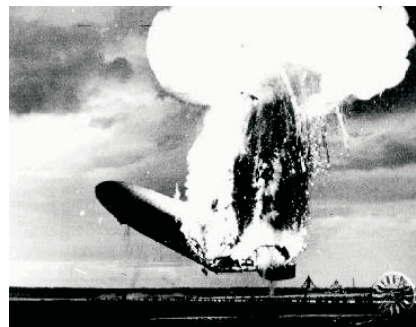


På vej mod et brintsamfund

Studenterkollokvium maj 2001



Ronnie Vang
Institut for Fysik og Astronomi
Aarhus Universitet

Indhold

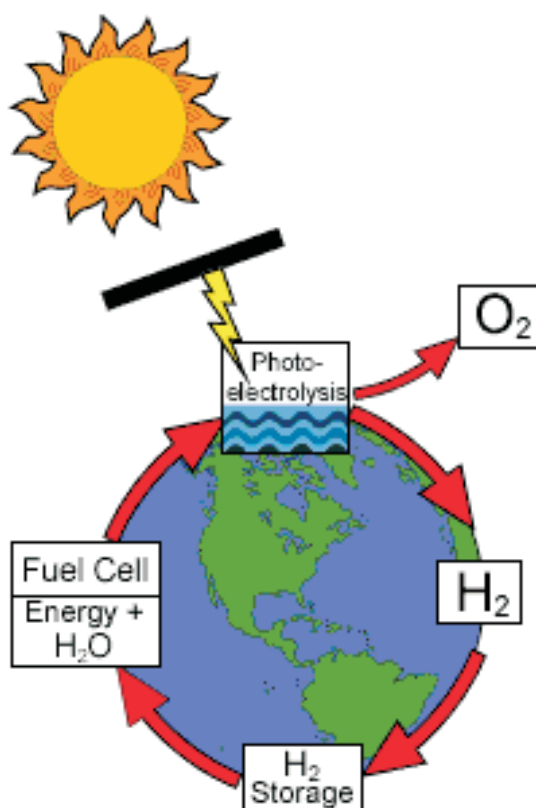
1	Indledning	2
2	Brintsamfundet	3
3	Produktion af brint	5
3.1	Steam reforming	5
3.1.1	Katalyse	5
3.2	Bæredygtige metoder til fremstilling af brint	7
3.2.1	Elektrolyse	8
3.2.2	Termolyse	9
3.2.3	Produktion af brint ud fra biomasse	9
3.2.4	Fotolyse	9
4	Lagring og transport af brint	11
4.1	Metallhydrider	13
4.1.1	Forbedring af kinetikken	15
4.2	Kulstof nanomaterialer	16
4.2.1	Kulstof nanorør	17
4.2.2	Brintabsorption i kulstof materialer	19
4.2.3	Brint på grafit	20
4.2.4	Brint i kulstof nanorør	21
4.2.5	Hvad siger eksperimenterne?	22
5	Omsætning af brint til energi	24
5.1	Brændselsceller	24
5.1.1	Proton udvekslingsmembranen	25
5.1.2	CO forgiftning	26
6	Opsamling	30

1 Indledning

Udviklingen af det moderne samfund har medført en afhængighed af store energiresourcer. Hidtil er næsten al vores energi blevet hentet gennem afbrændingen af de fossile brændstoffer olie, kul og naturgas. Disse har været en meget effektiv energikilde, men med årene er det blevet mere og mere tydeligt, at denne energiproduktion ikke er bæredygtig. Gennem de seneste tredive år er miljøproblematikken blevet fremtrædende i hverdagen. Afbrændingen af fossile brændstoffer lukker store mængder CO_2 ud i atmosfæren, og man frygter, at det kan medføre en global opvarmning, der kan smelte isen i de arktiske områder og føre til katastrofale oversvømmelser og andre dramatiske klimaforandringer. Et mere direkte miljøproblem opleves specielt i tæt bebyggede områder, hvor udstødningsskasser forurener luften med svovldioxid, kvælstofoxider og andre giftige stoffer. Disse problemer har ført til krav om reduktion af udledningen af specielt CO_2 , som Kyoto aftalen er det seneste eksempel på. Forureningen kan mindskes gennem en effektiv behandling af udstødningsskassen, men den eneste måde helt at fjerne problemet på er ved at basere energiproduktionen på bæredygtige energikilder.

Et andet problem ved at basere samfundet på afbrænding af fossile brændstoffer er, at ressourcerne er meget skævt fordelte. Den vestlige verden er således afhængig af nogle få arabiske lande til at levere de nødvendige mængder energi. De mulige konsekvenser af en sådan afhængighed så man tydeligt i halvfjerdsene, hvor de arabiske lande i to omgange lukkede for oliehanerne med enorme prisstigninger til følge.

Endelig er det også et problem, at ressourcerne af fossile brændstoffer ikke er ubegrænsede, og dette vil på et tidspunkt tvinge os til at omstille til en anden form for energiproduktion. Det er meget svært at sige præcis, hvor længe der vil gå, før ressourcerne slipper op. Det er ikke blot et spørgsmål om at tage de nuværende kendte ressourcer og dele med det nuværende årlige forbrug. Der er mange faktorer, der spiller ind, såsom hvor mange nye oliefelter der opdages, og hvordan forbruget vil udvikle sig i de kommende år. Endelig må man også tage højde for, at olieudvindingen bliver mindre effektiv, efterhånden som de resterende ressourcer bliver mere og mere svært tilgængelige. De store olieselskaber melder, at der vil være rigelige mængder råolie de næste hundrede år, mens andres undersøgelser tyder på, at produktionen vil toppe allerede i dette årti [1, 2]. Under alle omstændigheder er det et problem, vi bliver nødt til at tage stilling til inden for en ikke alt for fjern fremtid.



Figur 1: Skematisk fremstilling af et brintsamfund.

2 Brintsamfundet

Et alternativ til den nuværende energiproduktion baseret på afbrænding af fossile brændstoffer er at udnytte Solen som energikilde. Solen vil kunne levere rigelige mængder energi enten ved direkte solenergi gennem solceller og solfangere eller indirekte gennem vand og vindenergi eller biomasse. Der er imidlertid problemer forbundet med at lagre og transportere denne energi. Dels kræves en lagring af overskudsenergi, da solenergien er mest intens i sommerhalvåret, mens det er i vinterhalvåret, vi forbruger de største mængder energi. Derudover er det også problematisk at udnytte solenergi effektivt i mindre mobile enheder som personbiler, bærbare computere o.l. Brint kan levere en simpel og elegant løsning på dette problem, idet energien kan lagres i form af kemisk energi i brintmolekyler. Princippet i et sådant *brintsamfund* baseret på brint som det primære brændstof og energibærer er vist i figur 1.

I et brintsamfund vil solenergi i direkte eller indirekte form blive brugt til at spalte vand til brint og ilt. Ilten vil blive lukket ud i atmosfæren,

mens brinten vil blive opbevaret og evt. transporteret. Når man får brug for energien, kan brinten rekombineres med ilt fra atmosfæren under frigivelse af energi. Et sådan samfund har flere fordele sammenlignet med det nuværende. Dels er energiproduktionen forureningsfri, da det eneste affaldsprodukt er vand, som vil kunne bruges som drikkevand. Dels er der den store fordel, at der er ubegrænsede ressourcer, da man udnytter Solen som energikilde.

Systemet er i princippet meget enkelt, som figur 1 viser, men der er store udfordringer forbundet med at implementere systemet i praksis. Udover politisk vilje kræver det også, at teknologien er til stede, for at et egentligt brintsamfund kan blive en realitet. I denne kollokviumsrapport vil jeg behandle de tre hovedområder af brintsamfundet:

1. Produktion af brint
2. Lagring og transport af brint
3. Omsætning af brint til energi

Jeg vil dels beskrive, hvor langt vi er i dag, og dels hvilke fremtidige løsninger man arbejder på.

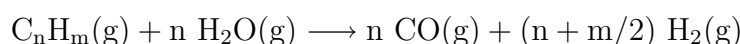
3 Produktion af brint

Det første led i brintsamfundet består af produktionen af brint. Specielt hvis brinten skal bruges til at lagre overskudsenergi, er det vigtigt, at produktionen foregår så effektivt som muligt, dvs. at der kun bruges et minimum af energi, ud over den energi der lagres i form af kemisk energi i brinten.

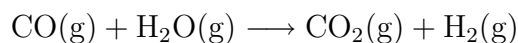
Størsteparten af den nuværende brintproduktion er baseret på fossile brændstoffer, primært naturgas, ved en proces kaldet *steam reforming*. Jeg vil derfor starte med at gennemgå denne produktionsform, inden jeg behandler mulighederne for at producere brint ud fra solenergi.

3.1 Steam reforming

Steam reforming processen foregår ved at lade naturgas¹ reagere med vanddamp under højt tryk og ved høj temperatur. Reaktionskemaet for en vilkårlig karbonhydrat ser således ud:



Sideløbende med steam reforming processen forløber den såkaldte vand-gas-skifte reaktion, hvor man forsøger at fjerne CO ved at lade den reagere med vanddamp:

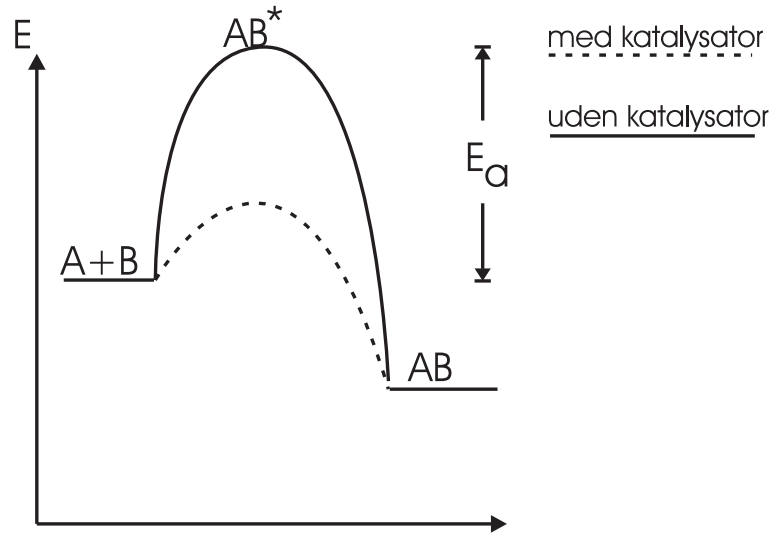


Grunden til, at man ønsker at fjerne CO, er dels, at det er en giftig gas, og dels at den er ødelæggende for de brændselsceller, der omsætter brint til elektrisk energi. Det sidste vil jeg komme tilbage til i afsnittet om omsætning af brint.

3.1.1 Katalyse

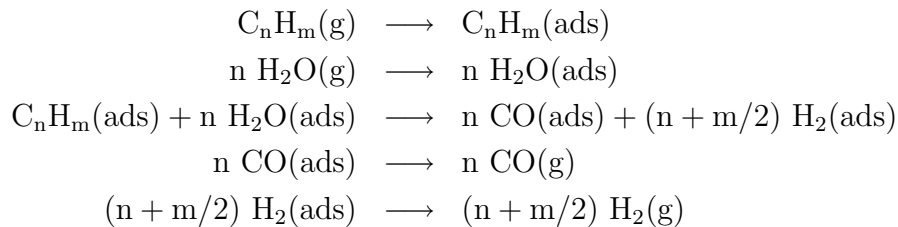
Steam reforming processen er skrevet op som en gasfasereaktion, hvilket også er korrekt for nettoreaktionen. Men processen forløber alt for langsomt i praksis, til at man får et tilfredsstillende udbytte af brint. For at få reaktionen til at forløbe hurtigere, benyttes en *katalysator*, som i tilfældet med steam reforming normalt er små nikkel partikler. Nikkel indgår ikke som en af reaktanterne, men reaktionen foregår på overfladen, så den fulde reaktion ser

¹Naturgas består hovedsageligt af metan med et mindre indhold af tungere karbonhydrater samt nogle urenheder.



Figur 2: En katalysator sænker aktiveringsenergien E_a , hvorved reaktionshastigheden øges.

således ud:



Virkningen af en katalysator kan forklares ud fra kinetiske betragtninger. Hastigheden af en kemisk reaktion er dels givet ved trykkene af reaktanterne og dels ved en hastighedskonstant, som for langt de fleste reaktioner er givet ved Arrhenius ligningen[3]:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

E_a er aktiveringsenergien, som er den energibarriere reaktanterne skal overvinde, hvilket er illustreret i figur 2. En katalysator sænker aktiveringsenergien, og af Arrhenius ligningen ses, at dette medfører en øget reaktionshastighed. Pga. den eksponentielle afhængighed af E_a kan hastigheden på denne måde øges med flere størrelsesordener.

Traditionelt er udviklingen af katalysatorer foregået ved rent empiriske metoder, da forståelsen af den katalytiske proces har været mangelfuld. Men

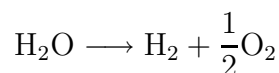
nye effektive overfladeteknikker såsom skanning tunnel mikroskopi (STM) samt udviklingen af *ab initio* teoretiske beregningsmetoder som density functional theory (DFT) har inden for de seneste år givet ny indsigt i de atomare detaljer ved katalytiske processer (Se f.eks. [4, 5, 6]). Denne nye information kan bruges til at udvikle nye og bedre katalysatorer.

Denne indgangsvinkel er også blevet benyttet på nikkel katalysatoren i steam reforming processen. Det største problem med nikkel er, at det også katalyserer dannelsen af grafit, som gør nikkel katalytisk inaktiv over for steam reforming. Besenbacher *et al.* har undersøgt, hvorledes nikkel katalysatorens egenskaber kan forbedres ved at danne en overfladelegering med guld². De fandt, at guld-nikkel overfladelegeringen havde en markant lavere aktivitet over for grafitdannelse, mens aktiviteten over for steam reforming kun mindskes relativt lidt[7]. Man får altså en katalysator med en stærkt forbedret selektivitet, hvilket opvejer den mindskede aktivitet, så man alt i alt får en mere effektiv katalysator. Dette arbejde er et eksempel på, hvorledes resultater fra den basale overfladefysik kan føre til udviklingen af nye katalysatorer til brug i industrien.

Den katalyserede steam reforming proces er effektiv, og der findes industrielle anlæg, der kan producere omkring 100.000 m³ brint pr. time. Desuden er naturgas et billigt råmateriale, som ofte blot brændes af i såkaldte flares på olieborerplatforme, da det ikke kan betale sig at fragte det ind til land. Derfor er det mest realistisk, at brintproduktionen i mange år ud i fremtiden stadig vil være baseret på fossile brændstoffer. Denne produktionsmåde er dog ikke CO₂ neutral, og ressourcerne af naturgas er begrænsede. Derfor er det ønskeligt at få en forureningsfri og ressource ubegrænset måde at producere brint. I det følgende vil jeg gennemgå forskellige metoder til at realisere en sådan bæredygtig brintproduktion.

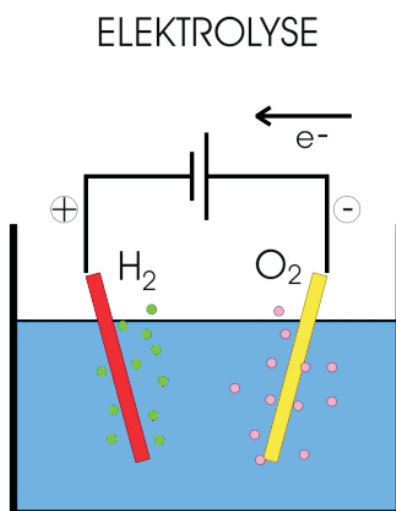
3.2 Bæredygtige metoder til fremstilling af brint

En bæredygtig produktion af brint vil være baseret på vandsønderdeling, spaltning af vand til brint og ilt:



Denne reaktion forløber ikke spontant, og for at få den til at forløbe må man tilføre energi. Denne energi kan leveres i forskellige former, og i alle tilfælde vil den nødvendige energi kunne leveres af Solen.

²Nikkel har en positiv optagelsesenthalpi over for guld, men på trods af dette kan de to metaller legere i det øverste lag på en nikkel krystal.



Figur 3: Princippet i vandsønderdeling ved elektrolyse.

3.2.1 Elektrolyse

Den mest veludviklede metode til vandsønderdeling er elektrolyse, hvor den nødvendige energi leveres i form af elektrisk energi. Princippet i elektrolyse er vist i figur 3. En katode og en anode nedsænkes i vand, og der pålægges en spændingsforskel. Dette får vandmolekylerne til at dekomponere til protoner og iltioner, som søger til henholdsvis anode og katode og rekombinerer med henholdsvis afgiver elektroner og bobler op som molekylært brint og ilt.

Den nødvendige elektricitet kan leveres af solenergi på flere måder. Enten kan man omdanne sollys direkte til elektrisk energi i solceller. En teknik der er forholdsvis veludviklet men stadig for dyr til at masseproducere. En anden metode er at udnytte Solens stråler til at varme eksempelvis vand op med, som man kender det fra solfangere på hustagene. Denne varme kan vha. en turbine omsættes til mekanisk og dernæst elektrisk energi på samme måde, som varmen fra afbrænding af kul i dag udnyttes på kraftværkerne.

En tredje mulighed ville være at hente elektriciteten fra indirekte solenergi i form af f.eks. vindenergi. Dette ville specielt være interessant i forbindelse med lagring af overskudsenergi, da produktionen af elektricitet fra en vindmølle varierer kraftigt over både korte og lange perioder.

3.2.2 Termolyse

Varmen dannet ud fra sollyset kan også udnyttes direkte til at spalte vand ved en proces kendt som *termolyse*. I denne proces udnytter man, at vand ved temperaturer over 2500°C dekomponerer til atomart brint og ilt. Problemet med denne proces er, at brint og ilt reagerer tilbage og danner vand. For at kunne udnytte processen i praksis skal man finde en effektiv metode til at adskille de to komponenter, mens de stadig er på atomar form, og dette er langt fra en simpel opgave.

Varme kan dog også udnyttes på anden måde end ved termolyse. En del af energien krævet til at spalte vand ved elektrolyse kan leveres som varme ved en proces kaldet *damp elektrolyse*. Denne proces er i princippet identisk med alm. elektrolyse, men pga. den højere temperatur forløber den mere effektivt.

3.2.3 Produktion af brint ud fra biomasse

En metode til at udnytte solenergi indirekte til brintproduktion er at udvinde brint fra biomasse. Visse bakterier og alger er i stand til at nedbryde biomateriale under dannelse af brint evt. assisteret af sollys. Under normale omstændigheder produceres kun en lille mængde brint, men ved at manipulere med bakterierne og algerne selv eller med reaktionsmiljøet kan man øge den dannede mængde brint.[8, 9]

Når brint fremstilles ved nedbrydning af biomasse, vil der også blive produceret CO_2 , men en tilsvarende mængde CO_2 er blevet bundet i materialet under dannelsen ved fotosyntese. Brint produceret ved nedbrydning af biomasse vil derfor kunne indgå i et bæredygtigt system i modsætning til afbrænding af fossile brændstoffer, hvor CO_2 , der har været bundet i millioner af år, frigives irreversibelt i løbet af nogle hundrede år.

Biologisk produktion af brint er næppe effektiv nok til at være hovedleverandør af brint i et brintsamfund, men da der er tale om en billig metode, som evt. samtidig kan være med til at bekæmpe forurening, kan den blive en vigtig nicheproduktion.

3.2.4 Fotolyse

Den direkte spaltning af vand til brint og ilt vha. sollys kaldes *fotolyse*. Bindningen, der skal brydes i vandmolekylet, er $1,23\text{eV}$ [10], hvilket svarer til elektromagnetisk stråling i det infrarøde område. Det er således i princippet muligt at bruge hele det synlige spektrum af sollyset til at spalte vand. Reaktionen foregår imidlertid ikke spontant, og det er derfor nødvendig med en katalysator. Problemet er at finde en katalysator, der både kan optage energien fra sollyset og kan overføre denne energi til vandmolekylet tilstrækkeligt

hurtigt til, at energien ikke går tabt ved sidereaktioner, hvilket har vist sig at være en svær opgave. Der har derimod været succesfulde forsøg med andre kemiske forbindelser end vand[11], og selv om disse ikke umiddelbart vil kunne anvendes til produktion af brint i stor stil, kan de muligvis give værdifuld information, som kan bruges i jagten på den optimale løsning, produktion af brint ved direkte spaltning af vand med sollys.

4 Lagring og transport af brint

Et problem i forbindelse med at bruge brint som energibærer er, at det er en let gas og derfor er upraktisk at opbevare. For stationære anvendelser, f.eks. i forbindelse med lagring af overskudsenergi fra solenergianlæg, er hensynet til størrelse og vægt af lagringssystemet ikke så vigtig. Men hvis brint skal transporteres på en effektiv måde, er det altafgørende, at man kan lagre brinten i et let og kompakt system. Dette bliver specielt vigtigt, når brinten skal lagres ombord på små mobile enheder som personbiler og bærbare pc'ere.

Hvilke mængder brint, det er nødvendigt at kunne lagre, kan man få en ide om ved at beregne den masse af brint, der svarer til 50L benzin. Forbrændingsenthalpierne for henholdsvis brint og benzin er $\Delta H_{\text{brint}} = 242\text{kJ/mol}$ og $\Delta H_{\text{benzin}} \approx 31\text{MJ/L}$, hvilket giver, at energien i 50L benzin er

$$E_{\text{benzin}} = 50\text{L} \cdot 31\text{MJ/L} = 1550\text{MJ}$$

Den tilsvarende energimængde lagret i brint vil kræve en masse på

$$m_{\text{brint}} = n_{\text{brint}} \cdot M_{\text{brint}} = \frac{1550\text{MJ}}{242\text{kJ/mol}} \cdot 2,016\text{g/mol} = 12,9\text{kg}$$

En bil, der bruger brint som brændstof, vil være mere effektiv end nuværende benzinbiler, og man kan derfor nøjes med at lagre en mindre mængde brint. 5 kg er nævnt som et minimum for at en brintbil kan blive en realitet, men skal bilen have samme rækkevidde og ydeevne som moderne benzinbiler, skal man op på ca. 10 kg [12].

En vigtig størrelse er, med hvor stor massetæthed man kan lagre brinten. Hvis vi bliver ved sammenligningen med benzinbilen med en tankkapacitet på 50 L og siger, at benzin og tanksystem vejer ca. 100 kg, så skal de 10 kg brint lagres med en tæthed, angivet i masseprocent brint, på

$$\text{wt}\% = \frac{10\text{kg}}{100\text{kg}} = 10$$

Det amerikanske energiministerium har sat et mål for på 6,5 wt% [13], mens man i bilindustrien sætter 16 wt% som et minimum for at kunne anvende brint som brændstof på biler[14]. Hvor høje masseprocenter af brint i lagringssystemerne, man skal opnå for at gøre brintbiler konkurrencedygtige, er lige så meget et politisk spørgsmål som et teknologisk, men de 10 wt% giver i hvert fald størrelsesordenen.

Umiddelbart kan det virke meget overkommeligt at lagre 10 kg brint, når systemet må veje 100 kg, men problemet er, at brint er den letteste af alle

gasser med en massetæthed på blot $0,084 \text{ kg/m}^3$, hvilket betyder, at de 10 kg brint ved stuetemperatur og almindeligt tryk vil have et volumen på

$$V_{\text{brint}} = \frac{10 \text{ kg}}{0,084 \text{ kg/m}^3} = 120 \text{ m}^3$$

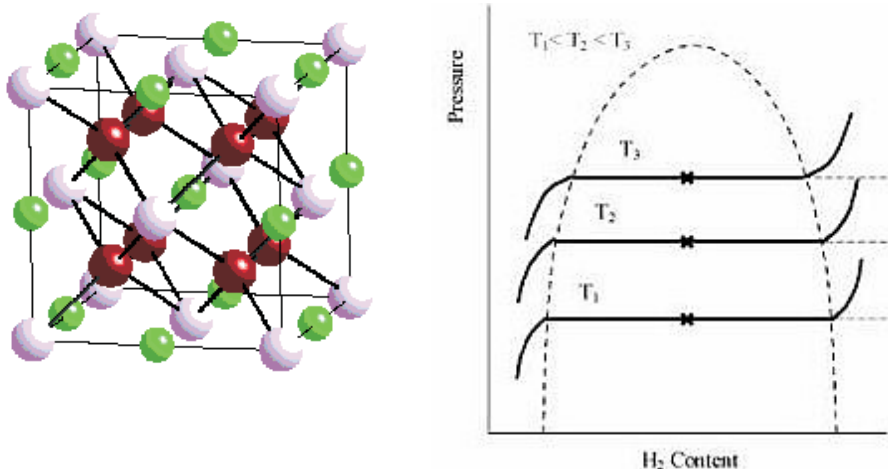
og det er altså nødvendigt med alternative lagringsmetoder.

Den metode, der hovedsageligt bruges i dag, er opbevaring i **tryktanke**. Men for at komme ned på et acceptabelt volumen skal man op på meget høje tryk, og derfor bliver tryktankene meget tunge, og selv om man arbejder på at udvikle letvægtshøjtrykstanke, så er der ikke udsigt til, at dette vil blive en rentabel løsning for tanksystemer på personbiler.

Højt tryk kan evt. suppleres med køling, så der ikke kræves helt så høje tryk, og en mulighed er også at opbevare brinten som **flydende brint**, men problemet er, at det er dyrt i energi at foretage denne nedkøling. For at få brint på flydende form skal den køles ned til 20K, og dette koster op til 40% af den energi, der er lagret i brinten, og den samlede effektivitet af systemet reduceres derfor kraftigt.

Udover problemer med vægt og volumen er der også et sikkerhedsspørgsmål, man må tage i betragtning. Brint er en meget brandfarlig gas, og opbevaring af den i tryktanke er derfor forbundet med en vis eksplosionsrisiko. Når man nævner ordet brint, tænker mange folk da også på ulykken, hvor luftskibet "Hindenburg" eksploderede, og 36 mennesker blev dræbt. Da "Hindenburg" var fyldt med brint, har man givet dette skylden for eksplosionen, men ny forskning har faktisk vist, at dette ikke var tilfældet. Den eksplosionsagtige brand skyldtes i stedet, at lærredet, der indeholdt gassen, var behandlet med en blanding af jernoxid, celluloseacetat og aluminiumspulver, hvilket tilsammen udgør en meget brandfarlig blanding, som minder om sammensætningen af raketbrændstof[15]. På trods af denne frifindelse af brint i forbindelse med "Hindenburg", og at en tryktank med brint ikke er farligere end en benzintank, så er det stadig ikke ideelt at have en eksplosiv gas under højt tryk ombord på biler. Samlet set er det usandsynligt, at tryktanke vil blive fremtidens måde at lagre brint på biler, men de kan måske få betydning for større mobile enheder eller stationære anvendelser, hvor massen ikke spiller så afgørende en rolle.

Det er altså ikke praktisk at opbevare brint på ren form hverken nedkølet eller under højt tryk, så man er interesseret i en anden måde at opbevare den. En metode til dette er at opbevare brinten i form af **karbonhydrater** som f.eks. methanol. Der skal så enten være en reformater ombord på bilen, der kan omdanne methanol til brint, eller bilen skal bruge methanol som brændstof. Dette er begge metoder, der arbejdes med i bilindustrien, og det



Figur 4: **tv**: Metalhydrid: Metallet er fcc (De lyse kugler). I α -fasen sætter brintatomerne sig på interstitielle positioner i metalgitteret (Grå kugler). I β -fasen danner brint en kemisk binding med metalatomet (Sorte kugler). **th**: PCT-kurve der illustrerer faserne i hydriddannelsen.

spås, at de første brintbiler på gaden vil være baserede på methanol som brændstof.

En helt anden metode til brintlagring består i at lagre den i form af **metalhydrider**. Dette er metaller, som danner stabile forbindelser med brint, hvorved man reelt får lagret brinten på fast form, så man opnår en meget stor tæthed. Metalhydrider bruges i en vis udstrækning som lagringsmateriale idag, og jeg vil i det følgende komme nærmere ind på dem, ligesom jeg vil komme ind på, hvorledes nye **kulstof nanomaterialer** evt. kan vise sig at være effektive til at lagre brint.

4.1 Metalhydrider

Visse metaller (f.eks Pd, Mg, Ti og flere af de sjældne jordarter) har en negativ optagelsesenthalpi over for brint, hvilket vil sige, at reaktionen, hvor metallet reagerer med brint og danner metalhydrid, er exoterm:



Ved at tilføre varme til metalhydridet kan man få reaktionen til at forløbe den anden vej og derved få frigivet den lagrede brint, og på denne måde har man i princippet en brinttank.

Dannelsen af metalhydridet kan forklares vha. en PCT-kurve, hvor sammenhørende værdier af brinttrykket og koncentrationen af brint i metallet

afbildes for konstant temperatur. En sådan PCT-kurve er vist til højre på figur 4. I starten kræves der en stor stigning i brinttrykket for at få mere brint absorberet i metallet. I denne såkaldte α -fase sætter brint sig som ikke-vekselvirkende urenheder på pladser mellem gitterpositionerne i metalgitteret, såkaldte interstitielle positioner. Når brinttrykket når et vist niveau, kræves der kun en meget lille stigning i trykket for at få en stor mængde brint absorberet i metallet. I denne β -fase danner brintatomerne egentlige kemiske bindinger med metalatomerne og sidder altså nu på gitterpositioner. Dannelsen af metalhydridet medfører som regel en rekonstruktion af metalgitteret i form af ændrede gitterkonstanter eller dannelse af en ny struktur. Når der ikke kan dannes mere metalhydrid, skal der igen en stor trykstigning til for at få mere brint ind i systemet. Dette kan betegnes som en ny α -fase, hvor brint nu sætter sig som på interstitielle positioner som urenheder i metalhydridgitteret.

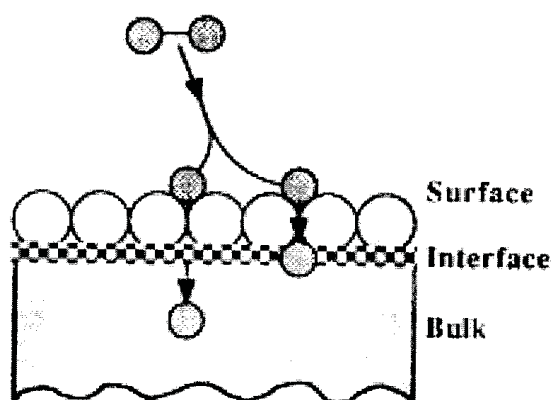
Til venstre på figur 4 er vist en kuglemodel af et metalhydrid. De lyse kugler angiver metalatomerne, og der er altså tale om en fcc-struktur (det kunne f.eks. være Pd). De grå kugler er interstitielle brintatomer, mens de sorte kugler er brintatomer kemisk bundne til metalatomerne.

Metalhydrider kan altså i princippet bruges til at lagre brint, men der er visse krav, man må stille til dem, for at de kan være praktisk anvendelige. For det første skal metallet have en stor lagringsevne og helst være i stand til at lagre brint med en masseprocent på 10 eller højere. For de fleste af metalhydriderne er dette tal lavere, da metallet typisk er meget tungere end brint, hvorfor det ikke er nok med et stort brint til metal forhold. Mg og magnesiumforbindelser er nogle af de materialer, der kan lagre de største mængder brint målt i masseprocent, idet de kan nå op på omkring 7-8 wt% .

Det er også vigtigt, at absorptionen og desorptionen af brint foregår tilstrækkeligt effektivt, så man kan tanke op forholdsvis hurtigt, og så metalhydridet kan frigive brint hurtigt nok til at drive en bilmotor. Dette er ikke et problem for de fleste metalhydrider, men netop for Magnesiumforbindelserne med den store lagringsevne kræves temperaturer på 700-800°C for at få processerne til at forløbe tilstrækkeligt hurtigt.

Det er også et krav til ethvert tanksystem, at det skal bevare egenskaben til at lagre brint under gentagen brug. Metalhydridets fysiske egenskaber må altså ikke ændre sig efter en absorption-desorptionscyclus, hvilket er et problem for flere af hydriderne.

Endelig må man stille det krav, at metallet skal være billigt og findes i rigelige mængder. Det nytter ikke noget at basere et brinttanksystem på en af de sjældne jordarter, hvis det skal kunne massefremstilles. Der er til dato ikke noget materiale, der opfylder alle disse krav, og man må derfor gå på kompromis, hvis man alligevel vil benytte dem. Der er udviklet biler (bla.



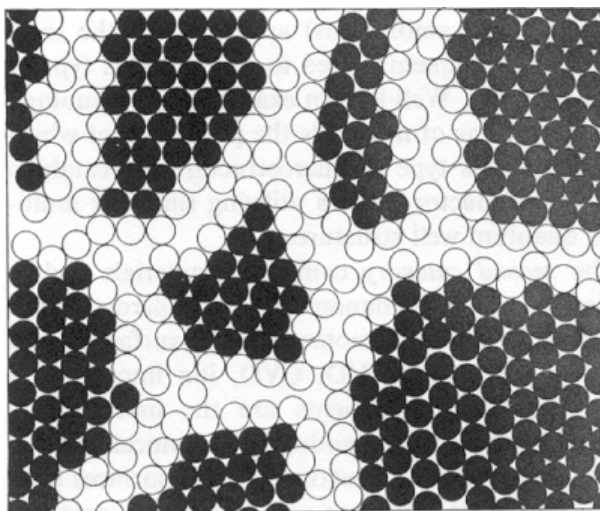
Figur 5: Absorptionen af brint under hydrid-dannelsen sker gennem overfladen, hvor brintmolekylet dissocierer og derefter diffunderer ind i krystallens bulk.

af Toyota) med metalhydrid som lagringssystem, men disse er typisk baseret på FeTi forbindelser, som dels er dyre, og dels har lagringsevner på under 2 wt% brint.

4.1.1 Forbedring af kinetikken

Hvis metalhydrider med stor brintlagringsevne skal udvikles, må man forsøge at forbedre de kinetiske egenskaber af disse. I denne forbindelse er overfladen det vigtige begreb. Absorptionen af brint i metallet sker gennem overfladen, hvilket er illustreret i figur 5. Brint skal først adsorbere på overfladen og derefter dissociere til atomer. Brintatomerne kan så trænge ind i det indre af krystallen (bulken), hvor selve hydrid-dannelsen finder sted. En begrænsende faktor i denne proces kan f.eks. være, at metallet danner et oxidlag på overfladen, hvilket er tilfældet for de fleste metaller. Typisk kan brint ikke dissociere på et sådant oxidlag, og hydrid-dannelsen kan dermed ikke finde sted. Hvis man vil forbedre kinetikken for brintabsorption og desorption, er det altså hovedsageligt overfladeegenskaberne, man skal ændre.

En metode til at ændre et materiales overflade egenskaber er at danne såkaldte nanofasematerialer. Disse materialer består af nanokrystaller, som er krystaller med en diameter på nogle få nanometre. Figur 6 viser et todimensionelt snit gennem et sådan nanomateriale. Det er væsentligt at bemærke, at det såkaldte korngrænsevolumen, der udgøres af overfladeatomerne af de enkelte krystaller, udgør en væsentlig del af materialet i modsætning til normalt, hvor dette volumen udgør en forsvindende lille del af det samlede volumen. Udover betydningen af at selve overfladearealet øges, kan det



Figur 6: Todimensionelt snit gennem et nanofasemateriale. Materialet er bygget op af krystaller med diametre i størrelsesordenen nanometer. De mørke kugler er atomer i bulken af de enkelte krystaller, mens de lyse kugler er atomer på overfladen af krystallerne. Man ser at korngrænsevoluminet (De lyse kugler) udgør en meget stor del af materialet.

Øgede korngrænsevolumen også give nogle helt ændrede egenskaber af materialet. Indenfor feltet *nanoteknologi* arbejder man med at forstå og også gerne kontrollere disse egenskaber, og der arbejdes bla. også på at udvikle nye metalhydrider med forbedrede egenskaber (Se f.eks. [16]).

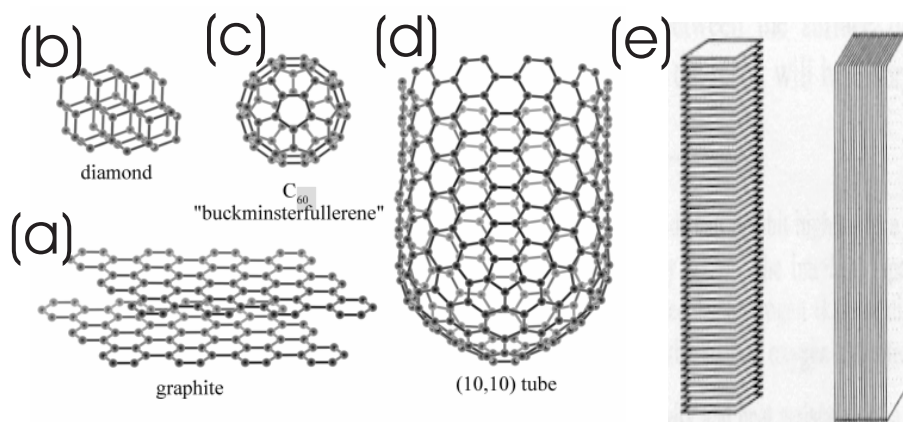
Et andet spændende område indenfor nanoteknologien, der kan vise sig at være relevant for brintlagring, er opdagelsen af nye kulstof nanomaterialer, som jeg vil behandle i det følgende.

4.2 Kulstof nanomaterialer

Normalt kendes kulstof i to stabile former som grafit og som diamant. Grafit er den termodynamiske ligevægtsstruktur for kulstof, og den er en lagdelt struktur, hvor karbonatomerne i de enkelte planer sidder i et "bikube"-lignende gitter. Afstanden mellem de enkelte grafitplaner er $3,4\text{\AA}$. I diamant er der tale om en egentlig gitterstruktur, hvor atomerne sidder tetragonalt bundet til fire andre atomer.

Udover de to velkendte former findes der også en række andre stabile former af kulstof (Se figur 7), som kan deles op i tre grupper:

- **Grafit nanofibre** er fibre med en diameter på omkring en nanometer



Figur 7: Forskellige former af kulstof. **a:** Grafit **b:** Diamant **c:** Fulleren **d:** Kulstof nanorør **e:** Grafit nanofibre.

og længder på flere μm bestående af grafitlag med en indbyrdes afstand på ca. $3,4\text{\AA}$.

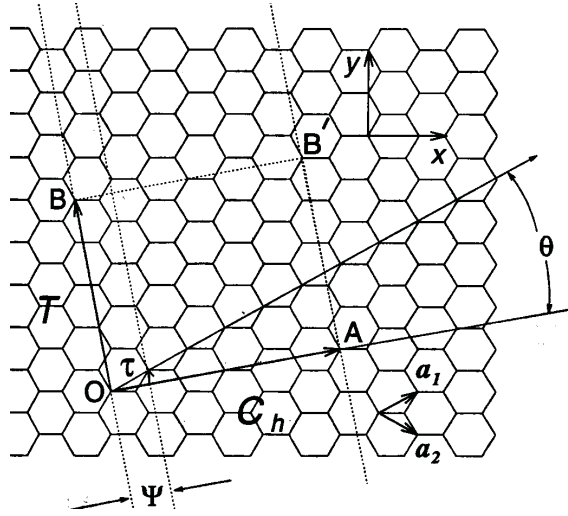
- **Fullerener** eller buckyballs er lukkede strukturer som eksempelvis det "fodboldformede" C_{60} molekyle.
- **Kulstof nanorør** er rør med samme dimensioner som grafit nanofibre og med en struktur svarende til, at man har rullet et udsnit af et grafitplan sammen til et rør (Se næste afsnit).

4.2.1 Kulstof nanorør

Afhængigt af hvorledes grafitplanen rulles sammen til at danne et nanorør kan man få forskellige strukturer. Et nanorør karakteriseres normalt enten ved den chirale vinkel, θ , eller ved to heltal, (n,m) . Denne karakterisering kan forklares ud fra tegningen i figur 8. Linjen OB og linjen AB' er et snit ned gennem nanorøret. Man skal altså forestille sig, at røret er blevet skåret op langs med længdeaksen og så er blevet rullet ud og lagt ind i et grafitplan. En vektor fra et punkt på OB til det tilsvarende punkt på AB' giver den chirale vektor, \vec{C}_h . Vinklen, som den chirale vektor danner med den såkaldte zigzag-retning givet ved den ene af basisvektorerne i grafitplanen (\vec{a}_1 og \vec{a}_2), er den chirale vinkel, θ . Talparret (n,m) findes ved at opskrive \vec{C}_h i en basis bestående af \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , som i eksemplet i figur 8 vil give

$$\vec{C}_h = 4 \cdot \vec{a}_1 + 2 \cdot \vec{a}_2$$

så man her ville få et $(4,2)$ nanorør.



Figur 8: Tegning der viser, hvorledes et kulstof nanorør kan karakteriseres ud fra den chirale vektor (Se forklaring i teksten).

Ud fra (n,m) kan diameteren bestemmes, idet længden af den chirale vektor svarer til omkredsen af røret

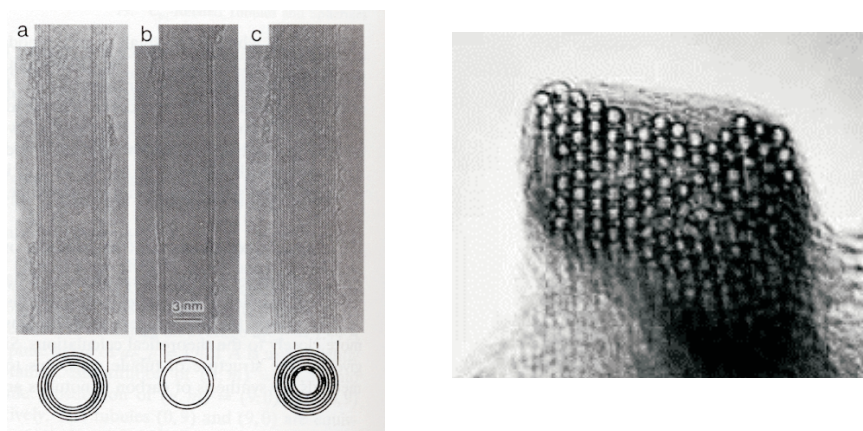
$$\begin{aligned}
 d &= \frac{1}{\pi} \sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h} \\
 &= \frac{1}{\pi} \sqrt{\{n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2\} \cdot \{n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2\}} \\
 &= \frac{1}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + 2nm \cdot \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2} a \\
 &= \frac{1}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} a
 \end{aligned}$$

hvor a er længden af basisvektorerne i grafitplanen, som er $2,45\text{\AA}$. Sættes dette ind fås den endelige formel

$$d = \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \cdot 0,78\text{\AA}$$

Når kulstof nanorør fremstilles får man som regel en blanding af forskellige nanorør, hvor den gennemsnitlige diameter ligger på ca. 12\AA [17].

Udover enkeltvægs nanorør (SWNT), som består af et enkelt lag grafit, findes kulstof nanorør også som flervægs nanorør (MWNT). Figur 9 tv viser elektronmikroskopibilleder af tre sådanne MWNT's, som er koncentriske SWNT's med en afstand mellem væggene svarende til afstanden mellem planerne i grafit på $3,4\text{\AA}$.



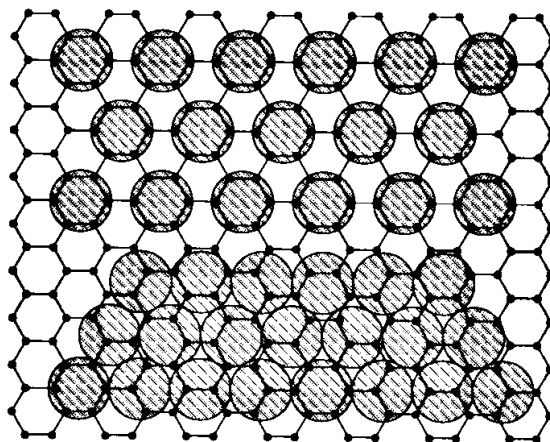
Figur 9: Elektronmikroskopibilleder af flervægs nanorør (tv) og nanoreb (th).

Flere nanorør kan også samle sig i en tætpakket struktur og danne et såkaldt nanoreb. Et elektronmikroskopibillede af et tværsnit gennem et sådant nanoreb er vist på figur 9th. Afstanden mellem væggene på de enkelte rør er igen ca. $3,4\text{\AA}$, som altså er en typisk afstand, man finder i kulstof nanomaterialer.

4.2.2 Brintabsorption i kulstof materialer

Diameteren af brintmolekylet er $2,89\text{\AA}$, og for at et materiale kan absorbere brint effektivt, kræves det, at der er stor koncentration af åbninger eller porer lidt større end de $2,89\text{\AA}$ [18]. Dette er netop tilfældet i kulstof materialer, hvor man finder porestørrelser på $3,4\text{\AA}$ flere steder. Kulstof er derfor et interessant materiale at undersøge i forbindelse med brintlagring, og specielt kulstof nanomaterialerne er lovende, da de har et stort overfladeareal og en stor porekoncentration.

Der har også været nogle meget lovende eksperimentelle resultater, hvor man har målt brint absorptionsevner helt op til 70 wt% [19], men disse optimistiske resultater er også blevet betvivlet fra anden side. Inden jeg kommer nærmere ind på disse eksperimentelle resultater, vil jeg derfor gennem nogle simple geometriske betragtninger forsøge at estimere, hvilke mængder brint man kan forvente at absorbere i kulstof materialer.



Figur 10: Kommensurabelt $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (R30°) (øverst) og inkommensurabelt (nederst) monolag af H₂ på grafit.

4.2.3 Brint på grafit

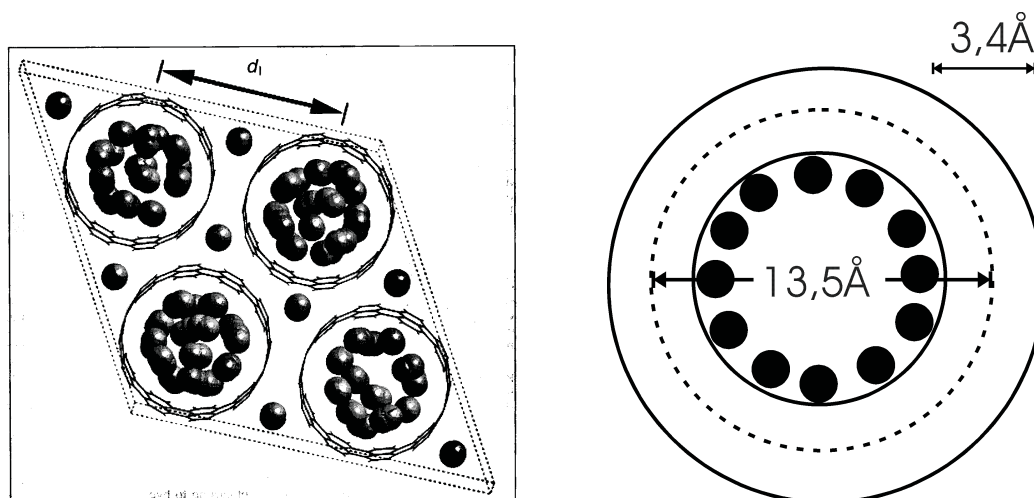
Diameteren af brintmolekylet (2,89Å) er større end både nærmeste naboafstanden (1,42Å) og længden af basisvektorerne (2,45Å) i grafit. Derfor bliver den tætteste pakning, hvor brint er kommensurabel³ med grafitstrukturen en $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (R30°) struktur⁴ med en gitterkonstant på 4,26Å som vist øverst på figur 10. Masseprocenten af et monolag brint adsorberet i denne kommensurable overlagsstruktur kan beregnes, idet hvert brintmolekyle sidder over 6 karbonatomer, hvilket giver et brint til karbon forhold på $\frac{2}{6}$. Ganges dette tal yderligere med masseforholdet mellem brint og karbon på $\frac{1}{12}$ fås en masseprocent på

$$\frac{2}{6} \cdot \frac{1}{12} = 2,8\text{wt}\%$$

Eksperimentelt observerer man den kommensurable overlagsstruktur for lav dækningsgrad, mens man for højere dækning observerer en inkommensurabel tætpakket struktur med en gitterkonstant på 3,51Å[18] (Se figur 10 nederst). Masseprocenten for et monolag brint adsorberet i denne tætpakkede

³En overlagsstruktur er kommensurabel med en overflade, hvis adsorbaterne sidder på identiske pladser i overfladens gitter. Ved lav dækningsgrad vil man altid forvente en kommensurabel overlagsstruktur, da adsorbaterne på denne måde alle kan sidde i den mest favorable adsorptionskonfiguration.

⁴Notationen betyder, at gittervektoren for overlagsstrukturen er $\sqrt{3}$ større end for overfladen i begge retninger, og overlagsstrukturen er roteret 30° i forhold til overfladens gitter.



Figur 11: **tv**: Konfiguration hvor brint er adsorberet på indersiden af kulstof nanorør samt i mellemrummene i et nanoreb. **th**: Der tages højde for grafitplanens krumning ved kun at adsorbere brint på den indre omkreds af røret.

struktur bliver

$$\left(\frac{4,26\text{\AA}}{3,51\text{\AA}}\right)^2 \cdot \frac{2}{6} \cdot \frac{1}{12} = 4,1\text{wt}\%$$

hvor masseprocenten fra før er blevet ganget med forholdet mellem gitterkonstanten i den kommensurable og den inkommensurable struktur opløftet i anden, da brinten pakkes tættere i to dimensioner.

4.2.4 Brint i kulstof nanorør

Masseprocenten på 4,1 gælder for et monolag brint på et lag grafit. For at opnå denne masseprocent for kulstof skal alle grafitlag i materialet være dækket med brint. Dette kan evt. tænkes at forekomme i grafit nanofibre, hvor brint kan adsorbere mellem grafitlagene. Det kan også tænkes at forekomme i kulstof nanorør, som i princippet er en stor overflade. En mulig konfiguration er vist i figur 11 tv, hvor brint er adsorberet inde i de enkelte rør og i mellemrummene i rebet.

Når man skal vurdere, hvor meget brint, der kan adsorberes på indersiden af et nanorør, er man nødt til at tage højde for, at grafitplanen er bøjet. Dette kan gøres på en simpel måde ved at antage, at udstrækningen af et grafitlag svarer til de $3,4\text{\AA}$, der er planafstanden i grafit. Den overflade, der er til rådighed til brintadsorption, bliver så kun den indre diameter (Se figur 11 th). Som eksempel regnes masseprocenten for brint adsorberet inde i et (10,10)

nanorør ud. Røret har en diameter på $\sqrt{10^2 + 10^2 + 10 \cdot 10} \cdot 0,78\text{\AA} = 13,5\text{\AA}$, hvilket er en typisk størrelse for et nanorør. Masseprocenten findes ved at tage forholdet mellem arealet af det indre af røret og arealet af selve røret og gange med masseprocenten for den tætpackede struktur:

$$\frac{\pi(13,5\text{\AA} - 3,4\text{\AA})}{\pi 13,5\text{\AA}} \cdot 4,1\text{wt}\% = 3,1\text{wt}\%$$

I konfigurationen i figur 11 er der yderligere adsorberet to brintmolekyler pr. rør, og dette kan man tage højde for ved at øge den indre omkreds med $2 \cdot 3,51\text{\AA}$, så man får følgende resultat:

$$\frac{\pi(13,5\text{\AA} - 3,4\text{\AA}) + 2 \cdot 3,51\text{\AA}}{\pi 13,5\text{\AA}} \cdot 4,1\text{wt}\% = 3,8\text{wt}\%$$

Disse beregninger er naturligvis meget simplificerede, men de giver alligevel en god fornemmelse af den øvre grænse for brintabsorption i kulstof nanomaterialer, hvis der er tale om monolag af brint adsorberet på grafit. Dette er vigtigt at have med, når man kigger på de eksperimentelle resultater, der er blevet rapporteret.

4.2.5 Hvad siger eksperimenterne?

De første eksperimentelle resultater med brintabsorption i kulstof nanomaterialer kom i marts 97, hvor Dillon *et al.* rapporterede, at de kunne lagre 5-10wt% brint i enkeltvægs nanorør ved 133K og 300 torr[17]. Den lave temperatur gør, at forsøget ikke er direkte relevant for brintlagring, men Dillon *et al.* fandt også tegn på, at brint kan lagres ved 288K, og i det hele taget er det interessant, at det er muligt at lagre så store mængder brint. Et problem ved Dillon *et al.*'s forsøg var, at renheden af deres kulstof nanorør var meget ringe med et indhold af SWNT på 0,1-0,2wt%. Eksperimenter udført af Ye *et al.* med enkeltvægs nanorør med høj renhed tyder på, at så store masseprocenter kræver lave temperaturer. De målte en masseprocent af brint på 8wt% ved 80K og 40atm[20].

I maj 98 kom der imidlertid nogle meget optimistiske resultater fra Chambers *et al.*, der havde målt masseprocenter af brint i grafit nanofibre på helt op til 68%[19] ved stuetemperatur og 120 atm. Året efter kom Chen *et al.* ligeledes med nogle meget optimistiske resultater. I kulstof nanorør doteret med alkali metaller havde de målt brintabsorption på 14-20wt% ved stuetemperatur og almindeligt tryk[21].

Disse resultater er dog blevet mødt med en del skepsis. Andre grupper har forsøgt at gentage Chambers *et al.*'s forsøg men uden held, og selv når Chambers *et al.*'s prøver bliver undersøgt på andre laboratorier, genfinder man ikke

de høje brintlagringsevner. Ligeledes er Chen *et al.*'s resultater blevet kritiseret af Yang, der hævder, at den store masseforøgelse skyldes alkali metalleres evne til at absorbere vand, der er tilstede i brintgassen som urenheder. Yang har gentaget Chen *et al.*'s forsøg men med brint med en højere renhed, og han fandt, at masseforøgelsen faldt med næsten en størrelsesorden[22].

Nogle af de nyeste resultater, der er blevet offentliggjort, er knap så optimistiske. Liu *et al.* finder et brintoptag på 4,2wt% ved stuetemperatur og ved 100 atm.[23], og Cheng *et al.* finder ligeledes 4wt% ved stuetemperatur og 110 atm.[24] Selvom disse nyere resultater altså ikke understøtter de første meget optimistiske målinger, så udviser kulstof nanomaterialerne stadig nogle meget lovende egenskaber. Det er specielt værd at bemærke, at brinten kan lagres ved stuetemperatur, hvilket er en stor fordel specielt for små tanksystemer.

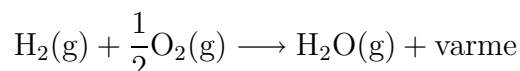
Når der er så stor uenighed om kulstof nanomaterialers egenskab til at absorbere brint skyldes det hovedsageligt to ting. For det første er gromekanismen for nanofibre og nanorør langt fra forstået, og syntetiseringen af disse kan endnu heller ikke kontrolleres fuldstændigt. Dette betyder, at det som regel ikke er et veldefineret system, der undersøges. Eksempelvis var renheden af Dillon *et al.*'s nanorør på blot 0,1-0,2wt%, og der måtte korrigeres for den resterende masse. Der arbejdes intensivt på at kontrollere fremstillingen af specielt kulstof nanorør både med henblik på at øge renheden og mængden, der kan produceres. Begge dele er meget væsentlige, hvis disse materialer skal blive en vigtig brik i fremtidige brintlagringssystemer.

Et andet problem består i, at teorien for brintabsorption også er langt fra en fuld forståelse. Lee *et al.* har udført et teoretisk studie, hvor de er kommet frem til, at kulstof nanorør kan adsorbere helt op til 14wt%[25], men dette er der dog p.t. ikke noget eksperimentelt belæg for.

Der er altså et stykke vej endnu, før kulstof nanomaterialer kan finde praktisk brug som lagringsmedium for brint, men baseret på de eksperimentelle observationer er der grund til en vis optimisme, og det er spændende at se, hvad de kommende års forskning vil byde på af resultater.

5 Omsætning af brint til energi

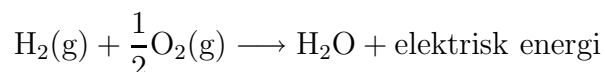
Energien i brint er lagret som kemisk energi, og når denne energi skal omsættes til eksempelvis mekanisk energi til at drive en bil, er der to forskellige måder, dette kan gøres på. Den ene måde er at antænde brinten under tilstedeværelse af ilt, så man får varme frigivet gennem en forbrænding:



Denne reaktion udnyttes bla. i forbrændingsmotorer på visse prototyper af biler, hovedsageligt med det formål at begrænse forureningen fra udstødningsgasser. Forsøg har vist, at man ved at tilsætte blot 5% brint til brændstoffet kan reducere udstødningsgasserne med op til 40%.

Fordelen ved at forbruge brint i en forbrændingsmotor er, at man stort set kan benytte allerede udviklede teknologier kendt fra de nuværende benzin- og dieslbiler. Ulempen ved at forbrænde brinten er dels, at man ikke slipper helt af med udstødningsgasserne. Da ilten tilføres i form af atmosfærisk luft, som indeholder ca. 79% kvælstof, dannes der stadig NO_x under forbrændingen omend i mindre mængder end ved benzinforbrænding, og SO_2 fjernes helt fra udstødningen. En anden ulempe er, at varme har en lav energikvalitet og derfor ikke kan udnyttes så effektivt som andre energiformer.

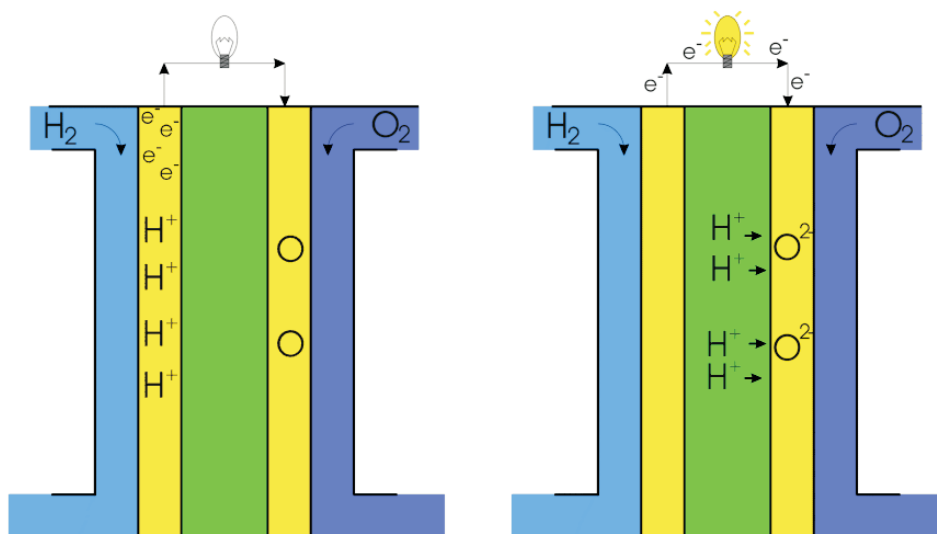
En anden og mere sofistikeret måde at omsætte brinten på er i såkaldte brændselsceller. I brændselsceller udnytter man den samme reaktion som ved forbrændingen, men ved at kontrollere reaktionen kan man få den overskydende energi ud som elektrisk energi:



Fordelene ved brændselsceller er, at de er helt forureningsfri, og at energiudnyttelsen er mere effektiv end ved afbrænding. Ulempen er, at teknologien er helt anderledes end den, man ser i dag inden for bilindustrien, så der skal stor nyudvikling til. Teknologien er dog tilstede og i brug inden for andre områder. Eksempelvis leveres al elektricitet ombord på NASA's rumfærger af brændselsceller, som i øvrigt også producerer drikkevand til de ombordværende astronauter.

5.1 Brændselsceller

Der findes flere forskellige typer af brændselsceller, men de er i princippet ens, og jeg vil her kun gennemgå den såkaldte **proton udvekslingsmembran**



Figur 12: Princippet i en brændselscelle. Se teksten for forklaring.

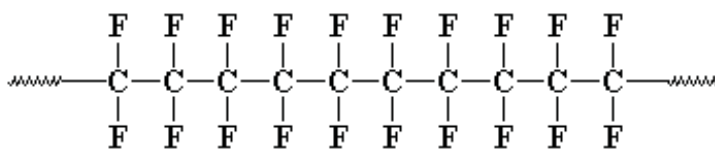
brændselscelle (PEMFC). Brændselscellen er en lagdelt struktur, og princippet bag dens virkemåde er illustreret i figur 12. På den ene side er anoden, hvor brint kan lukkes ind og på den anden side katoden, hvor ilt (normalt atmosfærisk luft) lukkes ind. Imellem disse to er proton udvekslingsmembranen, som er en membran, der tillader protoner men ikke elektroner, større negative ioner eller neutrale atomer at trænge igennem .

Brinten dissocierer på anoden og oxideres til protoner og elektroner, samtidig dissocieres ilt på katoden, og protoner og elektroner vil søge mod iltten for at reducere denne. Pga. proton udvekslingsmembranen tvinges elektronerne til at tage en anden vej end den direkte gennem membranen. Ved at lede elektronerne gennem et ydre kredsløb kan man trække en strøm. Reaktionen afsluttes ved at protoner, elektroner og ilt re kombinerer og bliver til vand, som kan aftappes ved katoden.

5.1.1 Proton udvekslingsmembranen

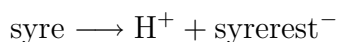
Hjertet i brændselscellen er proton udvekslingsmembranen, som er den del, der gør, at reaktionen kan kontrolleres, og man kan få energien frigivet som elektrisk energi. De membraner, der er i brug i brændselsceller i dag, er såkaldte **polymer elektrolyt membraner**.

En normal elektrolyt er en kemisk forbindelse, der i vandig opløsning

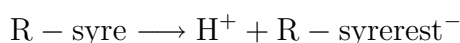


Figur 13: Nafion polymer elektrolyt membranen er opbygget af polytetrafluorethylen (øverst), hvor nogle af sidegrupperne er blevet substitueret med en sidegruppe med en syre i enden (nederst).

dekomponerer til en negativ og en positiv ion, som så kan transporteres gennem opløsningen, hvorved der opnås en ledningsevne. Elektrolytten kan f.eks. være en syre, der i vandig opløsning bliver til en proton og en neaktiv ion, syreresten:



I brændselscellemembranen er man interesseret i en elektrolyt, der kun kan lede protoner, og derfor benytter man en syre bundet til en kulstof polymer, som er en kæde på op til flere tusinde kulstofatomer. I vandig opløsning vil protonen blive frigivet, mens syreresten vil være bundet til polymeren og derfor ikke være i stand til at bevæge sig frit:



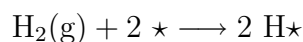
Her betegner R en polymer kæde.

Den mest benyttede polymer elektrolyt membran er Nafion, som produceres af Dupont Ltd. i USA i store ruller og har en konsistens, der minder om husholdningsfilm. Nafion er baseret på polymeren polytetrafluorethylen (Se figur 13), bedre kendt som teflon, hvor nogle af fluoratomerne er erstattet med sidegruppen $\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3^{(-)}\text{H}^{(+)}$. Ladningerne på syregruppen illustrerer, hvorledes protonen frigives i vandig opløsning, mens syreresten forbliver bundet til polymeren.

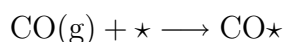
5.1.2 CO forgiftning

Brændselscelleteknologien er som nævnt allerede udviklet og i brug enkelte steder. Men effektiviteten er stadig for lav og produktionsomkostningerne for høje til, at brændselsceller på nuværende tidspunkt kan regnes som et seriøst alternativ til f.eks. bilmotorer.

Et af de alvorligste problemer med proton udvekslings brændselscellen er dissociationen af brint på anoden. Denne proces foregår ikke spontant og kræver tilstedeværelsen af en katalysator, som i dette tilfælde normalt består af platin. Brintdissociationen kan skrives op skematisk som følger:



hvor en \star markerer et adsorptionssite på platinoverfladen. Problemet ligger i, at der sideløbende med denne reaktion foregår en såkaldt **CO forgiftning**, hvor CO molekyler adsorberes på overfladen:

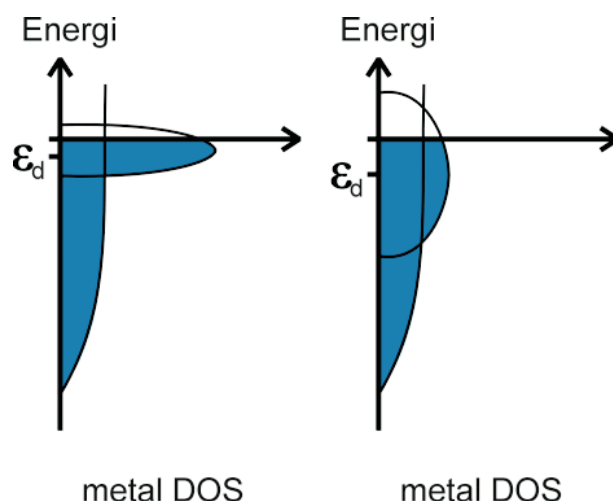


Når et CO molekyle er adsorberet på et site på overfladen, kan dette site ikke længere deltage i dissociationen af brint, og sitet siges at være katalytisk inaktivt. I sidste ende vil platin anoden være dækket af et helt lag CO, og brændselscellen vil ikke længere virke.

Når problemet med CO forgiftning opstår, skyldes det, at brint i dag som nævnt produceres ud fra fossile brændstoffer og derfor indeholder CO urenheder. Selvom man forsøger at fjerne CO fra brinten ved vand-gas-skifte reaktionen, er der stadig omkring 100ppm CO tilbage i brinten, og dette er ca. en faktor 10 for højt til, at PEM brændselsceller kan virke tilstrækkeligt effektivt.

Der er flere metoder, man kan benytte til at forsøge at undgå CO forgiftning af anodekatalysatoren. En mulighed er at producere renere brint, hvilket enten kan gøres ved at forbedre steam reforming processen eller ved at producere brinten ved eksempelvis elektrolyse. Det sidste er faktisk den metode, der benyttes i dag, når man skal have brint med høj renhed, men det er en dyr fremstillingsmåde og ville være alt for dyr at bruge til produktion af brint til brændstof på nuværende tidspunkt.

En anden mulighed er at udvikle en bedre anodekatalysator. Ideelt set vil man være interesseret i en katalysator, der ligesom platin kan dissociere brint men som ikke samtidig binder CO til overfladen. De materialer, der er i betragtning som anodekatalysatorer, er alle overgangsmetaller, hvilket vil sige, at de har elektroner i d-orbitalerne, hvilket i det faste stof bliver til et metallisk d-bånd. Placeringen af d-båndet i forhold til Fermi-niveauet er afgørende for evnen til at binde adsorbater og herunder specielt CO molekyler. Jo højere d-båndet ligger, jo større er overfladens evne til at binde adsorbater, og placeringen af d-båndet er altså den afgørende parameter, når man skal studere katalysatoren. Hvis elektronerne i d-båndet vekselvirker med andre elektroner, vil dette medføre en udbredning af d-båndet. Da fyldningen bevares, betyder det, at centret for d-båndet flyttes op eller ned i



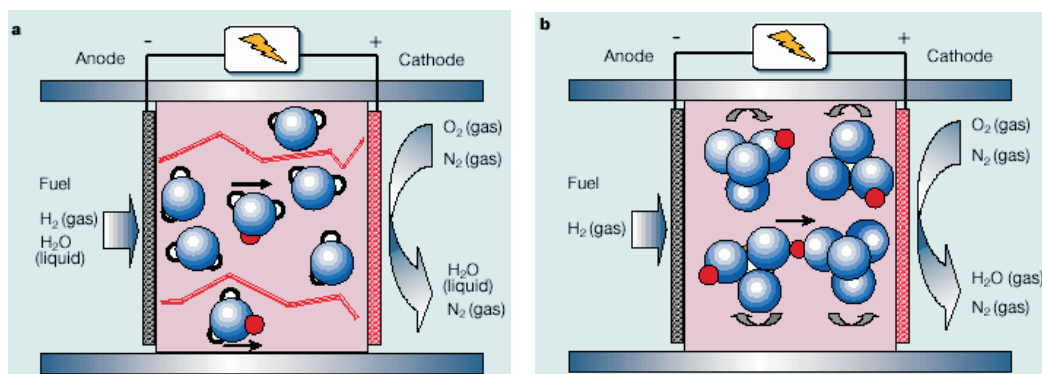
Figur 14: Vekselvirkning mellem elektroner i d-båndet og andre elektroner medfører en udbredning af d-båndet. Da fyldningen af båndet ikke ændres, flyttes centret af d-båndet. For tilfældet, hvor båndet er mere end halv fyldt, sænkes centret af d-båndet.

forhold til Fermi-niveauet afhængig af, om båndet er mere eller mindre end halv fyldt (Se figur 14).

Forskningen inden for anode katalysatorer er koncentreret omkring overfladelegeringer mellem to overgangsmetaller, og specielt platin-ruthenium legeringer har vist sig at være effektive[26]. Det er endnu ikke helt forstået, hvorfor ruthenium udviser bedre egenskaber end legeringer med andre overgangsmetaller, men der foregår intensiv forskning såvel teoretisk som eksperimentelt med henblik på at opnå en bedre forståelse af dette[27].

Hvis operationstemperaturen for brændselscellen kunne øges til over 200°C ville CO ikke binde til platinoverfladen, og man ville ikke have CO forgiftning, selvom brinten er forurenet med CO. Her sætter proton udvekslingsmembranen imidlertid en begrænsning. De nuværende polymer elektrolyt membraner virker kun i vandig opløsning, hvorfor brændselscellen skal fødes med brint mættet med vanddamp (Se figur 15 tv). Dette kan kun lade sig gøre ved en temperatur under vands kogepunkt, og i praksis opereres cellerne mellem 60°C og 80°C.

Skal temperaturen kunne hæves kræver det altså, at man kan finde en proton udvekslings membran, som kan fungere ved højere temperaturer. En mulig kandidat til dette er membraner baseret på såkaldte *solid acids*, som er kemiske forbindelser med egenskaber, der ligger imellem dem, man har for rene syrer, og dem man har for rene salte. Et eksempel på en solid acid



Figur 15: **tv**: Polymer elektrolyt membran brændselscelle. **th**: Solid acid elektrolyt membran brændselscelle.

er CsHSO₄, som er et fast stof, men som gennemgår en faseovergang ved 140°C. Over denne temperatur “løsnes” strukturen op, og SO₄²⁻ ionerne kan rotere frit. Dette betyder, at protonen kan springe mellem nabo SO₄²⁻ ioner og derved ledes gennem materialet (Se figur 15 th). CsHSO₄ er blevet prøvet som elektrolyt i en brændselscelle med succes[28], men der er dog stadig et stykke vej til, at solid acid brændselsceller kan blive et kommercielt produkt.

6 Opsamling

Der er både miljømæssige og ressourcemæssige argumenter for at omstille energiproduktionen fra at være baseret på fossile brændstoffer til en bæredygtig energiproduktion baseret på Solen som uudtømmelig energikilde. En sådan omstilling kræver en effektiv måde at lagre og transportere energi, og her kan brint vise sig at være en løsning i et såkaldt brintsamfund. I denne rapport har jeg for de tre områder

- Produktion af brint
- Lagring og transport af brint
- Omsætning af brint til energi

beskrevet, hvor langt vi er i dag, og hvad de fremtidige muligheder er.

Produktionen af brint er i dag næsten udelukkende baseret på fossile brændstoffer, hovedsageligt naturgas. Dette er en veludviklet og effektiv produktionsmåde, og naturgas er i dag nærmest at betragte som et spildprodukt ved olieudvinding. Derfor er det mest sandsynlige, at brint i mange år frem i tiden stadig vil blive produceret på denne måde, men skal vi have en bæredygtig produktion af brint, må der udvikles alternative metoder. Der forskes i flere forskellige metoder, men fælles for dem alle er, at der er lang vej igen, før disse metoder kan konkurrere med den nuværende produktionsform.

Lagring og transport af brint udgør den største udfordring på vejen mod et brintsamfund. Specielt for anvendelser i transportindustrien stilles der store krav til vægt og volumen af den lagrede brint. I dag benyttes hovedsageligt tryktanke og kølesystemer, men disse er ikke effektive nok til, at brintbiler kan konkurrere med konventionelle biler. Der arbejdes på alternative måder at lagre brinten på eksempelvis i form af karbonhydrater eller absorption i nye nanomaterialer, specielt udviser nye kulstof nanomaterialer lovende resultater.

Omsætningen af brint til elektrisk energi kan ske i brændselsceller, som er udviklede og i brug. Men for at en egentlig masseproduktion kan blive en realitet, skal effektiviteten af disse forbedres, og produktionsomkostningerne skal reduceres, hvilket kræver yderligere forskning.

Fælles for de tre hovedområder af brintsamfundet er altså, at der kræves en stor forsknings- og udviklingsindsats, før et egentlig brintsamfund kan blive en realitet.

Litteratur

- [1] C. B. Hatfield, "Oil Back on the Global Agenda", *Nature* **387**, 121 (1997).
- [2] J. Campbell og J. H. Laherrère, "The End of Cheap Oil", *Scientific American* **278**, 60 (1998).
- [3] C. J. H. Jacobsen, J. Dohrup og I. Schmidt, *Katalyse - Introduktion til kemien bag katalytiske processer* (Gl. Holte Bogtryk, Lyngby, 1999).
- [4] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe og F. Besenbacher, "Atomic-scale Structure of Single-layer MoS₂ Nanoclusters", *Phys. Rev. Lett.* **84**, 951 (2000).
- [5] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe og F. Besenbacher, "Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysis", *J. Catal.* **197**, 1 (2001).
- [6] B. Hammer og J. K. Nørskov, "Theoretical Surface Science and Catalysis - Calculation and Concepts", *Advances in Catalysis* **45**, 71 (2000).
- [7] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Nørskov og I. Stensgaard, "Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming", *Science* **279**, 1913 (1998).
- [8] Y. Asada og J. Miyake, "Photobiological Hydrogen Production", *Journal of Bioscience and Bioengineering* **88**, 1 (1999).
- [9] M. L. Ghirardi, Z. Huang, M. Forestier, S. Smolinski, M. Posewitz og M. Seibert, "Development of an Efficient Algal H₂-Producing System", *Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Annual Review* (2000).
- [10] J. A. Turner, "A Realizable Renewable Energy Future", *Science* **285**, 687 (1999).
- [11] H. A. F. Werner og R. Bauer, "Hydrogen production by water photolysis using nitrilotriacetic acid as electron donor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **97**, 171 (1996).
- [12] G. D. Berry og S. M. Aceves, "Onboard Storage Alternatives for Hydrogen Vehicles", *Energy & Fuels* **12**, 49 (1998).
- [13] <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/>.

- [14] J. Petterson og O. Hjortsberg, "Hydrogen storage alternatives - a technological and economic assesment" (Volvo Teknisk Utveckling AB, 1999).
- [15] D. Brown, "Hydrogen Didn't Cause Hindenburg Fire", UCLA News, 1998.
- [16] H. Imamura og N. Sakasai, "Hydriding characteristics of Mg-based composites prepared using a ball mill", *Journal of Alloys and Compounds* **231**, 810 (1995).
- [17] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune og M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature* **386**, 377 (1997).
- [18] M. S. Dresselhaus, K. A. Williams og P. C. Eklund, "Hydrogen Adsorption in Carbon Materials", *MRS Bulletin* **24**, 45 (1999).
- [19] A. Chambers, C. Park, R. Terry, K. Baker og N. M. Rodriguez, "Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers", *Physical Chemistry B* **102**, 4253 (1998).
- [20] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Whitham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith og R. E. Smalley, "Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2307 (1999).
- [21] P. Chen, X. Wu, J. Lin og K. L. Tan, "High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures", *Science* **285**, 91 (1999).
- [22] R. T. Yang, "Hydrogen Storage by alkali-doped carbon nanotubes - revisited", *Carbon* **38**, 623 (2000).
- [23] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng og M. S. Dresselhaus, "Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature", *Science* **286**, 1127 (1999).
- [24] H. M. Cheng, C. Liu, Y. Y. Fan, F. Li, G. Su, H. T. Cong, L. L. He og M. Liu, "Synthesis and Hydrogen Storage of Carbon Nanofibers and Single-walled Carbon Nanotubes", *Z. Metallkd.* **91**, 306 (2000).
- [25] S. M. Lee, K. S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. B. and D. J. Bae, K. S. Nahm, Y. G. Choi, S. C. Yu, N. Kim, T. Frauenheim og Y. H. Lee, "Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes", *Synthetic Metals* **113**, 209 (2000).

- [26] J. Divisek, H.-F. Oetjen, V. Peinecke, V. M. Schmidt og U. Stimming, “Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels”, *Electrochimica Acta* **43**, 3811 (1998).
- [27] E. Christoffersen, A. Ruban, H. L. Skriver og J. K. Nørskov, “Anode materials for low temperature fuel cells”, submitted.
- [28] T. Norby, “The promise of protonics”, *Nature* **410**, 877 (2001).