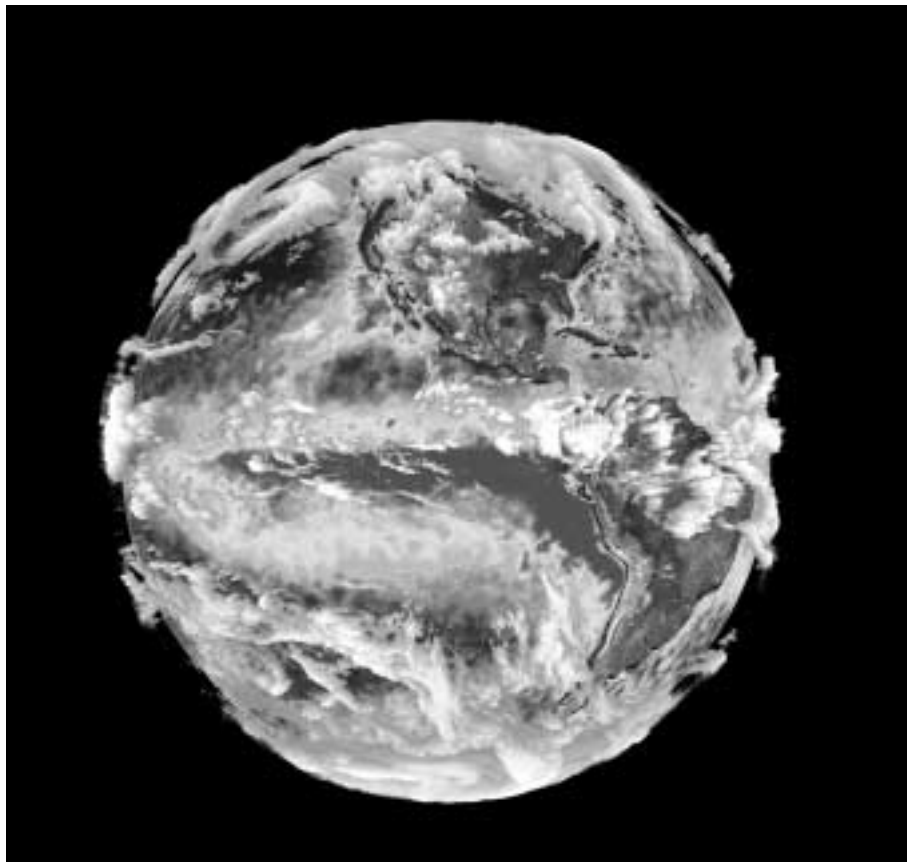


Brændselsceller

Studenterkollokvium
November 2000



Anders Rønnau
Institut for Fysik og Astronomi
Aarhus Universitet

Indhold

1	Introduktion	5
2	Baggrund	7
3	Grundkonceptet	9
4	Forskellige typer brændselsceller	11
4.1	Proton Udvekslings Membran - PEMFC	11
4.2	Alkalisk Brændselscelle - AFC	11
4.3	Fosfor Syre Brændselsceller - PAFC	12
4.4	Smeltet Karbonat Brændselsceller - MCFC	12
4.5	Fast Oxid Brændselsceller - SOFC	12
5	PEM brændselsceller	15
5.1	Polymer elektrolyt membranen	15
5.2	Konstruktion	16
5.3	Anvendelsesmuligheder	17
6	Elektrokemi	19
6.1	Gibb's frie energi	19
6.2	Elektromotorisk kraft	20
6.3	Åben kredsløbsspænding	21
6.4	Irreversible tab	22
6.4.1	Aktiveringstab	22
6.4.2	Brændselsoverførselstab	22
6.4.3	Ohmske tab	22
6.4.4	Koncentrationstab	23
6.4.5	Totale tab	23
7	Optimering af brændselsceller	27
7.1	Katalysatorer	28
7.2	CO forgiftning	28
7.2.1	reformation	29
7.2.2	Brint dissociation og oxidering	29
7.2.3	Dækningsgrader	29
7.2.4	Produktionen af protoner	30
7.2.5	Ligevægtsratekonstanterne	30
7.2.6	Adsorptionsenthalpi	31
7.2.7	D-båndet	31
7.2.8	Frontforskning	32
8	Afrunding	35

1 Introduktion

Det er ved at være klart for enhver, videnskabsmand som lægmand, at miljøet ikke kan holde til den hårde belastning, det industrialiserede menneske har lagt på økosystemet. Biosfæren er i fortsat forfald, og de seneste fremskrivninger af klodens temperaturændringer er højere end tidligere beregninger.

CO₂ er en af de største faktorer i teorien om drivhuseffekten, og de menneskelige udledninger udgør mere end 63% af den samlede CO₂ produktion. Derfor er det en umiddelbar nødvendighed at arbejde frem imod en markant bedre udnyttelse af de ressourcer, vi har til rådighed.

Allerede nu er det muligt med eksisterende teknologi at spare mere end 75% af den energi, vi bruger til opvarmning af bolig og vand, uden at gå på kompromis med levestandarden [1].

Transportsektoren udleder mere end 23% (1998 tal) af vores samlede CO₂ udledninger, og det er et oplagt område at lave drastiske ændringer. Faktisk er disse ændringer iværksat, og vi vil i løbet af den næste par år se en teknologisk udvikling indenfor transportindustrien, der ville have været svær at forudse for blot ti år siden.

Således har lederne af de fire største olieselskaber allerede udtalt, at vi er gået ind i afslutningen af oliealderen og begyndelsen af brintalderen [2], og der bliver investeret enorme beløb i alternative energikilder og afledte teknologier som netop brændselsceller [3].

Denne rapport handler om den teknologi, der ligger til grund for det paradigmeskifte, der foregår netop nu. Biler vil i fremtiden - om blot få år - bruge brint til at producere elektricitet med en meget høj udnyttelsesgrad. Bilerne bliver fuldstændigt fri for udledning af drivhusgasser, ligesom støjniveau og brændselsøkonomi vil blive forbedret markant.

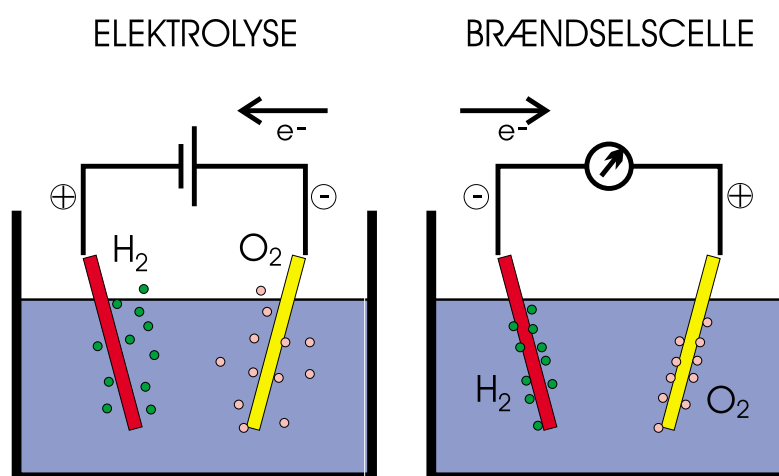
Brændselscelleteknologien er endnu på et stade, hvor der er rig mulighed for at grundforskningen kan bidrage til udviklingen, og dette faktum har sammen med miljøhensynet været den største inspirationskilde til denne rapport.

Rapporten er lavet i forbindelse med mit studenterkollokvium, afholdt den 20. november 2000.

Anders Rønnau

2 Baggrund

Brændselsceller er ikke et nyt koncept. Den engelske jurist og fysiker William Grove lavede i 1839 eksperimenter med elektrolyse og snubledede i den forbindelse over den modsatte effekt. Under elektrolysen blev der dannet ilt og brint på to elektroder i vandet. Derefter tilsluttede Grove et amperemeter istedet for strømkilden og opdagede, at der løb en strøm i modsat retning. Rekombinationen af brint og ilt på elektroderne gav en strøm. Figur 1 illustrerer, hvorledes elektrolyseprocessen kan vendes, når der sidder gasrester på elektroderne.



Figur 1: Elektrolyse- og brændselscelleprocesserne, som de blev opdaget af Grove i 1839.

Grove skriver i et brev til Michael Faraday i 1842: "I cannot but regard the experiment as an important one."

Og det var det, men der skulle gå mere end hundrede år, før teknologien blev taget i anvendelse første gang.

I 1960'erne med den amerikanske rumforsknings store forskningsbudgetter skete der igen noget for brændselscelle teknologien. Rumskibene i Apollo-programmet blev som de første udstyret med en brændselscelle, der ikke blot producerede elektricitet til raketten, men også rent drikkevand til besætningen. Siden har alle rumfærger haft brændselsceller ombord.

De ekstreme krav til elproduktion for enhver pris findes ingen steder på jorden, og prisen var meget høj. Der var således ikke umiddelbar udsigt til, at prisen kom langt nok ned til at teknologien ville blive rentabel til elproduktion som erstatning for olie.

Med firserne kom endnu en række teknologiske nyvindinger, og en fortsat (langsom) udvikling af cellernes enkelte dele havde hen over 20 år sænket prisen, så en række

firmaer valgte at investere i teknologien. I 1983 begyndte Ballard Power Systems et langsigtet forskningsprogram, der først i 1989 gav en brugbar brændselscelle. Den nye type celle var prismæssigt bragt ned i en pris, hvor det ikke længere var helt urimeligt at snakke om massefremstilling. Denne udvikling samtidig med et voksende politisk pres for udviklingen af alternative energikilder, satte yderligere skub i udviklingen og siden har en række andre firmaer fulgt efter [3].

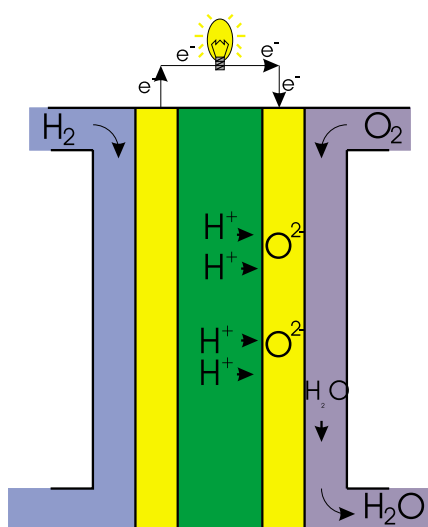
Ballard arbejder med den type brændselscelle, der på dansk hedder en proton udvekslings membran brændselscelle (PEM FC), og det er da også denne type celle, jeg behandler her i rapporten. Senere i rapporten vil jeg vende tilbage til nogle af anvendelsesmulighederne for brændselsceller, men først gennemgår jeg, hvordan brændselscellen virker, derefter følger en forklaring på elektrokemien bag cellerne, og hvilke problemer, der er med teknologien. Til sidst vil jeg diskutere de katalysatorer, der bruges i cellerne med henblik på, hvor de mest markante fremskridt for teknologien kan opnåes.

3 Grundkonceptet

Brændselscellen er konceptmæssigt simpelt. Brint og ilt tilføres cellen, hvori de to kemikalier reagerer og danner vand. I denne proces dannes en spændingsforskel mellem to elektroder akkurat som i et batteri.

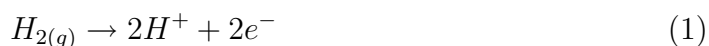
Reaktionen mellem ilt og brint er dog ikke en eksplosiv afbrænding, som når disse bruges som brændstof i rumfærger. Det er en elektrokemisk reaktion. Hvert brintatom deles op i en proton og en elektron, der er tvunget til at tage to forskellige veje inde i cellen for at nå over til ilt, hvor proton, elektron og ilt så kan reagere og danne vand. Det er elektronens vej gennem kredsløbet, der udnyttes til at afsætte en effekt.

Brændselscellen er en lagdelt struktur (se figur 2), med brinttilførsel på den ene side, en anodekatalysator, proton udvekslingsmembran, katodekatalysator og ilttilførsel på den anden side.



Figur 2: Her er illustreret, hvordan brint kommer ind fra venstre og dissocierer på anoden. Her afgives elektroner, der løber gennem ledningen over til katoden imens protonen løber gennem PEM elektrolytten over til katoden. På katoden er ilt blevet dissocieret, hvorefter det reduceres af elektronerne og går i forbindelse med protonerne og danner vand.

Brint adsorberer på anodekatalysatoren, hvor det dissocierer og oxideres til H^+ . Reaktionsligningen ser således ud:



Protonerne (H^+) passerer gennem elektrolytten (proton udvekslingsmembranen) over til katoden. Elektronerne kan ikke passere gennem elektrolytten og løber istedet gennem kredsløbet, hvor de trækker en strøm. På katoden er iltmolekylerne

adsorberet dissociativt og reduceres af elektronerne:



ilten reagerer herefter associativt med protonerne:



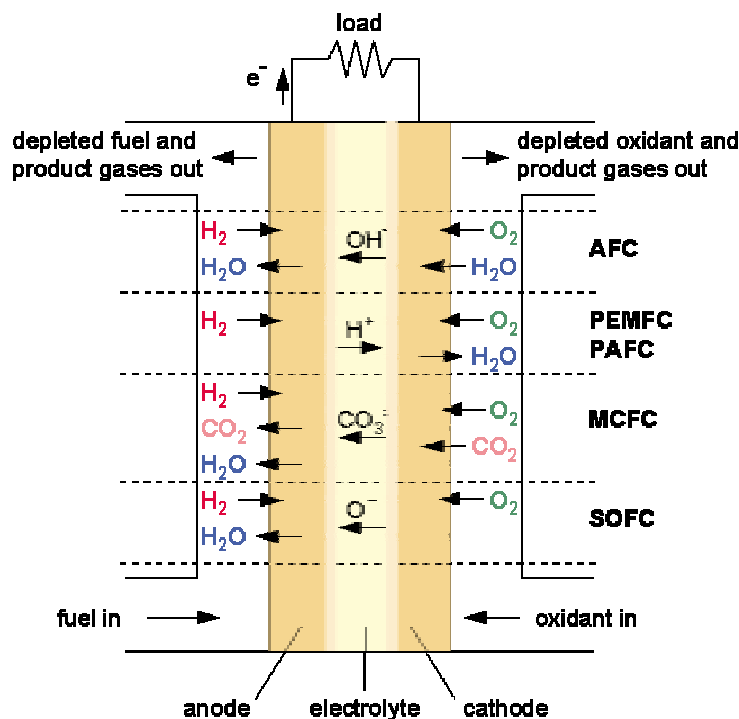
Den totale reaktion i cellen bliver således:



Som det ses af reaktionsligningerne er det eneste restprodukt vand. Der er altså overhovedet ingen udledning af drivhusgasser under udviklingen af energi [6]. Ovennævnte kemiske forløb er en generalisering, for der findes flere forskellige typer brændselsceller, hver med deres elektrolyt og dermed mobile ion. I næste afsnit beskrives kort de forskellige typer brændselsceller.

4 Forskellige typer brændselsceller

Generelt inddeles de forskellige typer brændselsceller efter elektrolyttypen, der bestemmer både hvilken ion, der transporteres gennem elektrolytten, og cellens optimale arbejdstemperatur. I dette kapitel gennemgår jeg de forskellige typer celler med henvisning til figur 3.



Figur 3: Her er illustreret de forskellige typer celler med deres respektive mobile ioner.

4.1 Proton Udvekslings Membran - PEMFC

Protonudvekslingsmembran brændselscellen har en polymer elektrolyt, der kan transportere protoner. Jeg vil beskrive membranen i mere detalje senere. Da polymer membranen skal være vandmættet er arbejdstemperaturen $\sim 80^\circ\text{C}$. Dette betyder også, at den er hurtig at starte op og kan laves meget lille, da der ikke skal bruges varme- og køleanlæg.

Den brint, der anvendes skal være ekstremt ren, og dette faktum er det største problem for PEM brændselscellerne.

4.2 Alkalisk Brændselscelle - AFC

Elektrolytten i AFC'en består af alkali hydroxider, hvilket betyder, at den mobile ion er OH^- . Flowet gennem elektrolytten er i modsat retning i forhold til PEM

FC'en idet reaktionen



forløber på anoden, hvor brint kommer ind i cellen.

AFC brændselsceller arbejder ved en lidt højere temperatur ($\sim 100^\circ\text{C}$) og skal have CO_2 -fri forsyninger af både ilt og brint. Tillige skal gasserne være under højt tryk. AFC'en har den højeste energitæthed (energiudvikling/vægt) og er derfor fortsat i brug i rumindustrien.

4.3 Fosfor Syre Brændselsceller - PAFC

Karakteristisk for syrer er jo den høje mængde af brint ioner eller frie protoner, og det er netop det, der udnyttes i forfor syre elektrolytten. Syren skal kunne lede protonerne uden at lede elektronerne.

En arbejdstemperatur på $\sim 200^\circ\text{C}$ giver PAFC en højere udnyttelsesgrad og effektivitet, og der er mange PAFC systemer i brug i både USA og Europa idag. Naturgas (methan) reformeres¹ internt i systemet, hvorved der udvikles brint og CO. Den indbyggede reformator gør systemet stort og tungt, hvilket gør det uegnet til mobile anvendelser.

4.4 Smeltet Karbonat Brændselsceller - MCFC

Smeltet karbonat elektrolytten er en giftig, ætsende (korroderende) blanding af lithium-, kalium- og natrium carbonater. Den mobile ion bliver således CO_3^{2-} .

En arbejdstemperatur på $\sim 650^\circ\text{C}$ med den mobile ion CO_3^{2-} gør aktiviteten så høj i MCFC'en, at den kan behandle naturgas (methan) direkte på relativt billige elektrokatalysatorer af nikkel. Brændstoffet skal således ikke reformeres først.

Kemikalierne og arbejdstemperaturen sætter store krav til konstruktionen af brændselscellen.

MCFC'erne bruges oftest i større systemer, hvor varmen også udnyttes både til at drive en turbine og til at opvarme vand.

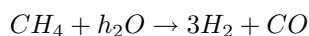
4.5 Fast Oxid Brændselsceller - SOFC

Elektrolytten i fast oxid brændselscellen kunne for eksempel være yttrium stabiliseret zirkonium oxid ($\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$), der leder den mobile ion O^{2-} igennem til anoden, hvor den reagerer med brint



Fast oxid cellen arbejder ved $600^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$, så igen er der ikke brug for dyre katalysatorer, ligesom naturgassen reformeres direkte i cellen.

¹Reformation er når f.eks. methan eller methanol reagerer med vand over en katalysator og giver brint og andre gasser. Med methan er reaktionen:



Den høje temperatur stiller store krav til materialer, konstruktion, køling af cellen samt forvarmning af gasserne.

Fast oxid celler bruges næsten udelukkende som kraft-varmeværker ligesom MCFC'erne.

PEM brændselscellen er den type celle, der arbejdes mest intensivt på at udvikle lige nu, både inden for det private, men også indenfor grundforskningen på universiteter rundt i hele verden.

5 PEM brændselsceller

På trods af at alle de fire andre typer brændselsceller er moden teknologi, der har været på markedet i mange år, så er det umiddelbart PEM brændselscellen, der er mest interessant [6]. Blandt andet på grund af den lave arbejdstemperatur ($\sim 80^\circ\text{C}$) forsimples designet markant på adskillige punkter:

- Der skal ikke tilføres varme til cellen før den kan starte, hvilket giver mulighed for dens brug i teknologier, hvor den ikke skal arbejde konstant.
- Den udvikler ikke megen varme, der skal føres væk fra cellen, så det vil være ganske enkelt at kontrollere varmen af cellen.
- Der stilles ikke så store krav til de materialer, der bruges i konstruktionen.
- Elektrolytten er ikke giftig, så et eventuelt uheld med brændselscellen giver ikke anledning til farer i den henseende.
- Eksplosionsfaren ved et uheld er mindre, men denne fare spiller en stor psykologisk faktor, så den vil producenterne være nød til at minimere alligevel.

5.1 Polymer elektrolyt membranen

Kernen i brændselscellerne er elektrolytten, der bestemmer temperatur og arbejdsforhold.

Normalt er en elektrolyt et stof, der dissocierer i en vandig opløsning, så ionerne gør vandet elektrisk ledende. Som oftest bidrager både de positive og de negative ioner ligeligt i ledningsevnen. Sådan er det ikke i den polymer elektrolyt, der bruges i PEM brændselscellen.

Her består elektrolytten af et plastisk materiale (polymer). Polymerer er enorme kædelignende organiske molekyler, der er opbyggede af ens led. På nogle af disse led bindes en syregruppe, der i vand dissocierer i en syrerest og en proton - ganske som i en vandig opløsning med ioner. I dette tilfælde er syreresten bare bundet til resten af polymeren og kan ikke bevæge sig i vandet. Den forbliver stationær, mens det udelukkende er protonen, der bringer ladning gennem elektrolytten.

Den mest anvendte elektrolyt er Nafion, der er en poly(perfloursulfonisk) syre. Leddene i polymeren er ligesom i teflon CF_2 grupper, hvor nogle af dem (ca. hver 3.) har fået det ene flouratom erstattet med sidekæden $\text{O-CF}_2\text{-CF-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3^{(-)}\text{H}^{(+)}$. Med (+) og (-) er illustreret, hvorledes SO_3H syregruppen er ladet, så protonen let kan frigives til den vandige opløsning [6].

Hvis der ikke er vand tilstede i polymeren er protonerne bundet til hver deres syregruppe, og der er ingen elektrolytisk ledningsevne. På grund af den høje temperatur i cellen vil meget af vandet dampe af sammen med det vand, der produceres i reaktionen på katoden. Derfor er det nødvendigt at brintgassen er mættet med vand, så der bliver et flow af vand igennem cellen [7].

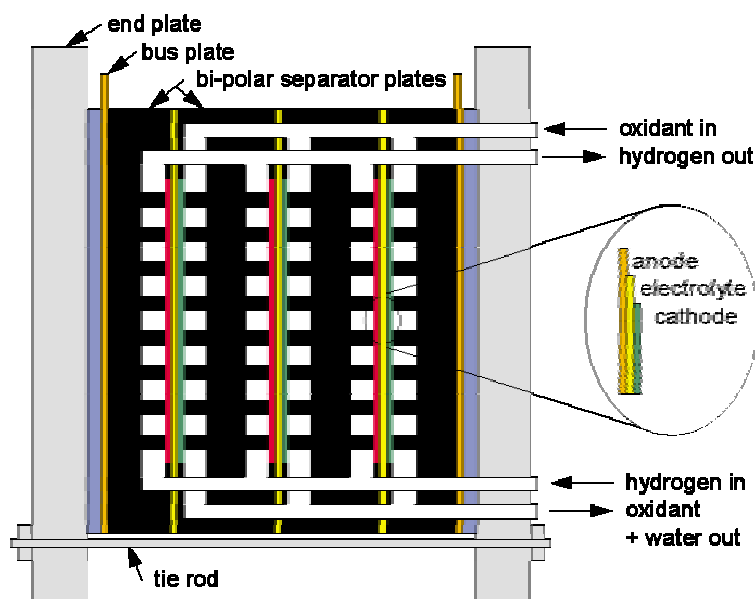
Rent fysisk minder membranen mest om meget tyk plasticfolie, i stil med det, vi kender fra køkkenet.

5.2 Konstruktion

Som det vil blive vist i et senere afsnit, vil en celle som på figur 2 kun give en spændingsforskel på $\sim 0.7V$, og det er jo ikke nok til mange formål [7].

Brændselsceller er derfor opbyggede med lag på lag af enkeltceller i seriel forbindelse. Med seriel forbindelse skal forstås, at istedet for at lede elektronerne fra en anode uden om membranen over til katoden på den samme celle, ledes elektronerne istedet videre til den næste celles katode gennem en såkaldt bipolar plade (Se figur 4).

Den bipolære plade adskiller således brinten fra den ene celle og ilt fra den næste, mens den er elektrisk ledende. I konstruktionen udformes den med kanaler til ilt og brint, så gasserne fordeles så jævnt som muligt på henholdsvis katode og anode.



Figur 4: Illustration af princippet med brændselsceller i serie, der giver mulighed for at opbygge cellestakke med den ønskede elektromotoriske kraft.

Når cellerne sættes i serie opbygges såkaldte brændselscellestakke, hvormed det er muligt at styre, hvor stor spænding, der er over brændselscellen. Ofte er hver celle kun nogle få millimeter tyk, så det er muligt at pakke store stakke på forholdsvis lidt plads.

Det er ikke kun spændingsforskellen, der er vigtig, men også strømmen, når man regner på effekt. I brændselsceller er strømmen proportional med cellens areal, og det er således strømtætheden, der er den vigtige strømparameter.

Effekten, der afgives er givet ved:

$$P = V \cdot i \cdot A$$

hvor i er strømtætheden (A/cm^2) og A er arealet af cellen. Det skal vise sig, at spændingen er en funktion af strømtætheden, og dette forhold vil jeg behandle i et senere afsnit.

5.3 Anvendelsesmuligheder

Der arbejdes meget hårdt for at få PEM brændselscellerne i brug i automobilindustrien, hvor alle de store bilfirmaer er igang med at udvikle biler, der udelukkende kører på brændselsceller.

The California Fuel Cell Partnership [4] er et samarbejde mellem bilfirmaerne Daimler-Chrysler og Ford, Texaco, Shell og Ballard (og en række andre firmaer), der sammen arbejder for at udvikle, ikke bare brændselscellebilerne, men også den brintinfrastruktur, der skal til for at en overgang til brintdrevne biler kan lykkes. Foreløbigt sættes primært på stationer, der reformerer naturgas lokalt, så bilerne blot skal tanke brint. På den måde bliver bilerne lettest.

Elektrisk drevne biler nu til dags har energien lagret i batterier, men batterier har nogle indbyggede mangler i forhold til deres formål. Batterier har en lav energitæthed, der gør dem store og tunge. Elbiler har en kort rækkevidde og det tager lang tid at genoplade batterierne. Alt i alt nogle dårlige karakteristika og netop grunden til at batteridrevne biler ikke har vundet indpas [6].

Brændselsceller derimod har en energitæthed, der er bedre end forbrændingsmotorens, de påfyldes med brændstof ligesom en almindelig bil (bortset fra, at det bliver en gas), og de har en forholdsvis lang rækkevidde. Det største problem er lagringen af brinten. Blandt forskere i branchen lyder det ikke til at være et uoverkommeligt problem, men brint har et imageproblem efter Hindenburg katastrofen, hvor brint fik skylden for eksplosionen (det har siden vist sig, at luftskibet var blevet malet med et sprængfarligt kemikalie, der bruges i rumforskningen). Fabrikkerne sætter på forskellige teknologier til at lagre brinten, herunder meget stærke kulstof-fibertanke, metalhydrider eller flydende brint, men de fleste af de biler, der er på vej på markedet inden for de næste par år har de kraftige fibertanke. (Enkelte har tanke til flydende brint, men de store firmaer, herunder olieselskaberne, sætter på højtrykstanke, så flydende-brint-tanke spås ikke den store fremtid.)

PEM Brændselscellerne kan gøres meget små, og en type er udviklet, der er på størrelse med små batterier. De er små nok til at passe ind i mobiltelefoner, håndbårne computere o.l. uden tab af effekt. De har så den fordel at de ikke skal lades op, men blot påfyldes naturgas, når de er lige ved at løbe tør. Ingen bøvl med total afladning eller lang opladningstid [5].

6 Elektrokemi

Lige som den fysiske konstruktion af brændselscellen er elektrokemien bag ganske enkel, og i dette kapitel vil jeg gennemgå nogle af grundkoncepterne i elektrokemien, som Gibb's frie energi, der leder os til den elektromotoriske kraft for brændselscellerne.

At forklare og diskutere hver ligning i denne sektion ville være at overskride formålet med studenterkollokvierrapporten, og jeg henviser til [8] for en mere detaljeret gennemgang af elektrokemien.

6.1 Gibb's frie energi

Gibb's frie energi er (lige som Helmholtz frie energi og enthalpi) indført med udgangspunkt i systemets energi for at forenkle kemiske koncepter og beregninger.

$$G = U + PV - TS \quad (7)$$

Gibb's frie energi er en specielt nyttig størrelse at se på, når kemiske reaktioner foregår ved konstant temperatur og tryk, da fortegnet på dens ændring er et udtryk for om reaktionen er favorabel. For spontane reaktioner gælder det at

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (8)$$

hvor lighedstegnet gælder ved reversible processer, mens uligheder gælder ved irreversible processer.

For lukkede systemer udtrykkes ændringen i Gibb's frie energi som

$$dG = PdV - SdT \quad (9)$$

Brændselscellen er ikke et lukket system, da der er et konstant flow af brint, ilt og vand gennem systemet. Det kan vises at tilvæksten i Gibb's frie energi for åbne systemer er ikke-PV arbejde gjort på systemet udefra.

$$(dG)_{T,P} \leq dw_{ikkePV} \quad (10)$$

Ligningen for tilvæksten i Gibb's frie energi for åbne systemer kommer til at se således ud

$$dG = PdV - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + \gamma d\sigma + fdl + \phi dQ \quad (11)$$

hvor leddene er energitilvæksten ved hhv.:

- volumenarbejde (= 0 ved konstant volumen)
- temperaturændringer (= 0 ved konstant temperatur)
- ændring af den kemiske sammensætning (vigtig her!)
- overfladearbejde (= 0)

- Strækarbejde (= 0)
- bevægelse i elektrisk potential (vigtig!)

Ved konstant temperatur og tryk, som er ligevægtsbetingelserne for brændsels-cellen, er det kun det tredje og sjette led, der kommer i spil:

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + \phi dQ \quad (12)$$

Det udnyttes at ladningstilvæksten er $dQ = z_i F dn_i$ for hver type ion, i , og at ligevægtskriteriet for det kemiske potential μ er $\mu_\alpha = \mu_\beta$. (Husk at det kemiske potential er den afledte af G med hensyn til mængden af tilført materiale, dn_i .)

Hermed kan ligevægtsligningen for en kemisk reaktion, der involverer potentialforskelle, udledes:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i [(\mu_i)_{\phi=0} + z_i F \phi]_{eq} = 0 \quad (13)$$

hvor ν_i er de støkiometriske tal fra reaktionsligningen, z er ladningen på ionen (eller elektronen) der bærer strømmen og F er Faraday's konstant (ladning per mol).

Ændringen i Gibb's frie energi under en kemisk reaktion er givet ved

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \quad (14)$$

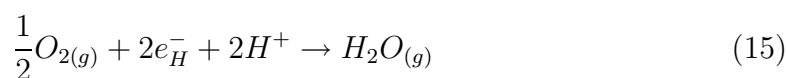
hvor μ er det kemiske potential for et stof i forhold til sine grundstoffers stabile tilstande ved 25°C og 1 atm.

Med ligningerne 13 og 14 er vi klar til at regne på brændselscellernes elektromotoriske kraft.

6.2 Elektromotorisk kraft

Den elektromotoriske kraft er spændingsfaldet fra den ene ydre elektrode til den anden, og denne beregning antager, at alt foregår adiabatisk og reversibelt.

På katoden foregår en reduktion af ilt, som vi så i ligning 2 og 3

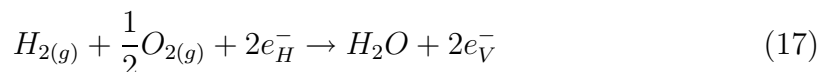


mens anodens oxidation så ud som i ligning 1



I ligningerne 15 og 16 har jeg givet elektronerne et H og et V, der angiver hvilken elektrode, de sidder på. Traditionelt i elektrokemien er venstre elektrode, dér hvor oxidationen foregår.

Da elektronerne er på hver deres elektrode og derfor hvert deres potential er de ikke ækvivalente og går ikke ud med hinanden i den totale cellereaktion lige som protonerne gør det



Ligevægtsligningen 13 for brændselscellen kommer til at se således ud

$$\mu(H_2O) - 2F\phi_H - \mu(H_2) - \frac{1}{2}\mu(O_2) + 2F\phi_V = 0 \quad (18)$$

hvor $\nu z = -2$ er brugt.

Omskrives dette får vi med ligning 14

$$-2F(\phi_H - \phi_V) = \mu(H_2O) - \mu(H_2) - \frac{1}{2}\mu(O_2) \quad (19)$$

$$-2FE = \mu(H_2O) - \mu(H_2) - \frac{1}{2}\mu(O_2) \quad (20)$$

$$-2FE = \Delta_r G \quad (21)$$

for den reaktion, hvor der indgår 2 elektroner i den elektrokemiske reaktion. E er den elektromotoriske kraft for kredsen, der per tradition er givet ved $\phi_H - \phi_V$.

Mere generelt

$$-nFE = \Delta_r G \quad (22)$$

$$E = \frac{-\Delta_r G}{nF} \quad (23)$$

hvor n er antallet af elektroner i ligningen for den elektrokemiske reaktion.

Hermed skulle den elektrokemiske teori være på plads, så vi kan lave beregningen for PEM brændselscellen.

6.3 Åben kredsløbsspænding

Den teoretisk beregnede elektromotoriske kraft kaldes også den reversible åbne kredsløbsspænding (Open Circuit Voltage - OCV) og er det maksimale teoretiske spændingsfald, der kan være over elektroderne [7].

For processen i PEM brændselscellen er Gibb's reaktions energi givet ved

$$\Delta_r G(80^\circ C, 1atm) = \Delta_r G(H_2O_{(g)}) - \Delta_r G(H_{2(g)}) - \frac{1}{2}\Delta_r G(O_{2(g)}) \quad (24)$$

$$= -228.2kJ/mol - 0 - 0 \quad (25)$$

$$= -228.2kJ/mol \quad (26)$$

da $\Delta_r G$ for grundstofferne er nul.

Med ligning 22 fåes da

$$E = \frac{-\Delta_r G}{nF} \quad (27)$$

$$= \frac{228.2kJ/mol}{2 \cdot 96485C/mol} \quad (28)$$

$$= 1.18V \quad (29)$$

Det vil sige, at hvis vores brændselscelle virkede optimalt, så ville vi få et 1.2 Volts spændingsfald over elektroderne. Desværre er virkeligheden jo ikke så enkel. Udregningen antager reversibilitet i processen, men der er en række tab undervejs, der ikke er reversible og vores OCV vil være lavere, mens vores spænding i kredsen, når der løber en strøm vil være endnu lavere.

6.4 Irreversible tab

Fire forskellige typer tab bidrager til irreversibiliteten af cellen [7], og i dette afsnit vil jeg gennemgå dem hver for sig.

6.4.1 Aktiveringstab

Aktiveringstabet påvirker den elektromotoriske kraft på følgende måde

$$V = E - A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (30)$$

hvor E er den elektromotoriske kraft, A er en materialekonstant, i er strømtætheden, og i_0 er hvilestrømtætheden. Materialekonstanten A ændrer sig ikke meget fra materiale til materiale, og regnes ikke for vigtig i denne sammenhæng.

Hvilestrømtætheden er til gengæld meget vigtig. Når kredsløbet er åbent og systemet er i ligevægt, vil reaktionen reaktant \leftrightarrow produkt forløbe i begge retninger lige hurtigt, da ratekonstanterne under ligevægt er ens. Hvis kredsen er lukket og der drives en strøm, er der intet aktiveringstab, så længe denne strøm er mindre end i_0 . Man kan forestille sig en form for flaskehals med et maksimalt gennembløb på i_0 , hvor vandet sagtens kan løbe igennem, så længe mængden er under i_0 , men der bliver problemer, når vi prøver at presse mere vand igennem. Som vi vil se mere om senere virker det ganske rimeligt at hvilestrømtætheden er afhængig af ligevægt-ratekonstanten for reaktionen.

Effekten af ændringer i i_0 er vist på figur 5, hvor de tre værdier for i_0 svarer til typiske værdier for lavtemperatur ($i_0 = 0.01$), mellem- ($i_0 = 1$) og højtemperatur ($i_0 = 100$) brændselsceller. I næste afsnit vender jeg tilbage til aktiveringstabet, da det er nøglen til en bedre udnyttelse af brændselscellerne.

6.4.2 Brændselsoverførselstab

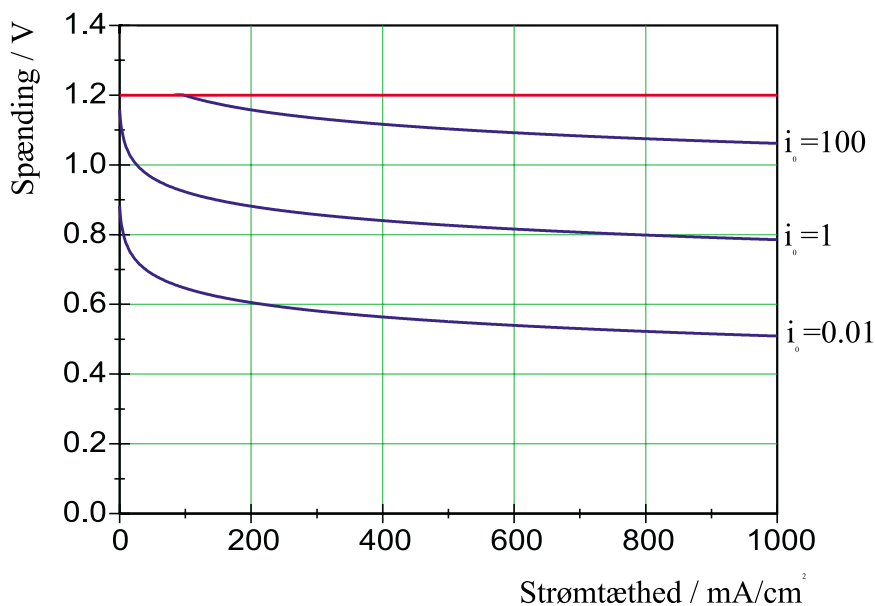
Brændselsoverførsel er det fænomen, at brint eller ilt slipper forbi membranen, så de kan reagere uden om det elektrokemiske system. Overførslen er enten direkte gennem membranen eller uden om den i sammenføjninger og lignende. Denne slags tab er naturligvis størst i højtemperatur celler, hvor materialerne udvider sig under opvarmning, så der kan dannes huller mellem membran og resten af konstruktionen. Brændselsoverførselstabet kommer til udtryk som en øget strømtæthed ($i \rightarrow i + i_n$) i alle tabsleddene.

6.4.3 Ohmske tab

De ohmske tab er ganske normale tab, som de findes i ethvert elektrisk system. Her kommer de til udtryk som

$$V = E - (i + i_n)r \quad (31)$$

hvor r er den arealspecifikke modstand givet i $k\Omega cm^2$. Figur 6 illustrerer, for typiske værdier, hvordan de ohmske tab påvirker spændingen som funktion af strømtætheden, og det er klart, at det ikke er de ohmske tab, der giver anledning til det største fald i spænding.



Figur 5: Illustration af, hvordan i_0 påvirker aktiveringstab.

6.4.4 Koncentrationstab

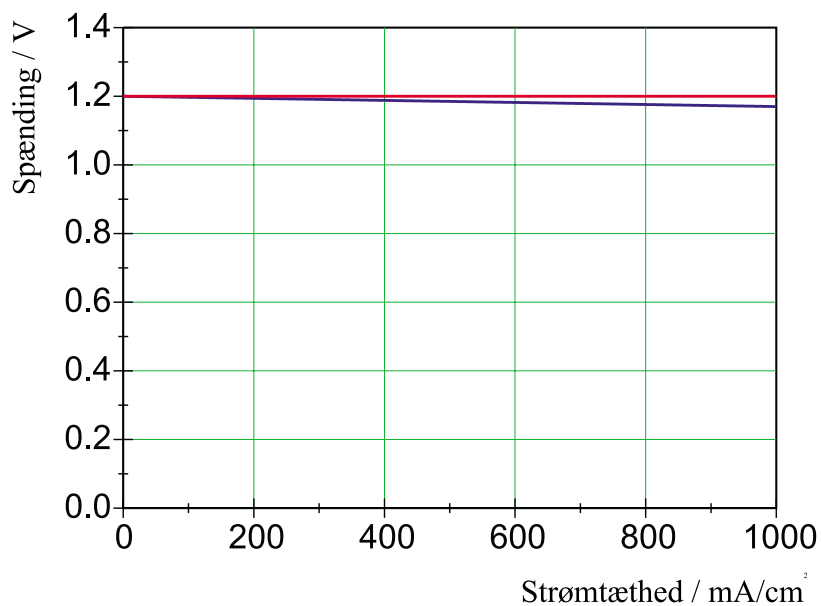
Normalt tilføres cellen ilt i form af ganske almindelig luft. Når luften passerer forbi elektroderne vil en del af iltet forbruges og iltets partialtryk falder. Koncentrationstab skyldes netop dette fald i partialtrykket.

Faldet kan også skyldes et fald i brinttrykket. Når partialtrykket for ilt/brint falder til nul ved høje strømtætheder øges koncentrationstabet drastisk, som det kan ses på figur 7.

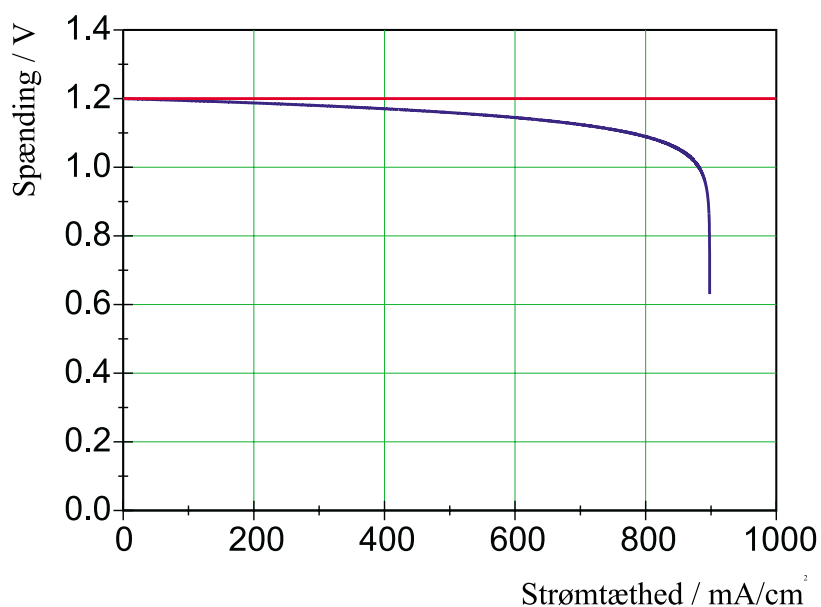
6.4.5 Totale tab

På figur 8 ses hvordan spændingen afhænger af strømtætheden, når alle typer tab tages med.

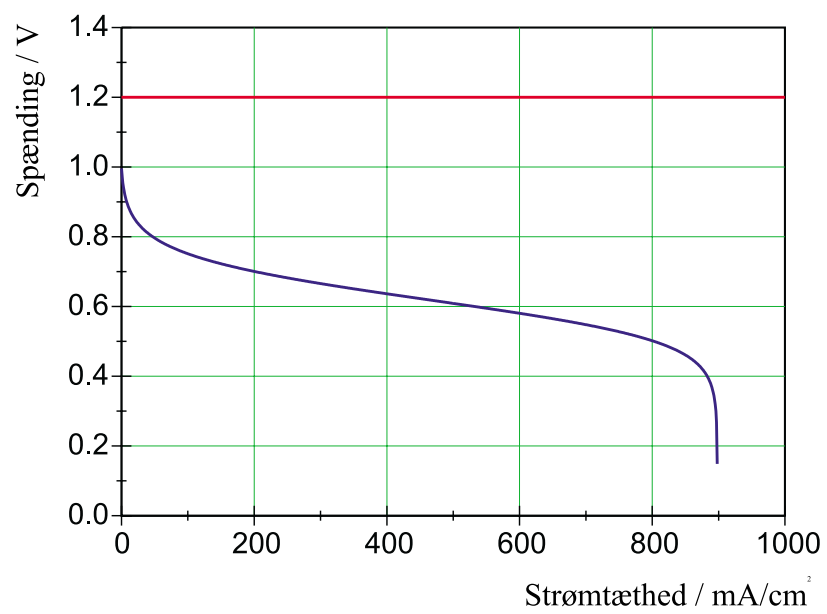
Af figurerne 5 til 7 ses det, at det største fald i spænding kommer fra aktiveringstab. Den største gevinst ville således kunne hentes, hvis det var muligt at gøre aktiveringstabet mindre. I det næste afsnit ser jeg på, hvordan det er muligt at forbedre cellerne.



Figur 6: De ohmske tab får spændingen til at aftage lineært som funktion af strømtætheden.



Figur 7: Her ses, hvordan faldet i spændingen ikke er signifikant før ved den strømtæthed, der svarer til mængden af tilført ilt eller brint.

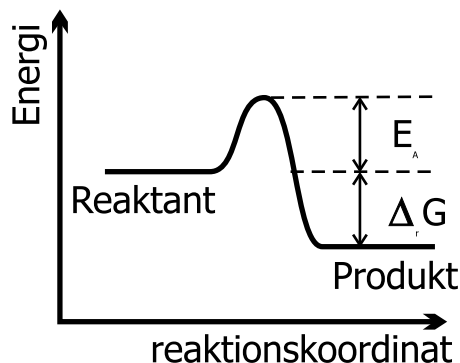


Figur 8: Spændingen som funktion af strømtætheden med værdier, der er typiske for en PEM FC.

7 Optimering af brændselsceller

Som det ses på figur 5 vil en forøgelse af i_0 give en markant forbedring af den elektromotoriske kraft i brændselscellen. i_0 kan øges markant ved at se på ratekonstanterne for reaktionsligningerne.

Heldigvis er ratekonstanterne og dermed i_0 eksponentielt afhængige af aktiveringsenergien for reaktionen. På figur 9 ses, hvordan aktiveringsenergien optræder som en barriere mellem de to sider af reaktionen. Den eksponentielle afhængighed kommer



Figur 9: For at gennemgå reaktionen fra reaktant til produkt skal barrieren med størrelse af aktiveringsenergien overskrides.

til udtryk i en såkaldt Arrhenius ligning [9]

$$i_0 \propto A \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (32)$$

hvor A er den pre-eksponentielle faktor og E_A er aktiveringsenergien for reationen. Aktiveringsenergi-barrieren kan overskrides på to måder:

- Ved at hæve temperaturen
- Ved at sænke barrieren, E_A

Lad os se nærmere på forskellen mellem de to tiltag.

En temperaturforøgelse er en kinetisk faktor, idet den øger molekylernes (og atomernes) vibrationelle og translative energi. På den måde er det lettere for molekylerne "bevæge sig over" aktiveringsbarrieren mod dissociation.

At sænke energibarrieren gør naturligvis, at der ikke skal bruges så høje temperaturer for at nå den samme aktivitet, men det er en markant anderledes måde at angribe problemet. Energibarrieren er et udtryk for nogle stærkt lokaliserede kemiske forhold, i dette tilfælde, på overfladen af elektroderne, hvor elektroderne kan gøre det mere eller mindre fordelagtigt for brintmolekylet at dissociere.

Med polymer elektrolytten er det nødvendigt at have vand i polymeren, for at kunne lede protonerne. Derfor er vi stærkt begrænsede i valget af temperatur, og

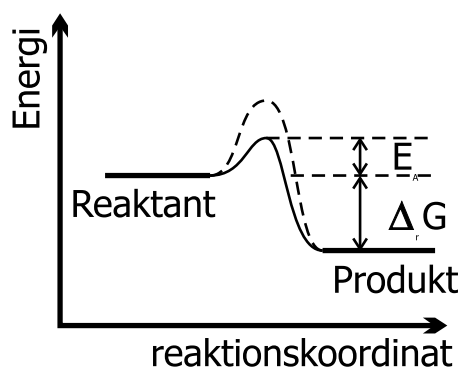
80°C er det højeste, vi kan komme uden at skulle sætte brændselscellen under tryk. For at øge aktiviteten er det således nødvendigt at sænke aktiveringsenergien.

7.1 Katalysatorer

Aktiveringsenergien kan sænkes med en katalysator. Katalysatoren har netop de karakteristiske træk at den:

- reducerer aktiveringsenergien for en reaktion
- ikke påvirker den termodynamiske ligevægt for reaktionen
- ikke selv deltager som reaktant i reaktionen

Figur 10 illustrerer hvorledes E_A er reduceret, mens $\Delta_r G$ er uændret. Forskerne løste dette problem tidligt, da platin (Pt) er kendt som en god katalysator i utroligt mange reaktioner. Det har vist sig, at Pt er den bedste katalysator til dissociation af brint på elektroden, og Pt bruges i stor stil i industrien.



Figur 10: Katalysatoren reducerer aktiveringsenergien, E_A , men påvirker ikke energierne for reaktanter eller produkter.

Som nævnt indgår katalysatoren ikke i reaktionen, men det er naturligvis også vigtigt at den ikke bliver forgiftet af afledte reaktioner med reaktanter, produkter eller andre gasrester i brændselsgassen.

Og det er netop problemet med Pt katalysatoren. Den er meget påvirkelig overfor mængden af CO i brintgassen, og det er et stort problem, da brinten normalt fremstilles som restgas ved reformation af naturgas eller methanol. Næste afsnit behandler CO forgiftningen, hvor jeg kort også vil illustrere hvordan reformation virker og hvad det betyder for brintgassen.

7.2 CO forgiftning

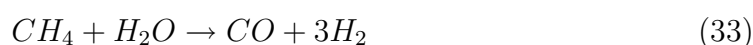
CO forgiftningen af katalysatoren er noget nær det eneste problem, der er tilbage for at PEM brændselscellerne er modne udfra et teknologisk synspunkt. Samtidig er det

et område, der i sagens natur lægger op til en grundforskningsbaseret indsats. Derfor vil jeg gå i nogen detalje med, hvorfor og hvordan CO forgifter katalysatoren, hvad der kan gøres for at løse problemet, og hvad der arbejdes på lige nu i den aktuelle grundforskning.

7.2.1 reformation

I en rigtig brændselscelle bruges almindelig luft i stedet for ren ilt, da iltindholdet heri er rigeligt til at drive cellen. På denne side er der ingen problemer med forgiftning af elektroden, som også er lavet af platin.

Normalt fremstilles brinten ikke ved elektrolyse, men ved reformation af naturgas (methan). Den korrekte betegnelse er damp reformation, da naturgas, endnu engang med hjælp fra katalysatorer, reagerer med vanddamp på en katalysator ved følgende proces



Restprodukterne sendes igennem en "vand-gas skifter", i et forsøg på at få fjernet CO (og samtidig klemme lidt mere brint ud af reaktionen)



Denne rensning af gassen efterlader stadig i størrelsesordenen 50-100 ppm CO i brinten, og det er stadig for meget for Pt katalysatoren, der bliver påvirket allerede omkring de 20 ppm [6].

7.2.2 Brint dissociation og oxidering

Jeg har tidligere nævnt at brintgassen er mættet med vand for at holde polymeren våd, så den kan lede protoner. I det næste ser vi helt bort fra effekten af denne vanddamp og koncentrerer os om brint og CO.

På anoden foregår tre reaktioner [10]: brintdissociation, brintoxidation og CO adsorption



hvor * angiver en fri adsorptionsplads på overfladen af katalysatoren. I dette antages at reaktion 36 er en envejsreaktion.

7.2.3 Dækningsgrader

Der tre tilstande for en adsorptionsplads, tom eller fyldt med H eller CO, så de tre dækningsgrader summer op til en.

$$\Theta_H + \Theta_{CO} + \Theta_* = 1 \quad (38)$$

hvor dækningsgraderne er givet ved

$$\Theta_H = \sqrt{K_H P_{H_2}} \Theta_* \quad (39)$$

$$\Theta_{CO} = K_{CO} P_{CO} \Theta_* \quad (40)$$

Her er K_i ligevægtskonstanterne for reaktionerne 35 og 37. Kvadratroden i ligning 39 skyldes at brint dissocierer på overfladen og således skal bruge to frie adsorptionspladser.

Systemet kan løses for Θ_H

$$\Theta_H = \frac{\sqrt{K_H P_{H_2}} (1 - \Theta_{CO}^0)}{1 + \sqrt{K_H P_{H_2}} (1 - \Theta_{CO}^0)} \quad (41)$$

hvor Θ_{CO}^0 er dækningsgraden af CO, hvis partialtrykket af CO var det eneste tryk - altså hvis der ikke var andre gasser tilstede [10].

7.2.4 Produktionen af protoner

Dækningsgraden af brint kan gennem reaktion 36 relateres til produktionen af protoner idet reaktionsraten mod højre i reaktionen er givet ved

$$r = k_3 \Theta_H \quad (42)$$

hvor den modsatte reaktion antages at være negligibel.

Det ses således at produktionen af protoner afhænger af følgende parametre:

- CO partialtrykket gennem CO dækningsgraden, Θ_{CO}^0
- Partialtrykket af brint, P_{H_2}
- Ligevægtsratekonstanterne K_H og K_{CO} - (som i₀ også afhænger af.)

I første omgang er det interessant at se på, hvorledes partialtrykket for CO påvirker brint dækningsgraden. Figur 11 illustrerer CO's effekt, og det ses at Θ_H reduceres markant allerede omkring 10 ppm CO i gassen, hvilket jo er markant lavere, end de løsninger man har for CO rensning nu.

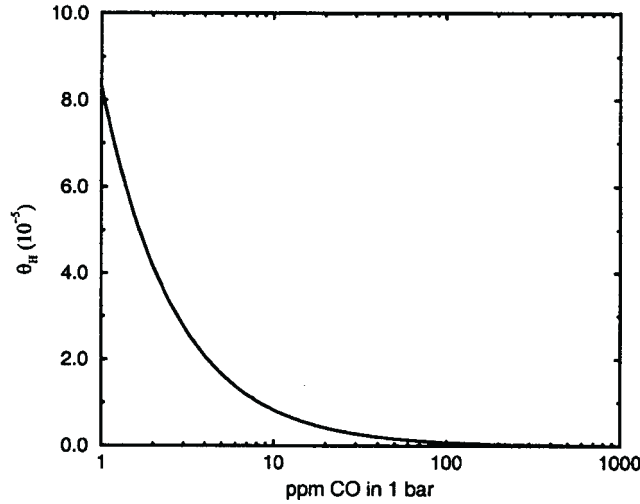
Som tidligere nævnt er det ikke rent teknologisk ønskværdigt at hæve brinttrykket til mere end 1 atm, så det er det tryk, der arbejdes med her.

7.2.5 Ligevægtsratekonstanterne

Tilbage er der ligevægtsratekonstanterne, der er givet ved udtrykket

$$K_i = \exp\left(\frac{-(\Delta E_i - T\Delta S_i)}{kT}\right) \quad (43)$$

Entropien ΔS_i er kendt, og står ikke til at ændre, mens adsorptionsenthalpien ΔE_i netop er en af de ting, der kan ændres med forskellige materialer i katalysatorerne.



Figur 11: Her er illustreret, hvordan partialtrykket for CO påvirker dækningsgraden for brint.

7.2.6 Adsorptionsenthalpi

Adsorptionsentalpierne for H_2 og CO er henholdsvis $\Delta E_H^0 = -0.55 eV$ og $\Delta E_{CO}^0 = -1.47 eV$ [10]. CO er således bundet markant bedre til overfladen end brint, men da der er $\sim 10^4 - 10^5$ gange så meget brint som CO har vi alligevel en del brint på overfladen.

Det er ønskværdigt, at kunne ændre ΔE_H^0 ned og ΔE_{CO}^0 op, så brint er bundet bedst, mens CO slet ikke binder. Desværre fungerer det ikke sådan (endnu), at det er muligt at styre den ene uden at den anden følger med. Det kommer til udtryk som

$$\Delta E_H = \Delta E_H^0 + \alpha(\Delta E_{CO} - \Delta E_{CO}^0) \quad (44)$$

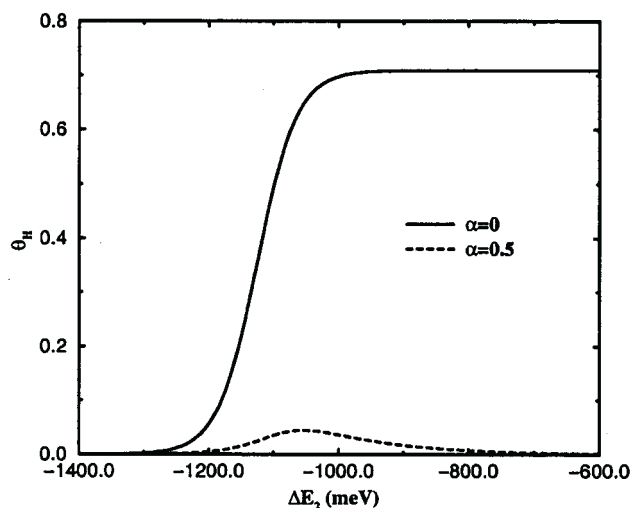
Ligning 44 fortæller, at ved at ændre ΔE_{CO}^0 til ΔE_{CO} vil ΔE_H^0 også ændres proportionalt til ΔE_H , hvor proportionalitetsfaktoren er α . α er positiv og mindre end en, hvilket giver nogle muligheder for at manipulere energierne relativt.

Figur 12 illustrerer for to forskellige værdier af α , hvordan dækningsgraden af brint ændrer sig, som adsorptionsenthalpien for CO ændres. Det gælder om at optimere CO adsorptionsenergien for sin katalysator, så brint dækningsgraden maksimeres i forhold til proportionalitetskonstanten, α .

7.2.7 D-båndet

Alle de materialer, der er i betragtning som katalysatorer i denne forbindelse er overgangsmetaller, hvilket betyder at de har elektroner i d orbitalerne. Som faste stoffer bliver orbitalerne til metalliske d-bånd, der alle ligger lige omkring Fermi energien. For en yderligere forklaring af d-bånd, se [11]

Generelt forholder det sig sådan, at jo længere man går til venstre i det periodiske



Figur 12: Brintdækningsgraden som funktion af CO's adsorptionsenergi. Ved $\alpha = 0$ tiltager brintdækningsgraden markant og mætter ved 0.7. Med $\alpha = 0.5$ illustreres den virkelige situation, hvor brinten også bindes for let til overfladen, da energierne følges ad.

system blandt overgangsmetallerne, jo stærkere bindes der til overfladen. Dette faktum hænger sammen med placeringen af d-båndet (centeret for d-båndet, ϵ_d) i forhold til Fermienergien for elektronerne. Jo højere d-båndet ligger, jo større er også bindingen til overfladen. På figur 13 er vist hvorledes et enkelt adsorbat-energiniveau kobler til s- og d-båndene i en metaloverflade.

D-båndets centeret viser sig således at være den vigtigste parameter i forsøget på at finde nye og bedre katalysatorer. På figur 14 er illustreret, hvordan en større vekselvirkning mellem atomerne i overfladen kan give en udbredning af d-båndet med sænkning af d-båndets center til følge.

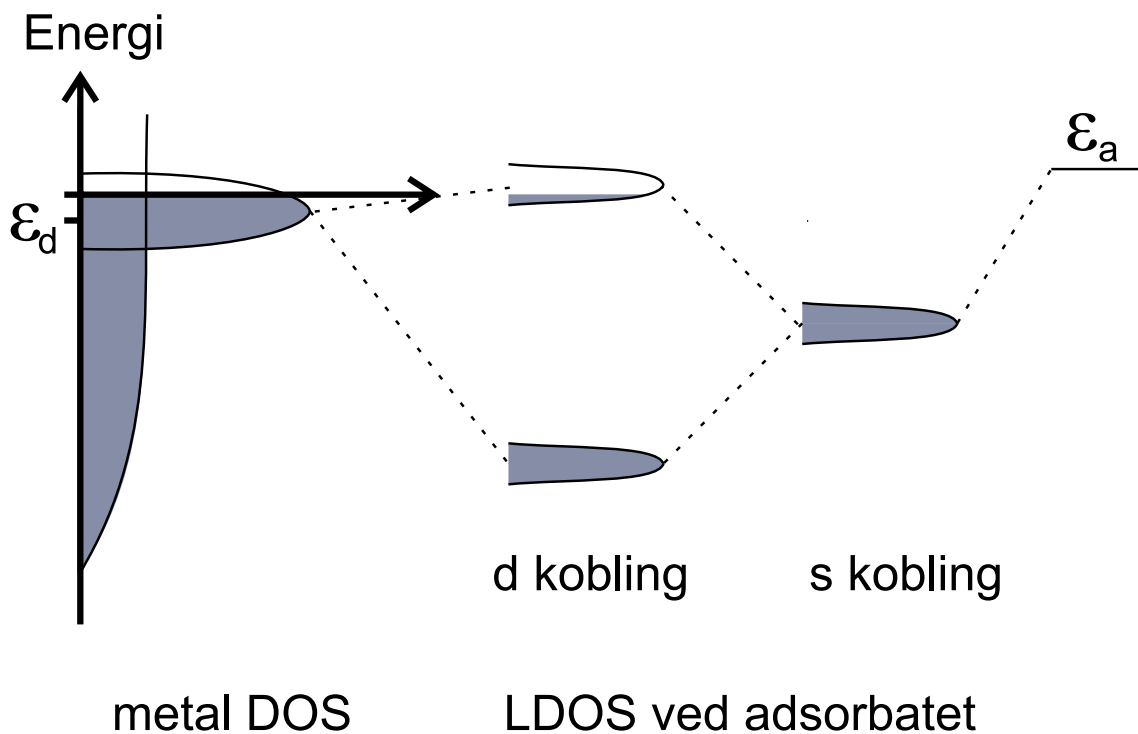
7.2.8 Frontforskning

Der forskes meget aktivt indenfor dette område.

Forskningen er koncentreret omkring overfladelegeringer, hvor et overgangsmetal ligger på overfladen af et andet overgangsmetal, hvorved d-båndet skifter placering i forhold til Fermienergien. Avancerede tæthedsfunktional teori beregninger bliver brugt til at forudsige legeringernes egenskaber, mens en række eksperimentelle teknikker, herunder STM, tages i brug for at karakterisere legeringerne.

Forskere har fundet ud af, at en platin-ruthenium legering er det bedste bud blandt de bimetalliske legeringer, og der bruges mange kræfter på at karakterisere årsagen til at denne legering er bedre end de andre. spørgsmålet var i første omgang om det blot er Ru tilstedeværelse, der flytter Pt's d-båndcenter, eller om Ru faktisk spiller en aktiv rolle i katalysator processen.

Christoffersen et al. kigger netop på dette fænomen i [10]. Her laves teoretiske bereg-

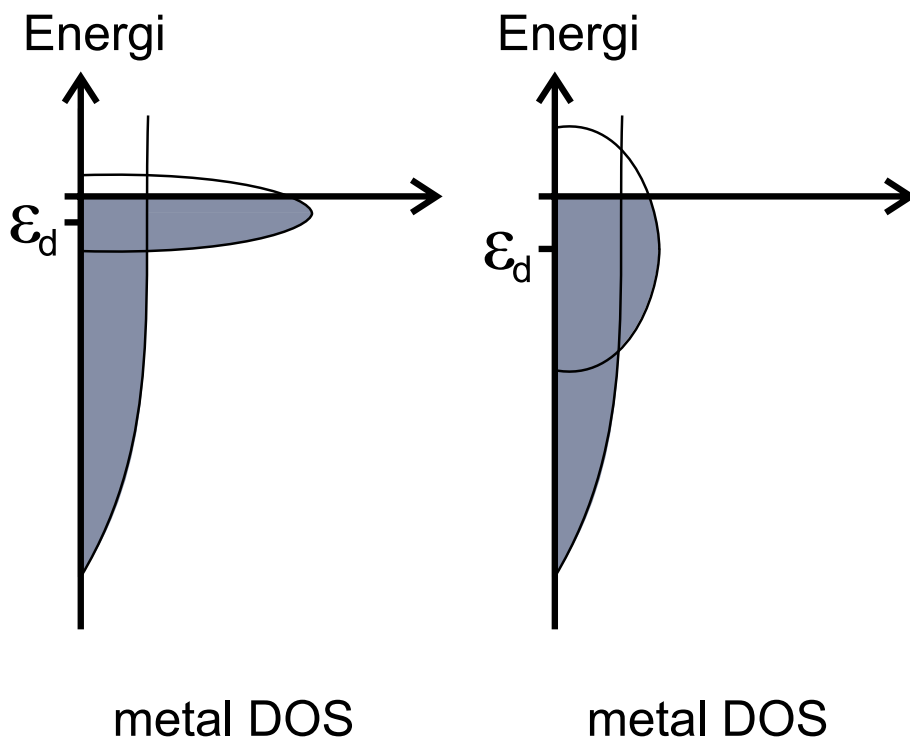


Figur 13: Her ses koblingen mellem et adsorbats energiniveau og metallets båndstruktur. Ved koblingen til s-båndet sker en udbredelse af energiniveau, og ved yderligere kobling til d-båndet sker en opdeling i bindende og antibindende bånd. Herved bliver det tydeligt, at hvis vi hæver d-båndet kommer der færre elektroner i det antibindende bånd og bindingen bliver stærkere.

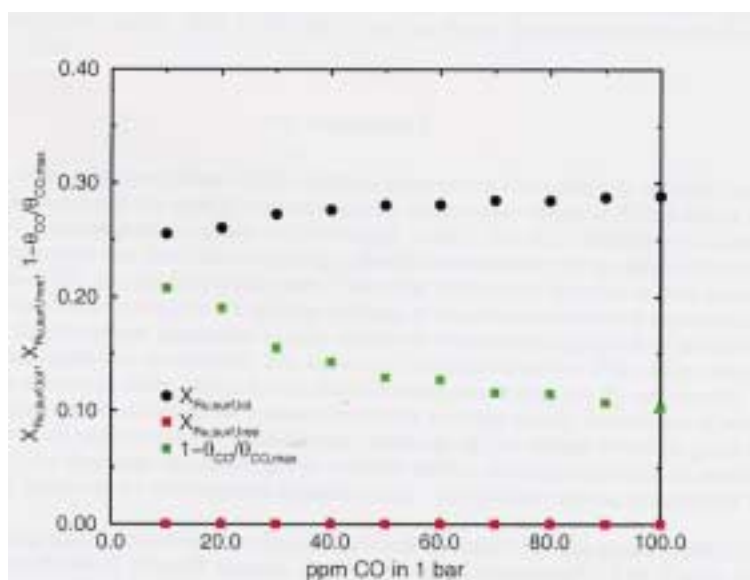
ninger, hvor der kommer 25-50% Pt på en Ru overflade. Christoffersen konkluderer at

- fordi Pt atomerne er en anelse større end Ru atomerne, er der en større vekselvirkning med udbredning af Pt atomernes d-bånd til følge. Pt's d-bånd flyttes ned, så CO bindes svagere til Pt-atomerne.
- Ru's d-bånd ændres ikke meget, og CO foretrækker at adsorbere på Ru
- CO trækker flere Ru atomer op til overfladen
- CO slet ikke binder til Pt!

Figur 15 viser, hvordan antallet af Ru atomer på overfladen tiltager med mængden af CO i gassen, hvordan antallet af frie Ru adsorptionspladser er konstant, nul, og hvordan brøkdelen af frie pladser på overfladen aftager i samme forhold som antallet af Ru atomer tiltager, hvilket indikerer at der ikke er CO bundet til Pt atomerne i overfladen. Ovennævnte studie er et rent teoretisk studie lavet af CAMP på DTU, og CAMP her på instituttet (STM-gruppen) er involveret i den eksperimentelle del af projektet, der skal eftervise de teoretiske resultater [12].



Figur 14: En øget vekselvirkning f.eks. mellem atomer i overfladen giver en udbredelse af d-båndet. Da fyldningen af d-båndet skal være konstant sænkes centeret af d-båndet tilsvarende.



Figur 15: Her ses hvordan en øget mængde CO i gassen trækker Ru atomer op til overfladen og binder til dem, så der ikke er nogle ledige adsorptionspladser på Ru. Til gengæld binder CO ikke til Pt atomerne.

8 Afrunding

I denne rapport har jeg forsøgt at give et overblik over brændselscelle teknologien specielt med henblik på anvendelsen af proton udvekslings membran brændsels-cellen, der viser lovende resultater.

Med den meget målrettede indsats både i det private og på universiteter og forskningsinstitutter rundt i hele verden er det sikkert, at vi på kort sigt vil se brændsels-cellerne dukke op i en række teknologier.

- De store bilfirmaer lover brændselscellebiler på gaderne i år 2003/4.
- Brændselsceller er allerede blevet udviklet i en størrelse, hvor de kan bruges i biltelefoner.
- lomme- og bærbare computere og næsten alle øvrige mobile elektroniske teknologier.
- Udviklingslande uden el-infrastruktur vil udnytte teknologien til at få strøm i afsidesliggende egne.

På lidt længere sigt bliver der spået om flere forskellige ting

- Ved at indkapsle det, med vand, stærkt reaktive NaH i plastic som små kugler, kan brinten lagres på denne måde. Når brinten skal bruges, knuses kuglen i vandet



hvorved, processen kan kontrolleres. NaOH, der er et meget vigtigt kemikalie i en række industrier, kan aftappes cellens brændstoftank efterfølgende [13].

- Når solceller bliver billigere, kan de installeres på bilerne, hvor strømmen så driver motoren eller elektrolyserer vand løbende, når bilen ikke er igang.
- Bilerne vil reelt kunne bruges som lokale kraftværker til elproduktion hvor det er nødvendigt - for eksempel i hjemmene.

Århus, november 2000.

Anders Rønnau

Litteratur

- [1] Amory Lovins fra non-profit forskningscenteret The Rocky Mountain Institute: <http://www.rmi.org/>.
Amory Lovins (<http://www.rmi.org/images/other/BioALovins.pdf>) har igennem mere end 25 år været leder af RMI, der udvikler bæredygtige tekniske løsninger.
- [2] Søderris, E. i Information, 9. oktober 2000, "Mandagssamtale: På vej mod den naturlige kapitalisme". Interview med Amory Lovins.
- [3] Artikel i Wired, "Dawn of the Hydrogen Age", <http://www.wired.com/wired/5.10/hydrogenpr.html>
- [4] The California Fuel Cell Partnerships <http://www.fuelcellpartnership.org/>
- [5] Hockaday, R. G. for Energy Related Devices, Inc; præsentation: "The Micro-Fuel CellTM: How Soon Can I Buy One?"
- [6] Thomas, S., Zalbowitz, M., "Fuel Cells, Green Power", Los Alamos National Laboratory, 1999.
- [7] Andrew, J., "Fuel Cell Systems", John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [8] Alberty, R. A. og Silbey, R. J., "Physical Chemistry", 1st. ed. John Wiley & Sons, Inc, 1992.
- [9] Somorjai, G. A., "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", pp. 339, John Wiley & Sons, Inc, 1994.
- [10] Christoffersen, E., Ruban, A., Skriver, H.L., and Nørskov, J.K.: "Anode materials for low temperature fuel cells", submitted.
- [11] Ashcroft, N. A., Mermin, N. D., "Solid State Physics", Saunders College Publishing, 1976.
- [12] Mere information på <http://www.ifa.au.dk/camp/> og <http://www.fysik.dtu.dk/CAMP/>.
- [13] Mere information på <http://www.powerball.net/>.