sink er blitt brukt. Dopingen vil føre til en reduksjon av lagringskapasiteten ved at det skjer en vektøkning av metallhydridet som ikke blir brukt til lagring. Den høyeste reversible lagringskapasiteten oppnådd til nå er på 5 vekt% og her ble det brukt TiN-nanopartikler som doping. [21]  $\text{AlH}_3$  er et binært alanat som inneholder 10,0 vekt% hydrogen. Desorpsjon skjer ved 150 °C og aluminium er et billig materiale. Problemet er at prosessen er nesten helt irreversibel.  $\text{LiAlH}_4$  er et annet eksempel og har et innhold av hydrogen på 10,5 vekt%. Ved å katalysere  $\text{LiAlH}_4$  med titan er det blitt oppnådd jevn,

reversibel lagring på 1,8 vekt%. [21] En ulempe med alanater er at de er kjemisk aktive med oksygen og vann, og dermed utgjør eksplosjonsfare. [3]

Borhydrater består av bor og ofte et annet lett metall. Et viktig eksempel her er  $\text{LiBH}_4$ , som inneholder hele 18 vekt% hydrogen. Ved hjelp av reaksjonen



ble 13.5 vekt% hydrogen frigjort ved 300 °C. [12] Det ble benyttet  $\text{SiO}_2$  som katalysator. Denne reaksjonen er kun reversibel for trykk på 100 bar og temperatur på 550 °C. [5]  $\text{LiBH}_4$  har en orthorombisk struktur, der hvert  $\text{Li}^+$  ion er omgitt av fire  $[\text{BH}_4]^-$  ion i en tetraedisk konfigurasjon. [12] Metallhydriter basert på magnesium er et annet alternativ, der de mest lovende magnesiumlegeringer er sammen med nikkel(Ni) og jern(Fe). Vektprosenten er under 2 for disse legeringene og det er vanligvis 2 eller færre atomer per metallatom. Et eksempel er  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , som har den høyeste volumtettheten av hydrogen på 150 kg/m<sup>3</sup>. I midlertid inneholder hydridet mindre enn 5 vekt% hydrogen på grunn av tunge metaller. Ved 1 atm trykk vil hydrogenet frigjøres ved en temperatur på 400 K. [5] Et annet eksempel på et interstitielt metallhydrid med høy volumtetthet er  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$ , som kan lagre 115 kg/m<sup>3</sup> hydrogen.



Figur 17: Strukturen til det interstitielle hydridet  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . [18]

## 6 Kjemisk lagring av hydrogen

Kjemisk lagring av hydrogen er lagringsmetoder der hydrogen genereres gjennom en kjemisk reaksjon. Kjemiske lagringsmetoder involverer en reaksjon mellom atomært hy-

drogen og lagringsmediet. Hydrogenet blir altså kjemisk bundet til ett eller flere stoffer enten i en væske eller i fast fase. Tilsvarende må det en kjemisk reaksjon til for å frigjøre hydrogenet. Både komplekse metallhydriter, organiske hydriter og fullerenene er eksempler på forbindelser som benyttes til kjemisk lagring av hydrogen. De vanligste metallhydridene som blir benyttet er natriumhydrid og natrium- og litiumborhydriter. I tillegg blir flere typer hydrokarboner som metanol og syklobenzen, eller forbindelser som ammoniakk, også benyttet til kjemisk lagring av hydrogen. [22]

## 6.1 Kjemiske hydriter

Et hydrid er et stoff hvor hydrogen er bundet opp til ett eller flere andre elementer. Kjemiske hydriter genererer hydrogen gjennom hydrolyse eller i noen tilfeller alkolyse, som er reaksjon med en alkohol. Den vanligste formen for hydrolyse er en reaksjon med vann, men det er også mulig å benytte ammoniakk ( $\text{NH}_3$ ) eller hydrogensulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ) som reaktant. [23]

Når hydriter genererer hydrogen gjennom hydrolyse, dannes det i tillegg til hydrogengass ( $\text{H}_2$ ) også et biprodukt. Hydrolyse er en spontan, eksoterm reaksjon som er irreversibel, og biproduktet som dannes må enten kastes eller resirkuleres, ved at utgangshydridet regenereres gjennom en kjemisk prosess. Dette gjør kjemiske hydriter til sekundære lagringsmedier; lagringsmediet blir brukt opp, og biproduktet som dannes må kastes eller regenereres. I de fleste tilfeller er det imidlertid mulig å regenerere biproduktet. [22] [23]

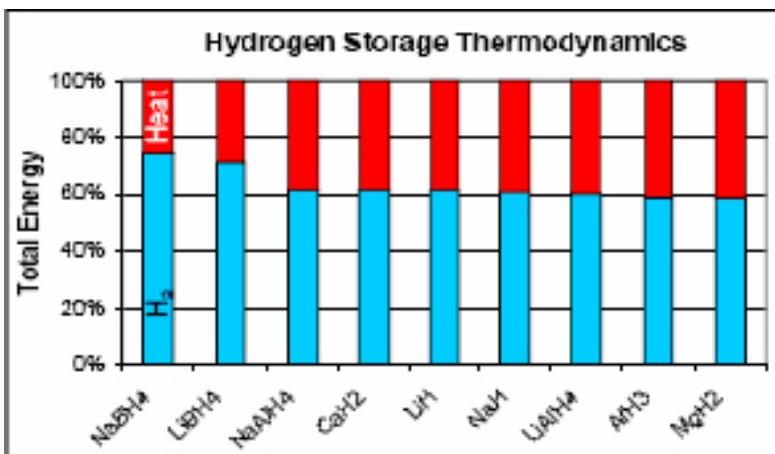
Lagringskapasiteten for forskjellige hydriter når hydrogen blir frigitt ved hydrolyse er gitt i Tabell 2. Reaksjonsligningene bør betraktes som formelle, i virkeligheten nås ikke et veldefinert sluttstadium. Lagringskapasiteten vil forandre seg litt hvis man reformulerer reaksjonsligningene og benytter andre forbindelser som biprodukt. Dette går også fram av tabellen. [21]

Tabell 2: Lagringskapasiteten for forskjellige hydriter ved hydrogenfrigjøring gjennom hydrolyse. [21]

Hydrid	Reaksjon	Lagringskapasitet (vekt%)
LiH	$\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$	7,7
LiBH <sub>4</sub>	$\text{LiBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{H}_2$	8,6
	$\text{LiBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBO}_2 + 4\text{H}_2(\text{g})$	13,8
LiAlH <sub>4</sub>	$\text{LiAlH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{Al(OH)}_3 + 4\text{H}_2$	7,3
NaH	$\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$	4,9
NaBH <sub>4</sub>	$\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{H}_2$	7,3
	$\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$	10,8
NaAlH <sub>4</sub>	$\text{NaAlH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{Al(OH)}_3 + 4\text{H}_2$	6,4
MgH <sub>2</sub>	$\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}_2$	6,3

## 6.2 Komplekse metallhydrier

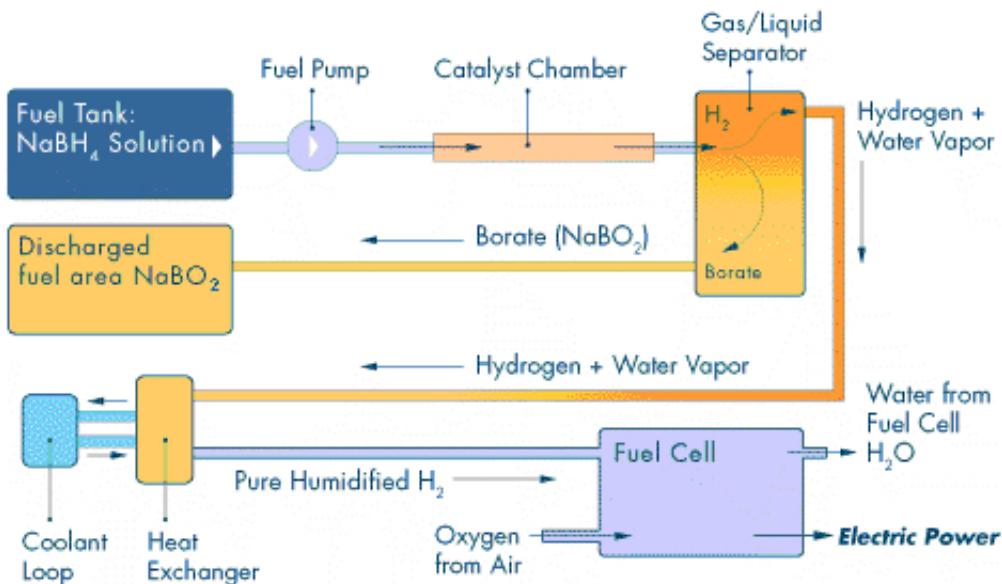
Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) og litiumborhydrid ( $\text{LiBH}_4$ ) er begge komplekse metallhydrier som er meget aktuelle lagringsmedier ved kjemisk lagring av hydrogen. Komplekse metallhydrier kan frigi hydrogen både ved hydrolyse og pyrolyse. Vi ser her på hydrolyse, da pyrolyse av komplekse metallhydrier er omtalt i kapittel 5 om metallhydrier. Hydrolyse er en eksoterm reaksjon og frigir altså varme. Sammenlignet med andre vanlige kjemiske hydrier har natrium- og litiumborhydrid en lavere varmefrigjøring ved hydrolyse. En lavere varmefrigjøring vil si at en høyere andel av den lagrede energien blir overført til hydrogen. Dette kan man se av Figur 18. For  $\text{NaBH}_4$  og  $\text{LiBH}_4$  blir over 70% av den totale energien overført til hydrogenet, mens for andre hydrier blir rundt 60% av energien overført. Natriumborhydrid gir fra seg opp til 10,8 vekt% hydrogen ved hydrolyse, mens litiumborhydrid har en høyere lagringskapasitet på rundt 13,8 vekt%. Hastigheten til reaksjonen og hvor mye av reaktantene som blir gjort om til produkter kan økes betraktelig ved bruk av en katalysator. [21]



Figur 18: Fordelingen av total energi mellom  $\text{H}_2$  og varmefrigjøring ved hydrolyse av forskjellige kjemiske hydrier.

Millennium Cell er en av de kommersielle aktørene som står i spissen for å utvikling av lagringsløsninger basert på natrium - og litium borhydrid. De ser på systemer hvor hydrogen frigjøres ved at små kuler med disse forbindelsene reagerer med vann. Millennium Cell har utviklet og demonstrert et system kjent som Hydrogen on Demand®(HOD) som benytter natriumborhydrid som lagringsmedium (se Figur 19). Natriumborhydridløsningen blir lagret i en drivstofftank og blir gjort om til hydrogen i en minireaktor når det trengs. Hydrogenproduksjonen er kontrollert av en kontakt mellom drivstoffløsningen og en katalysator inne i reaktoren. Hydrogengass blir da umiddelbart separert fra natriumborat ( $\text{NaBO}_2$ ) som er biproduktet. Hydrogenstrømmen inneholder vanndamp, fordi varme frigjøres under reaksjonen og fordamper noe av vannet. Den kombinerte hydrogen- og vanndampstrømmen blir sendt til en varmeutveksler som regulerer mengden av van-

ndamp i hydrogenet før det blir sent videre til brenselcellen. Biproduktet blir tatt vare på og lagret for resirkulering, som vil finne sted etter det er blitt fjernet fra systemet. Den totale lagringskapasitet for hydrogen i HOD-systmet er på rundt 4 vekt%. [1] [22] [24]



Figur 19: Skjematiske framstilling av Hydrogen on Demand®-systemet. [24]

Fordelene med et system som dette er at det er lett og at det ikke trenger rensing, kompliserte drivstoff prosesser eller høye temperaturer. I tillegg har det kort starttid og slipper ikke ut drivhusgasser. Ulempen er at natriumborhydrid er svært korrosivt og dyrt. Det er nødvendig å redusere kostnadene med minst en orden i forhold til nåværende pris, for at det skal være mulig å kommersialisere en lagringsløsning med  $\text{NaBH}_4$ . [1] [25]

### 6.3 Lagringskrav til kjemiske hydriter

For at kjemiske hydriter skal bli kommersielt tilgjengelige lagringsmedier for hydrogen må de oppfylle flere betingelser. De må være raske, det vil si de må generere hydrogen relativt raskt, men ikke være eksplasive. De må også bruke tilgjengelige og billige reaktanter. Dette er oppfylt da de fleste kjemiske hydriter frigir hydrogen ved hydrolyse med vann som reaktant. Hydridet må også kunne gi hydrogengass til brenselcellen etter hvert som hydrogen trengs uten komplekse og tungt kontrollerte systemer. I tillegg må hydridet generere hydrogengass som er kompatibel med PEM-brenselcellen, det vil si ikke inneholde hydrogensulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ), karbonmonoksid ( $\text{CO}$ ) eller ammoniakk ( $\text{NH}_3$ ). [23]

Ved hydrolyse blir energitetheten begrenset av vekt og volum til reaktanter og biproduktet. Til tross for det ekstra behovet for lagring av biproduktet, er energitetheten for

kjemiske hydrider relativt høy. Det er fortsatt problemer med komplette systemer, både teknisk og størrelsesmessig. Bruk av denne teknologien vil måtte ha lager for biproduktet, og hovedutfordringen ligger i behovet for en omfattende infrastruktur for gjenvinning av biproduktene. Et annet problem er at kjemiske hydrider kan være svært ustabile i fuktig vær. I tillegg til dette må systemene og teknologien tilfredsstille kostnadskrav. [26] [27]

#### 6.4 Organiske hydrider og hydrokarboner

Lagring av hydrogen i organiske hydrider er svært effektivt med tanke på vekt og volum med 5 – 7 vekt% og 10 – 100 g H<sub>2</sub>/l. Det kreves imidlertid ekstremt mye energi for å varme opp forbindelsene til reaksjonstemperaturen. Organiske hydrider som metanol (CH<sub>3</sub>OH) og ammoniakk (NH<sub>3</sub>) har et høyt hydrogeninnhold som kan frigjøres ved spaltning eller reformering. Det er derfor mulig å bruke disse som et flytende lagringsmedium for hydrogen. Energitetheten til metanol ligger på 99 g/l ved romtemperatur, mens for flytende ammoniakk er energitetheten 109 g/l ved 15 °C og et trykk på 7 bar. Lagring av hydrogen i metanol og ammoniakk er ikke-reversible prosesser, og det kreves veldig høye temperaturer og en katalysator for å fremstille hydrogen fra disse stoffene. I tillegg er produksjonen av metanol og ammoniakk relativt kompleks og energikrevende. [1]

Hydrogenering og dehydrogenering av hydrokarboner har lenge blitt sett på som en potensiell måte å lagre hydrogen på. Eksempler på hydrokarboner som kan lagre hydrogen reversibelt er fullerener, benzen og naftalen. Ved bruk av fullerener benyttes en reversibel katalytisk hydrogenering av C=C bindinger, ved at C<sub>60</sub> hydrogeneres opp til C<sub>60</sub>H<sub>48</sub>. Dette gir en lagringskapasitet på 6,3 vekt%. Hydrider av intermetalliske forbindelser kan brukes som katalysator i dehydrogeneringsprosessen. Temperaturen som skal til for å frigjøre hydrogenet er 400 °C. Ved reversibel lagring av hydrogen i benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) skjer dette ved at benzen reagerer med hydrogen og danner sykloheksan (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). Sykloheksan kan igjen dekomponeres til benzen, og frigir da hydrogen. Opp- og utladning skjer ved 200 – 400 °C under trykk på 10 – 100 bar ved tilstedeværelse av en katalysator. Lagring av hydrogen i decalin (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>) er også mulig. Dehydrogenering av decalin til naftalen (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) frigjør 7,3 vekt% hydrogen ved 210 °C. Også her er en katalysator påkrevd for å øke hastigheten av hydrogenfrigjøringen. [1] [22]

#### 6.5 Vurdering av organiske hydrider og hydrokarboner

Fordelen med organiske hydrider og hydrokarboner, sammenlignet med andre kjemiske hydrider er at dehydrogeneringen ikke krever vann. Siden reaksjonene er endotermiske, kan systemet bruke overskuddsvarme fra brenselcellen til å produsere hydrogen, og det vil ikke være nødvendig å finne løsninger for fjerning av overskuddsvarme fra brenselcellen. Overskuddsvarmen fra brenselcellen har imidlertid ikke høy nok temperatur til å sette i gang dehydrogeneringsprosessene og ekstra varme må tilføres. Den høye temperaturen som kreves gjør at bruksområdet for organiske hydrider og hydrokarboner

som lagringsmedium for hydrogen begrenser seg til applikasjoner hvor overskuddsennergi ved svært høye temperaturer er tilgjengelig, for eksempel i industri. Dette gjør at lagringsmetoden ikke er aktuell for kommersiell anvendelse. Et annet problem med organiske hydrider er at det trengs en katalysator i dehydrogeneringsprosessen, og at levetiden til denne katalysatoren begrenser systemet. Ulemper ved bruk av organiske forbindelser som metanol eller ammoniakk er at de krever kompliserte drivstoffsystemer og resulterer i CO<sub>2</sub> utslipp. Generering av hydrogen gjennom kjemiske prosesser hvor kjemiske hydridre reagerer med vann er derfor trolig en mye bedre måte å generere hydrogen på. Det kan imidlertid være mulig å benytte metanol eller ammoniakk som mellomløsninger for lagring av hydrogen inntil bedre lagringsløsninger er kommersielt tilgjengelig. [1] [22] [27]

## 7 Avslutning

Den vanligste lagringsmetoden er komprimert gass på høytrykksylinder. Tankene er vanligvis laget av stål, som er sterkt og billig, men relativt tungt. Lettere høytrykksylindere har blitt utviklet av kompositmateriale med glassfiber og karbonfiber. Kompositmateriale har høy styrke, lav vekt og er lett å vedlikeholde. Ståltanker har en vektprosent på 2 – 3 vekt%, mens vektprosenten til komposittankene er 80 % høyere. Innkapsling av komprimert hydrogen i glasskuler er ikke aktuell som lagringsmetode på grunn av lav effektivitet. Det finnes muligheter for stasjonær lagring i berggrunnen. Lagringskapasiteten kan være svært høy, men det finnes foreløpig ikke mange slike underjordiske lagringssystemer.

Lagring av flytende hydrogen gir en høyere energitethet enn lagring av hydrogen i komposittanker, men energitapet ved omgjøring og avgassing er relativt stort. Flytende hydrogen er blitt brukt til drivstoff i transportsektoren. I kryogene trykktanker kombineres effekten av trykk og temperatur, som gir en vektprosent på 5 – 7. Kryogene trykktanker har et stort potensiale som framtidig løsning.

Det har blitt rapportert flere store verdier for volumetrisk tetthet ved lagring av hydrogen ved adsorpsjon, men de fleste har ikke latt seg reproduksere. Både zeolitter, aktivt karbon og karbon nanomaterialer viser seg å egne seg omtrent like bra for hydrogenlagring skal vi tro eksperimentene. Imidlertid viser det seg at vi får en lav volumetrisk tetthet for alle materialene, og da spesielt ved romtemperatur. Det beste resultatet til nå er oppnådd for karbon nanomaterialer og ligger mellom 1 og 8 vekt%. Det er også dette materialet som har tiltrukket seg mest oppmerksomhet de siste årene i den pågående hydrogendebatten. Det har imidlertid vist seg at kapasiteten for opptak av hydrogen ikke overgår det man i utgangspunktet hadde forventet fra adsorpsjon av hydrogen på overflater [1]. Hovedkonklusjonen er derfor at betydelig lagring av hydrogen ved romtemperatur ikke finner sted på karbon eller zeolitter.

Den største volumetriske tettheten av hydrogen blir oppnådd for metallhydrider, som kan være opp til to ganger tettheten til flytende hydrogen. Metallhydrider regnes også som en veldig sikker måte å lagre hydrogen på og hydrogenet som avgis er rent. Interstitielle metallhydrider har høy volumtetthet, men lav vektprosent på grunn av tunge metaller. Komplekse metallhydrider har høyere vektprosent hydrogen, men adsorpsjon og desorpsjon går foreløpig for sakte til praktiske anvendelser. Dessuten er det vanskelig å få til en reversibel prosess med akseptabelt trykk og temperatur. Det mest lovende metallhydridet er  $\text{NaAlH}_4$ , som frigjør 5 vekt% hydrogen ved  $100^\circ\text{C}$ .  $\text{NaAlH}_4$  oppfyller da nesten kravene til DOE og IEA. Komplekse metallhydrider er mest aktuelle for transportsektoren, men forskning gjenstår for å oppfylle alle krav til hurtighet og reversibilitet. Interstitielle metallhydrider er aktuelle i stasjonære anvendelser der sikkerhet er viktigere enn vekt.

Ved kjemisk lagring av hydrogen kan både komplekse metallhydrider, organiske hydrider og hydrokarboner benyttes som lagringsmedium. Av disse tre gruppene er det komplekse

metallhydriter, der hydrogen friges gjennom hydrolyse, som ser ut til å ha de beste egenskapene for kjemisk lagring av hydrogen. Ingen lagringsløsninger basert på kjemisk lagring i komplekse metallhydriter er ennå klare for kommersialisering, men et system basert på natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) som lagringsmedium er utviklet og demonstrert. Dette systemet har en vektprosent på omtrent 4. Fram til slike systemer er klare for kommersialisering er det mulig å benytte organiske hydriter som metanol eller ammoniakk som lagringsmedium i en overgangsfase.

Ved stasjonær anvendelse er ikke kravene til volum og vekt så store, mens sikkerhet og kostnad spiller en større rolle. Her finnes tilfredstillende løsninger, men det er også et forbedringspotensiale. Hovedutfordringen for hydrogenlagring ligger imidlertid ved bruk i mobile applikasjoner. Det er ennå ikke funnet en løsning som oppfyller DOEs krav til vektprosent. I tillegg kommer andre krav som effektivitet, størrelse, kostnad og sikkerhet som må oppfylles ved kommersiell anvendelse. Det gjenstår derfor endel utfordringer før hydrogen kan bli benyttet som drivstoff i transportsektoren.

## Referanser

- [1] H. Lekva, R. Hildrum, R. Glöckner, G. Vollsæter, and J. Hustad. Hydrogen som fremtidens energibærer; særskilt vedlegg nr. 1. *Norges offentlige utredninger*, nov 2004.
- [2] A.C. Dillon and M.J. Heben. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Applied Physics*, A(72), 2000.
- [3] T.N. Veziroglu, S.Y. Zaginaichenko, D.V. Schur, B. Baranowski, A.P. Shpak, and V.V. Skorokhod. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Springer, 2004.
- [4] Automotive Intelligence News. *General Motors Joins Forces With Leader In Hydrogen Storage TechnoLogies*. <http://www.autointell-news.com/News-2001/June-2001/June-2001-2/June-13-01-p7.htm>, 2001.
- [5] Bent Sørensen. *Hydrogen and fuel cells*. Elsevir Academic Press, 2005.
- [6] Hydrogen cars. *Liquid hydrogen*. <http://www.hydrogen-cars.biz/liquid-hydrogen.htm>, 2005.
- [7] Hexagon Composites ASA. *Kompositt – fremtidens materiale*. <http://www.hexagon.no/content.asp?page=2777&lang=1>.
- [8] Paul Anderson. Presentation at the University of Birmingham: Zeolite Framework Materials for Hydrogen Storage, des 2004.
- [9] U.S. Department of Energy. *Hydrogen Storage*. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/basics.html>, 2006.
- [10] M. Sankaran and B. Viswanathan. The role of heteroatoms in carbon nanotubes for hydrogen storage. *Science Direct*, 2006.
- [11] W. Grochala and P.P. Edward. Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen. *Chemical Review*, (104), 2004.
- [12] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan Ph. Mauron, and Ch. Emmenegger. LiBH<sub>4</sub> a new hydrogen storage material. *Journal of Power Sources*, (118), 2003.
- [13] Bellona. *Lagring av hydrogen*. [http://193.71.199.52/no/hydrogen/report\\_62002/22903.html](http://193.71.199.52/no/hydrogen/report_62002/22903.html), 2002.
- [14] U.S. Department of Energy. *Material-based Hydrogen Storage*. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/materials.html>, 2006.
- [15] U.S. Department of Energy. *Using Metal Hydride to Store Hydrogen*. <http://www.osti.gov/bridge>, 2003.

- [16] Bellona. *Hydrogen som energibærer*. [http://www.bellona.no/artikler/hydrogen\\_som\\_energibaerer](http://www.bellona.no/artikler/hydrogen_som_energibaerer), 2006.
- [17] Kitt Søndergaard. *Det periodiske system*. [http://kitts.homepage.dk/periodiske\\_sistem.htm](http://kitts.homepage.dk/periodiske_sistem.htm), 2006.
- [18] IFE. *Metallhydrier*. <http://www.ife.no/avdelinger/fysikk/prosjekter/details.2005-08-03.4266760733>, 2005.
- [19] Eva Rönnebro. *Structural Investigations of Some Ternary Metal Hydrides*. Stockholm University, 1999.
- [20] M.V.C. Sastri, B. Viswanathan, and S.S. Murthy. *Metal Hydrides*. Narosa Publishing House, 1998.
- [21] F. Schüth, B. Bogdanovic, and M. Felderhoff. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. *The Royal Society of Chemistry*, 2004.
- [22] U.S. Department of Energy. *Chemical Hydrogen Storage*. [http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/chem\\_storage.html](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/chem_storage.html), 2003.
- [23] Ali T-Rassi. Argonne National Laboratory Hydrogen storage workshop: Chemical storage - overview, aug 2002.
- [24] Millenniumcell. *MCEL Technology – How it Works*. [http://www.millenniumcell.com/fw/main/How\\_it\\_Works-31.html](http://www.millenniumcell.com/fw/main/How_it_Works-31.html), 2006.
- [25] Room and Haas Synthesis Technologies. *Sodium Borohydride*. <http://www.hydride-solutions.com/sodiumborohydride.html#>, 2003.
- [26] The Fuel Cell Way. *Hydrogenlagring*. [http://www.fcway/hydrogen\\_storage\\_no.htm](http://www.fcway/hydrogen_storage_no.htm), 2003.
- [27] George Thomas. U.S. National science foundation workshop: Hydrgozen storage - an overview of current R&D status, jun 2004.