

Brint og brændselsceller

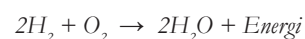


Vores energisystemer er i dag helt overvejende baseret på fossile brændsler som olie, gas og kul. Der er langt fra enighed om, hvor længe reservevarer, men der er nok ingen, som forestiller sig, at disse resurser varer evigt. Mere og mere peger desuden i retning af, at global opvarmning og drivhuseffekt for en stor del er en konsekvens af menneskets aktiviteter, primært vores udledning af CO₂. Vi har altså al mulig grund til at se os om efter nye og mere bæredygtige energiteknologier. Et fremtidigt energisystem kan være sammensat af mange forskellige komponenter, men en hjørnesten bliver sandsynligvis brændselscellen, der kan producere strøm uden anden udledning end vand.

Hvad er en brændselscelle?

En brændselscelle er en elektrokemisk energiomsætter, der direkte omdanner kemisk energi i et brændsel til elektrisk energi i en ledning. En brændselscelle arbejder i princippet som et batteri, men i modsætning til et batteri løber den ikke tør for energi, og den skal derfor ikke genoplades. Dette er muligt, fordi brændselscellen konstant tilføres brændsel og forbrændingsluft. Den minder således om et kraftværk eller om motoren i en bil. En fordel ved brændselscellen er, at man opnår en større virkningsgrad end ved andre teknologier, altså at tabet ved omsætningen er mindre.

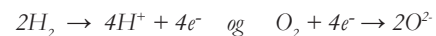
I dag findes mange typer af brændselsceller, og fælles for dem alle er, at de virker bedst med gassen hydrogen (brint) som brændsel. Nogle typer kan tillige omsætte forskellige alkoholer eller kulbrinter. Hvis brændslet er ren hydrogen bliver det eneste udledningsprodukt rent vand, da den overordnede proces er, at hydrogen (H₂) reagerer med luftens oxygen (O₂) og danner vand:



Ved processen frigøres energi i form af elek-

trisk strøm og varme. Hydrogen kan også brændes af med en farveløs flamme, men konsekvensen bliver, at al energien omdannes til varme. Hvis cellen drives af carbonholdige brændsler som alkohol eller kulbrinter, dannes også CO₂.

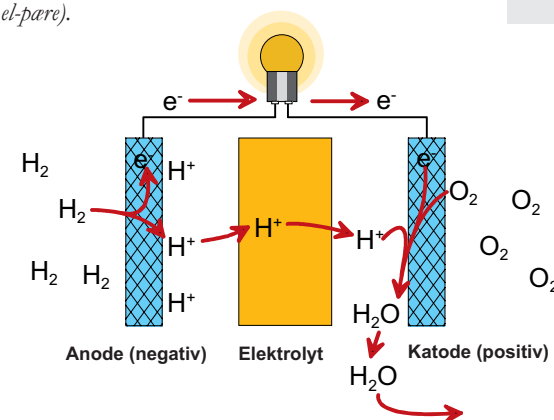
Når brændsler forbrændes, sker en oxidation ved hjælp af luftens oxygen. Oxygen modtager elektroner fra brændslet. Hvis brændslet er hydrogen, afgiver hydrogenatomerne én elektron hver og danner én positiv ion, H⁺. Denne ion betegnes en proton, da et hydrogenatom i al sin enkelthed består af en proton (kernen) samt en enkelt elektron. I praksis optræder hydrogen som et molekyle, nemlig H₂, og der afgives således to elektroner, og der dannes to protoner. Oxygenatomet modtager to elektroner, og da luftens oxygenmolekyler hver består af to atomer, kan det altså modtage fire elektroner. Den samlede proces bliver som beskrevet ovenfor, da hydrogen- og oxidationer tilsammen danner vand. Ved simpel forbrænding udvikles kun varme, så hvis den elektriske energi skal udvindes, må de enkelte elektronprocesser adskilles:



Dette opnås ved at lade reaktionerne foregå på hver sin elektrode, der så samtidig kan opsamle strømmen. Figur 1 viser de forskellige molekyler, ioner og elektroner vej gennem brændselscellen. Mellem elektroderne er indskudt en elektrolyt, der er nødvendig i alle elektrokemiske celler af hensyn til ladningsbalancen. Der dannes positive ioner på anoden, og hvis disse ikke ledes væk, vil der øjeblikkeligt opbygges et elektrisk potential (spænding), der modvirker dannelse af flere ioner, og processen vil standse. Elektrolytten er ionledende, hvilket vil sige, at ioner kan bevæge sig igennem. Samtidig må den være isolerende for elektroner, da cellen ellers ville kortslutte. Brændselsceller kan fremstilles med protonledende eller oxidledende elektrolytter. På figur 1 er udgangspunktet en celle med en protonledende elektrolyt. Hvis elektrolytten var oxidledende, ville vandet dannes ved anoden, da hydrogen og oxygen i så tilfælde mødes der.

Figur 1. Principskitse for reaktioner og massestrømme i en brændselscelle med en protonledende elektrolyt.

Fra venstre kommer H₂ ind, oxideres til H⁺ (afgiver elektroner til elektroden), transporteres gennem elektrolytten og reagerer med O₂, der samtidig modtager elektroner fra elektroden. Reaktionsproduktet er vand. Elektronerne bevæger sig i det ydre elektriske kredsløb, hvor den elektriske energi afleveres (her i en el-pære).



Brændselscellens historie

Udviklingen af brændselsceller går mere end 160 år tilbage i tiden, til Sir William R. Groves opdagelse i 1839. Den tekniske udvikling af brændselsceller startede derimod først for alvor kort tid efter 2. Verdenskrigs afslutning, hvor F.T. Bacon fra Cambridge University udviklede højtryksceller. Efterfølgende blev alkaliske- og polymerbrændselsceller udviklet i forbindelse med USA's rumprogrammer Gemini og Apollo. I 1970'erne skete der en vigtig udvikling inden for fosforsyrebrændselsceller, og udviklingen af de to højtemperaturbrændselsceller carbonat- og fastoxidbrændselscellen blev intensiveret med henblik på brug i kraftværker. Udviklingen af Polymerbrændselsceller tog fart i 1980'erne, og på grund af forbedret ydelse samt drastisk reduceret pris og vægt blev bilfirmaer over hele verden særdeles interesserede i brændselsceller som et alternativ til de traditionelle forbrændingsmotorer i biler. Den vigtigste forskel på de forskellige celletyper er elektrolytten. Den skal som nævnt være ionledende – en egenskab, der findes hos en række væsker og faste stoffer. Elektrolytten lægger derfor navn til cellen (se tabel 1), og elektroder og andet er tilpasset elektrolytten.

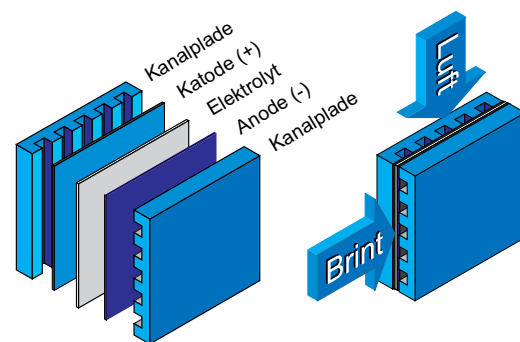
Opbygning af en brændselscelle

En brændselscelle er opbygget omkring elektrolytten. På hver side er elektroderne anbragt i direkte kontakt med elektrolytten, så de dannede ioner let kan ledes over til den modsatte elektrode. Elektroderne har en højt specialiseret struktur. På siden, der er i kontakt med elektrolytten, er pålagt et katalysatorlag. En katalysator får en kemisk proces til at forløbe lettere og hurtigere, uden at katalysatoren selv forbruges. Eksempelvis letter katalysatoren i en moderne bils udstødning omdannelsen af forurenende stoffer til mindre skadelige stoffer.

Katalysatoren i en brændselscelle skal ligeledes ”smøre” processen, så omsætningen bliver stor, og energitabene samtidig bliver mindst mulige. Metallet platin har gode katalytiske egenskaber og anvendes meget i brændselsceller. Platin er kostbart, men da det er tilstrækkeligt med et tyndt lag af ultrafine partikler (nanopartikler), kan forbruget begrænses, og platinkatalysatoren er således ikke den dyreste del af brændselscellen. Forbruget af platin (Pt) er dalet markant siden Gemini rumprogrammet i 1960’erne, hvor der blev anvendt 4 mg Pt pr. cm² elektrode. I dag bruges der typisk kun 0,5 mg Pt pr. cm² for katoden og 0,15 mg Pt pr. cm² for anoden. Til en brændselscelle på 50 kW (svarende til motoren i en lille bil) skal der således i alt anvendes ca. 35 g platin.

Resten af elektroden er fremstillet af porøst materiale, så gasserne let kan strømme ind til katalysatoren, hvor processen foregår. Elektroden skal være elektrisk ledende, da den samtidig fungerer som strømopsamler. I selve brændselscellen består enheden af elektrolytten og de to elektroder. Denne sandwich fremstilles ofte som en samlet enhed, der ikke kan skilles ad. I polymerbrændselsceller, hvor elektrolytten er en polymer, kaldes den en MEA (efter engelsk: Membrane Electrode Assembly). Gasserne tilføres og fordeles over elektroden

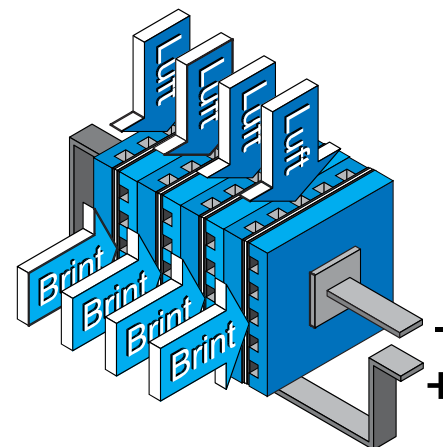
ved hjælp af gaskanaler i en særlig plade, der ligeledes er elektrisk ledende. Gaskanalernes dimensioner og fordeling på disse plader har stor betydning for gastilførslen og dermed cellens funktion. Figur 2 viser en typisk fysisk opbygning af en enkelt brændselscelle. Pakninger til forsegling af cellen er ikke vist på figuren, men disse har stor betydning i praksis, da de forhindrer hydrogen og luft i at blandes (blandes hydrogen og luft i det rigtige forhold dannes den meget eksplosive knaldgas). Det er både af hensyn til sikkerheden, at blanding ikke må forekomme, og fordi selv små interne lækager (cross over) resulterer i lavere celledspænding og dermed lavere ydelse.



Figur 2. Oprettelse af den enkelte brændselscelle. Elektroderne (anoden og katoden) er adskilt af elektrolytten. Uden på sidder kanalpladerne, der har til formål at lede brint og luft (hvor ilten findes i) til elektrodeoverfladerne. Elektroderne er porøse, så gasserne kan trænge ind, og det dannede vand kan trænge ud.

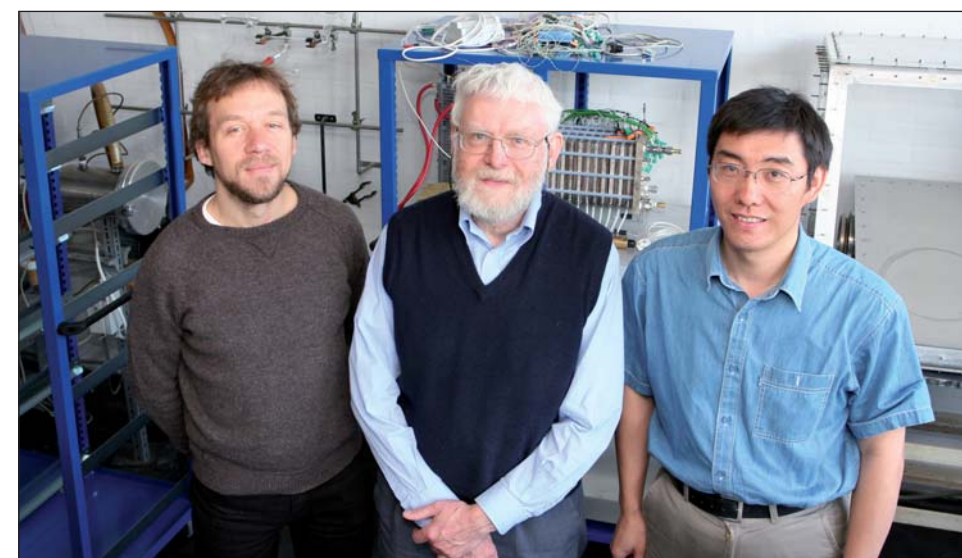
Spændingen på en enkelt brændselscelle er typisk på 0,6 – 0,7 volt, lige tilstrækkeligt til at få en elektrisk pære til at lyse. Normalt anbringes mange celler i en serie, så der kan opnås højere spændinger. En sådan serie kaldes en stak, der ud over en brugbar spænding også giver en meget kompakt opbygning. Hvis en brændselscellestak eksempelvis skal anvendes i en bil, er der høje krav til både vægt og volumen. Det er i dag muligt at fremstille stakke, der fylder

mindre end 1 liter pr. kW effekt. Det vil altså sige, at en brændselscelle til en lille bil (ca 50 kW) kan fremstilles, så den fylder mindre end 50 liter. Figur 3 viser skematisk stakning af celler som den i figur 2.



Figur 3. Flere celler forbindes i serie til en stak. Herved opnås en kompakt opbygning, og spændingen øges fra ca. 0,7 V til summen af de enkelte celledspænding. I praksis skal der desuden tilføjes gasmanifolder (fælles forsyningskanaler) og kanaler til kølevæske, så temperaturen kan kontrolleres.

Det nævnes ofte, at brændselsceller kan fungere uden bevægelige dele, men selve stakken kan dog ikke fungere helt alene. Luften skal blæses igennem, brændseltilførslen styres, og et eventuelt kølemedie skal cirkuleres. Nogle polymerbrændselsceller må have luften befugtet for at forhindre elektrolytten i at tørre ud. Dertil kommer det elektroniske kontrolsystem, der styrer og koordinerer de enkelte funktioner. Systemet uden om celledstakken kaldes *balance of plant*, og det er ligesom cellerne højt specialiseret. Det er eksempelvis afgørende, at pumper og blæsere ikke forbruger en stor del af den producerede strøm, og faktisk er det ved optimering muligt at begrænse dette eget-forbrug til mindre end 5 % af produktionen. Der findes en række hovedtyper af brændselsceller, og de klassificeres efter den anvendte elektrolyt. Elektrolytterne kan være syrer, baser, smeltede salte, specialpolymerer eller faste keramiske materialer. Tabel 1 viser i oversigtsform de vigtigste typer med angivelse af respektive arbejdstemperaturer og mulige brændsler. Af tabellen ses, at celler, der arbejder ved høje temperaturer, kan omsætte flere typer af brændsler.



Artiklens forfattere. Fra venstre lektor Jens Oluf Jensen, professor Niels Bjerrum og lektor Qingfeng Li.

Celletype	Elektrolyt	Driftstemperatur	Brændsel
Alkalisk brændselscelle (AFC)	Vandig kaliumhydroxid	20-100°C	Hydrogen
Polymer-brændselscelle (PEMFC)	Protonledende polymer	20-200°C	Hydrogen, methanol
Phosphorsyre-brændselscelle (PAFC)	Phosphorsyre	200°C	Hydrogen, methanol
Smeltet carbonat-brændselscelle (MCFC)	Smeltede carbonatsalte	650°C	Hydrogen, alkoholer, kulbrinter
Fastoxid-brændselscelle (SOFC)	Iltionledende keramik	800-1000°C	Hydrogen, alkoholer, kulbrinter

AFC = Alkaline Fuel Cell, PEMFC = Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PAFC = Phosphoric Acid Fuel Cell, MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell og SOFC = Solid Oxide Fuel Cell.

Tabel 1. De vigtigste 5 typer af brændselsceller. Under navnene er deres forkortelser angivet i parentes.

Hvorfor skal vi have brændselsceller?

Forbrændingsmotorer og brændselsceller

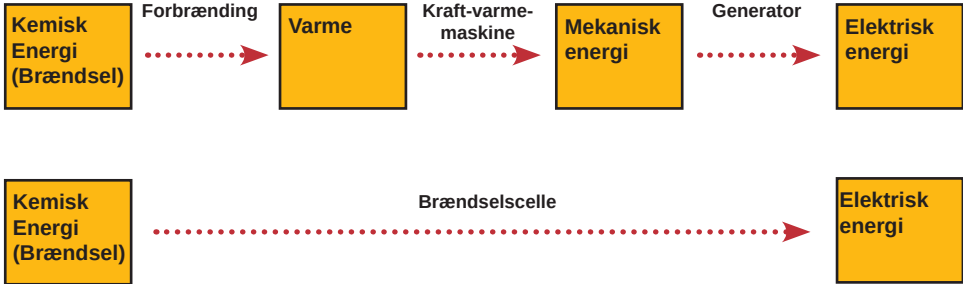
En varmekraftmaskine er en nødvendig del af konventionel fremstilling af elektricitet fra et brændsel. En forbrændingsmotor kører for eksempel på hurtige forbrændinger ved høj temperatur. Dette er et resultat af den kemiske energi, der frigøres ved afbrændingen af brændslet med oxygen fra luften. Motoren modtager varme ved høj temperatur (T_1), udnytter noget af varmen til at lave mekanisk energi og afleverer resten ved en lavere temperatur (T_2). En varmekraftmaskine kan ikke omdanne al den tilførte varme til mekanisk energi. Den teoretisk maximale energibrokdel,

der kan udnyttes, afhænger af indgangstemperaturen og udgangstemperaturen:

$$\text{Effektivitet} = (T_1 - T_2) / T_1, \text{ hvor } T_1 \text{ og } T_2$$

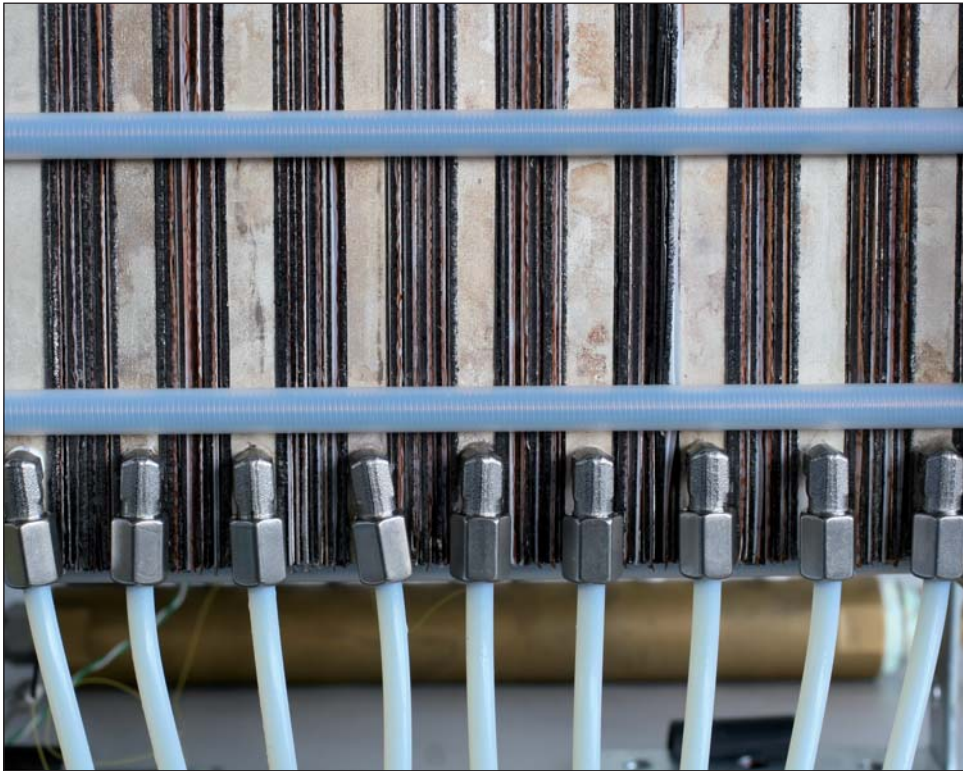
er absolutte temperaturer i grader Kelvin (processen kaldes også Carnot's-cyklus efter den franske ingeniør Carnot, som beskrev den i 1823). Denne ligning gælder for alle varmekraftmaskiner, for eksempel bilmotorer og kraftværker, og er den højst opnåelige omdannelse. I virkelighedens verden er der altid store tab, så den reelle effektivitet bliver langt mindre.

Batterier og brændselsceller er elektrokemiske systemer, som omdanner kemisk energi direkte til elektrisk energi. Denne proces involverer ikke mekanisk energi og er ikke underlagt begrænsningerne i Carnot-cyklen. Derfor kan man opnå høj effektivitet selv ved lave temperaturer (figur 4).

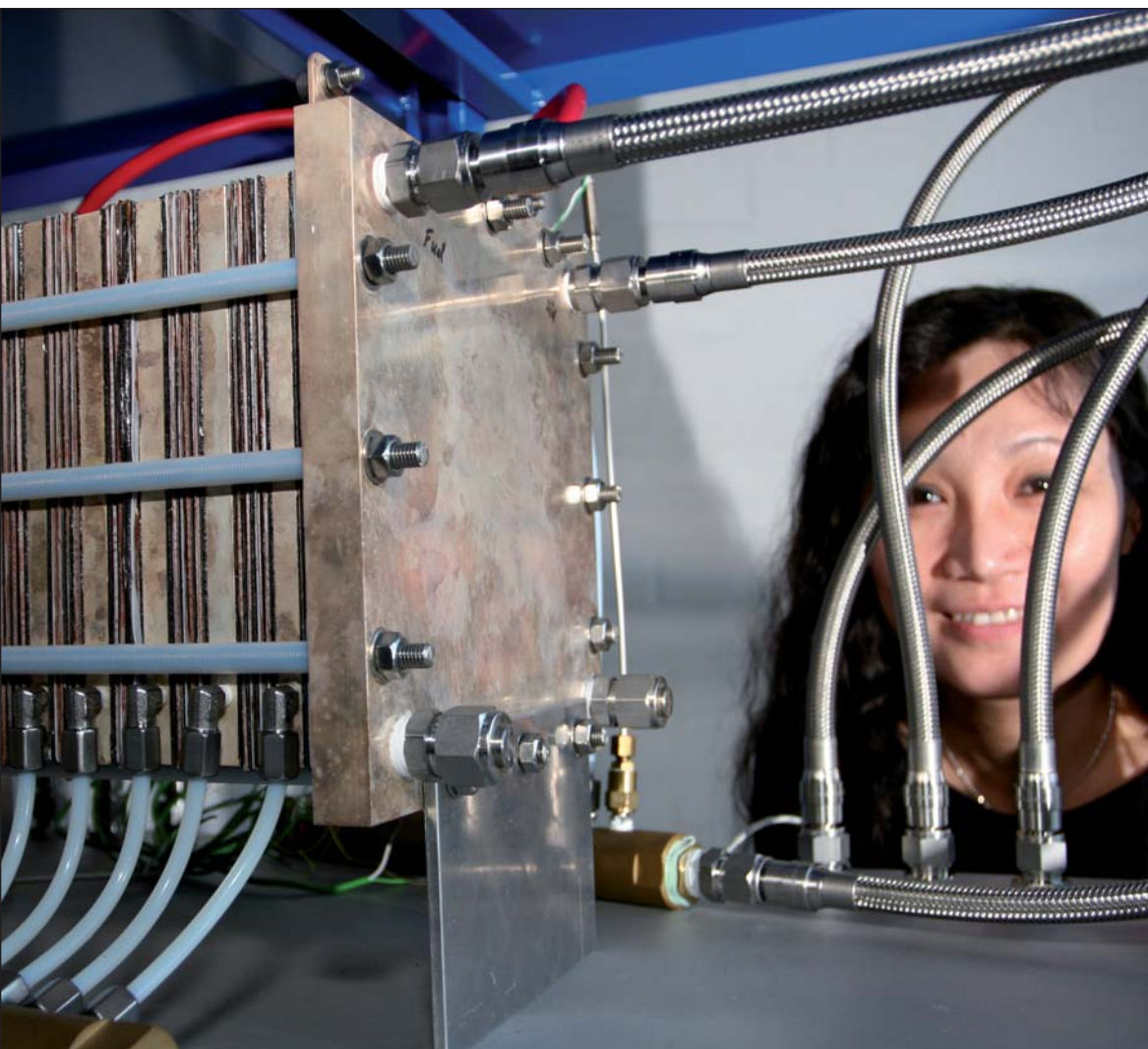


Figur 4. Vejen fra den kemiske energi i et brændsel til elektrisk energi (strøm). Øverst den traditionelle teknologi med kraft-varmemaskiner. Nederst via en brændselscelle. Det er tydeligt ud fra illustrationen, at der er et kæmpe potentiale i brugen af brændselsceller, da der er færre trin og derved mindre energitab fra brændsel til elektrisk energi end ved brugen af den traditionelle teknologi med kraft-varmemaskiner.

På verdensplan er effektiviteten af kraftværker drevet på fossile brændsler 30-40 %, men som demonstreret i blandt andet Danmark kan den godt blive højere – helt op til ca. 50 %. Desuden kan spildvarmen fra kraftværker anvendes til fjernvarme. For små forbrændingsmotorer som bilmotorer er effektiviteten 10-20 %.



Udsnit af en stak. I udviklingsfasen er arbejdet med fremstilling af brændselsceller udpræget manuelt og kræver stor omhyggelighed.



Brændselscellestak med 40 celler bygget på Kemisk Institut, DTU, med den nye polymer PBI, der har driftstemperaturer på op til 200°C. De brede metalfarvede plader er køleplader til olie. Mellem hver køleplade findes enheder med 4 celler. Størrelsen svarer til ca. 2 kW.

Oliereserver og drivhuseffekt

Problemstillingerne omkring produktion og forbrug af eksempelvis olie er komplekse, og det er vanskeligt at vurdere præcist, hvordan prisen på de fossile brændstoffer udvikler sig i fremtiden. Reserverne af fossile brændstoffer er stadig store, men ikke desto mindre begrænsede, og der er en stigende enighed om, at

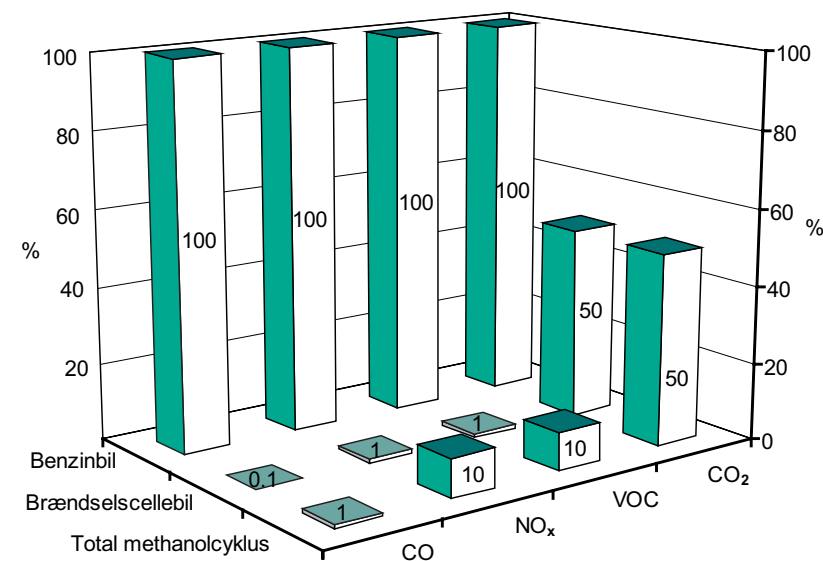
verdensproduktionen af olie nok topper tidligt i dette århundrede. Dette vil med stor sandsynlighed medføre voksende oliepriser, og transportsektoren, som er mest afhængig af olie, vil blive ramt først og hårdest (mere om energiproblematik i kapitlerne "Bæredygtig kemi i fremtiden" og "Brintpiller som energilager").

For hver liter benzin, der fremstilles, distribueres og forbruges, bliver der frigjort ca. tre kg carbondioxid (CO_2). I dag udledes der således mere end seks milliarder tons CO_2 årligt over hele jorden svarende til over et ton for hver person i verden. Der er efterhånden enighed blandt forskere om, at de store udledninger af drivhusgasser har en effekt på jordens klima, og beslutningstagerne er nu også begyndt at agere ud fra denne viden. Klodens naturlige drivhusgasser omfatter carbondioxid (CO_2), vanddamp (H_2O), nitrogenoxider (NO_x), metan (CH_4) og ozon (O_3), men siden begyndelsen af den industrielle revolution i slutningen af 1700-tallet har ikke mindst carbondioxidindholdet i atmosfæren været markant stigende fra ca. 280 ppm (parts pr. million) til det nuværende niveau på over 360 ppm. De øgede mængder af drivhusgasser tillader indstråling og hæmmer udstråling af varme på samme måde som et drivhus. Der er derfor blevet øget fokus på energikilder, der kan føre til mindre CO_2 -udledning.

Forurening

Ønsket om ingen eller næsten ingen udledning har været en vigtig drivkraft i udviklingen af brændselscelleteknologierne. Indbyggede methanolreformere (danner brint af methanol) i biler kan reducere udstødningsgasserne ganske betydeligt som vist på figur 5. Et andet eksempel er en 1MW prototype naturgasfyret brændselscellestation. Udledningerne er listet i tabel 2 og sammenlignet med udledninger fra andre typer kraftværker.

Figur 5. Emissioner fra en bil med en methanol-drevet brændselscelle sammenlignet med en benzin-drevet bil, hvor emissionerne er sat til 100 %. Med "total methanolcyklus" menes samlede emissioner for hele processen fra fremstilling over distribution og forbrug af methanol. Det ses, at emissioner af carbonmonoxid (CO), nitrose gasser (NO_x) og flygtige organiske forbindelser (VOC, uforbrændt brændsel) er meget lavere for brændselscellebilen. CO_2 -emissioner kan ikke undgås, da det er restproduktet for brændslet, men tallet er halveret p.g.a. brændselscellens større effektivitet og dermed mindre brændstofforbrug (Emonts et al. J. Power Sources, 71, 288, 1998).



Fordele ved brændselsceller

Der er flere fordele ved brændselsceller sammenlignet med den traditionelle måde at lave strøm på. Her opsummeres de vigtigste:

- 1) Som nævnt kan energitabet ved elektricitetsfremstillingen mindskes. Det betyder, at en bil kan køre længere på samme mængde brændstof. Hvis den primære energikilde til fremstilling af brinten er olie, vil olieforbruget (og dermed CO₂-udledningen) således også blive reduceret.
- 2) Forureningen med NO_x og sodpartikler forsvinder helt. En hydrogendrevet brændselscelle udleder kun rent vand, der oven i købet kan drikkes.
- 3) Selve brændselscellen fungerer uden bevægelige dele, og er derfor meget støjsvag. Der anvendes dog ofte pumper, blæsere eller luftkompressorer, der gør, at systemet som helhed ikke er helt lydløst, men ikke desto mindre væsentlig mere støjsvagt end traditionelle motorer.
- 4) Brændselsceller kan fremstilles i alle størrelser med nogenlunde de samme gode egenskaber. Det er en teknologi, der spænder

fra under 1 W (en telefon) til mange MW (kraftværker). Ofte vil der være tale om modulare enheder, der kan sammensættes efter behov til forskellige samlede effektstørrelser. Ingen andre teknikker til elektricitetsfremstilling fra et brændsel er skalérbare i samme omfang. Teknologien i et kraftværk har som eksempel kun en brugbar virkningsgrad, når det er i MW-størrelse, og dieselmotorer kræver ligeledes en vis dimension for at opnå høj virkningsgrad. Generelt forurener små motorer forholdsvis mere end store motorer.

Når brændselscellen sammenlignes med forbrændingsmotoren, er det naturligvis lidt skævt, da de to producerer henholdsvis elektrisk og mekanisk energi. Er behovet mekanisk energi, må brændselscellen derfor drive en elmotor, og er behovet elektrisk energi, må forbrændingsmotoren drive en generator.

Anvendelser af brændselsceller

- Brændselsceller tænkes anvendt på tre områder:
- 1) Transportanvendelse
 - 2) Stationær anvendelse
 - 3) Bærbar anvendelse

Forurening	Gasfyret	Oliefyret	Kulfyret	Brændselscelle
SOx	-	3,35	4,95	0,00005
NOx	0,89	1,25	2,89	0,031
Luftbårne partikler	0,45	0,42	0,41	0,000005

Ref.: Appleby og Foulkes, Fuel Cell Handbook, van Nodtrand Reinhold, New York (1989).

Tabel 2. Typiske udledninger fra forskellige traditionelle kraftværker i kg/MWh. Ud fra tabellen kan det ses, at en brændselscelle i dette eksempel udleder cirka 100.000 gange mindre SOx og luftbårne partikler og 30-90 gange mindre NOx end de traditionelle kraftværker.

Kanalplade fræset i grafit med gaskanaler og buller langs kanten.

Polymerbrændselsceller er velegnede til alle tre kategorier. Tidligere regnede man med, at genembruddet for polymerbrændselsceller ville komme inden for transportsektoren. I dag forventes det, at udviklingen først vil tage rigtigt fart inden for de stationære og bærbare brændselsceller, f.eks. i computere. I Danmark er der stor interesse for en stationær anvendelse i form af kombineret el- og varmegenerator i hjemmet. Fyringssæsonen er lang i Danmark, og når spildvarmen således kan udnyttes, bliver den samlede effektivitet meget høj.

Fremtidens Hydrogensamfund

Det er en spændende vision at basere fremtidens energisystem på hydrogen som energibærer. En energibærer adskiller sig fra en egentlig energikilde ved kun at "bære" energien i en periode. I dag er samfundet baseret på elektrisk strøm som vores energibærer. Strøm fremstilles af fossile brændsler (kul eller olie), vandkraft (i de norske fjelde), vind, sol eller muskelenergi (i en cykeldynamo) og bærer energien derhen, hvor den skal anvendes. En begrænset mængde elektrisk energi kan opbevares i et opladeligt batteri, hvor det midlertidigt omdannes til kemisk energi. Dette er dog særdeles vanskeligt ved store energimængder, hvilket netop er svagheden ved elektrisk strøm.

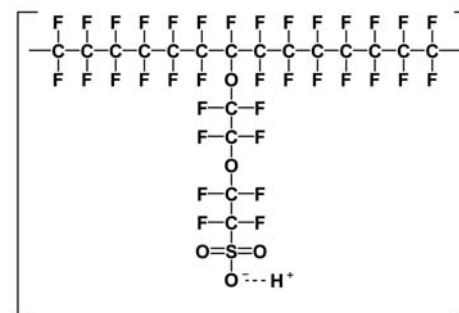
Vinden blæser ikke hver dag, og solen skinner ikke om natten. Hvis fremtidens energisystemer skal baseres på vedvarende energi, er det derfor af afgørende betydning, at energien kan lagres, og hydrogen er således oplagt som energibærer parallelt med elektrisk strøm. Der findes forholdsvis simple processer til omdannelse af de fleste relevante energiformer til hydrogen, og hydrogen kan nemt fungere som en fælles energiform på linje med strømmen. hydrogen har desuden som tidligere påpeget en væsentlig fordel frem for andre brændsler, ved at det kun danner vand og altså ikke forurener.

Forskning i brændselsceller

På Kemisk Institut på DTU har der været forsket i brændselsceller siden 1980'erne. Alle de gængse typer har været undersøgt, og i dag arbejdes udelukkende med polymerbrændselsceller (PEMFC) baseret på nye typer af polymermembraner som elektrolytter. Derudover forskes i hydrogenlagring og hydrogenfremstilling.

Polymermembraner

Polyperfluorosulfonsyre (PFSA) er det mest almindelige membranmateriale til polymerbrændselsceller (figur 6). Det består af tre regioner (1) Den Teflonlynende fluorocarbonkæde med hundreder af repeterede $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ enheder, (2) sidekæder $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, som forbinder hovedkæden med den tredje region og (3) iongrupperne som består af sulfonsyregrupper SO_3^-H^+ . Den negative komponent SO_3^- sidder fast på sidekæden og kan ikke bevæge sig. Når membranen tilføres vand, bliver hydrogenionerne bundet til vandet som H_3O^+ , og de kan nu bevæge sig fra en SO_3^- enhed til en anden. På grund af denne mekanisme er den vandholdige membran en glimrende leder af hydrogenioner (protoner). Membranen skal altså holdes befugt for at give protonledningsevne, og det begrænser denne type brændselscelle til driftstemperaturer under 100°C (kogepunktet for vand). Samtidig skal der løbende tilføres vand, ved at luft og/eller hydrogen mættes med vanddamp, inden det tilføres cellen. Det er kritisk ved temperaturer under 100°C , hvor vand kan danne dråber. For lidt vand vil tørre membranen ud, og for meget vand vil danne dråber og fylde porerne i elektroden og blokere for gastilførslen. Ved at behandle gasdiffusionslagene med Teflon for at gøre porerne vandskyende kan problemet afhjælpes.



Figur 6. Polyperfluorosulfonsyre (PFSA), der er det mest almindelige membranmateriale til polymerbrændselsceller. PFSA består af tre regioner: Den første er den Teflonlynende fluorocarbonkæde med hundreder af repeterede $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ enheder. Den anden region består af $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ sidekæder, som forbinder hovedkæden med den tredje region. Den sidste region er opbygget af iongrupper, som består af sulfonsyregrupper SO_3^-H^+ . Hovedkæder og sidekæder kan have varierende længde.

En anden type polymercelle er under udvikling på Kemisk Institut. Den er baseret på syredopet (tilsat phosphorsyre) polybenzimidazol (PBI) (figur 7). Denne membran har høj ledningsevne selv med lavt vandindhold, så den kan også anvendes ved temperaturer over 100°C . Der er flere fordele ved at anvende en polymer-

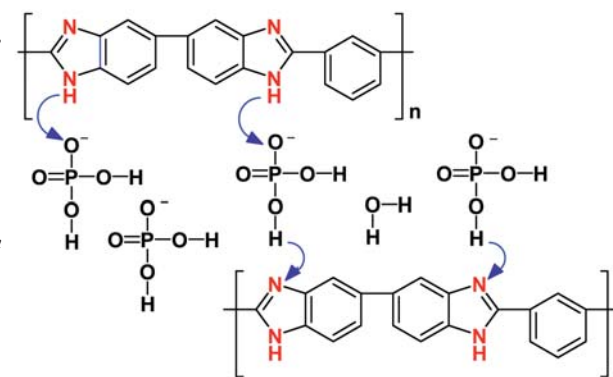
celle ved forhøjede temperaturer, for eksempel 180°C . Cellen behøver ingen befugtning, og overskudsvarmen er lettere at anvende (for eksempel til at lave damp med). Endelig bliver anoden ikke forgiftet af små mængder kulmonoxid (CO) i hydrogenen, som det er tilfældet med lavtemperatur-polymercellerne. CO optræder altid i hydrogen, som er fremstillet af fossile brændsler eller biobrændsler. Ved brug i en traditionel polymercelle, skal hydrogenen derfor renses meget grundigt, så CO indholdet kommer under 20 ppm (milliontedele). PBI-cellen kan fungere ved $150-200^\circ\text{C}$ og kræver ingen rensning for CO.

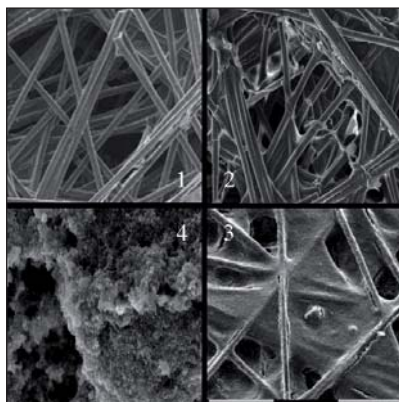
Elektroder og MEA'er

(Membrane Electrode Assembly)

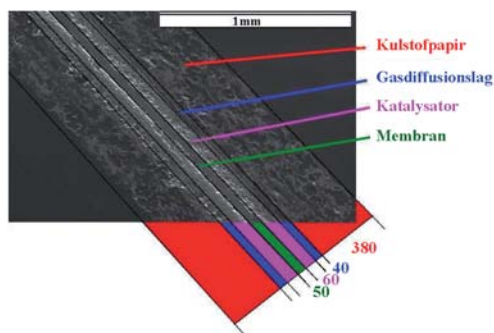
Elektroderne består af et 0.1 - 0.3 mm tykt makroporøst (med en hulstørrelse omkring 0,05 mm) kulstofpapir eller -klæde, hvorpå der er lagt et tyndt mikroporøst gasdiffusionslag (med huller mindre end 0,001 mm). Gasdiffusionslaget bærer katalysatoren. De enkelte lag ses i figur 8. Når to elektroder samles om en polymermembran fås som nævnt en MEA. Denne er under 1 mm tyk. På figur 9 ses et elektronmikroskopi-billede af de forskellige lag i et tværsnit af en MEA.

Figur 7. Den phosphorsyre-dopede PBI-membran fra Kemisk Institut, DTU. Hovedkæden er en helt aromatisk heterocyclisk polymer. De tre benzenringe i strukturen giver termisk stabilitet og stivhed i strukturen. På grund af nitrogenatomerne i strukturen er polymeren basisk og kan let reagere med en syre som for eksempel phosphorsyre, og membranen får herved høj protonledningsevne.



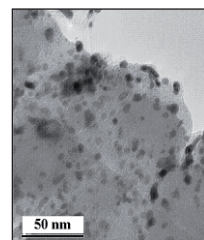


Figur 8. Elektronmikroskopibilleder fra fremstillingen af gasdiffusionselektroder. 1) Kulfpapir, 2) Det samme behandlet med Teflon, 3) Efter påføring af et jævnt gasdiffusionslag af kulstofpartikler og 4) Efter at et katalysatorlag er lagt på.



Figur 9. Elektronmikroskopibillede af gennemsåret MEA fremstillet på Kemisk Institut. Den hvide bjælke øverst angiver størrelsesforholdet, og tykkelsen af de enkelte lag er angivet i μm . Det ses, at cellen er centreret omkring membranen (polymer-elektrolytten). På hver side findes katalysatorlaget, hvor elektrodeprocesserne (dannelse af H_2 og O_2) foregår. Supportlaget og kulpapiret giver mekanisk styrke og leder strømmen. Alle lag bortset fra membranen er porøse, så hydrogen og oxygen kan strømme ind (og vand ud).

Selve katalysatoren fremstilles ved at udfælde platin eller lignende metaller som nanopartikler på et kulstofmateriale med stor overflade. Det gælder her om at fordele platinen mest muligt, da det kun er overfladen, der er aktiv til katalyse. På figur 10 ses et billede af en sådan katalysator med nanopartikler af platin.



Figur 10. Platin på kulstofbærer udviklet på Kemisk Institut, DTU (40 vægt % platin på kulstof). De mørke pletter er platinpartikler. Billedet er taget med et transmissionselektronmikroskop. Den hvide målestok er 50 nm, så det ses, at platinpartiklerne (mørke) er 5-10 nm ($1 \text{ nm} = 1 \text{ nanometer} = 10^{-9} \text{ m}$ eller 10^{-6} mm).

Stakning af celler

Når nye materialer skal testes, sker det altid i enkeltceller, fordi dette er det mest simple. Inden man når til en anvendelse, er det nødvendigt efterfølgende at stakke cellerne. Det stiller store krav til materialerne, og selvom det fremstår simpelt (figur 3), er det i praksis særdeles kompliceret. Gasserne skal fordeles helt ligeligt til alle celler og til alle kanaler i hver celle. Temperaturen må holdes indenfor et bestemt tilladt interval, selvom der konstant udvikles meget varme. Dertil kommer, at alle samlinger skal være tætte. Det kan ligeledes være et problem, at ikke alle celler fungerer lige godt. Da strømmen igennem hver enkelt celle er den samme som gennem stakken, kan der være enkelte celler, der ikke kan "følge med" ved store strømme. I heldigste tilfælde sker en stor lokal varmeudvikling, men i værste fald ødelægges den pågældende enkeltcelle. Hvis

strømmen ikke kan passere gennem alle celler, dannes der ingen strøm. Fotografierne viser en kanalplade fræset i grafit og stakke fremstillet på Kemisk Institut

Forsknings- og udviklingsarbejdet på Kemisk Institut foregår i samarbejde med andre forskningsinstitutioner og med private industrivirksomheder. Bl.a. kan nævnes samarbejdet med den danske producent af brændselsceller IRD

Fuel Cells i Svendborg og Danish Power Systems. En del projekter er rent nationale med støtte fra Energiforskningsprogrammet under Energistyrelsen, PSO-programmet eller Forskningsrådene. Mange samarbejdspartnere findes i udlandet, og arbejdet organiseres via projekter støttet af EU eller Nordisk Energiforskning.

Læs også artiklerne "Bæredygtig kemi i fremtiden" og "Brintpiller som energilager".

Forfattere



Lektor Jens Oluf Jensen



Lektor Qingfeng Li



Professor Niels J. Bjerrum