

Batterier og brændselsceller

Af lektor Eivind M. Skou, Kemisk Institut, Syddansk Universitet, ems@chem.sdu.dk



Figur 1. Brændselscellebil. Kombineret batteri- og brændselscelledreven bil under udvikling af IRD A/S og Fiat baseret på en Fiat Seicento Elettra Van. Brændselscellen, som drives af hydrogen fra 6 trykflasker à 9 liter og 200 bar, oplader batteriet og driver sammen hermed motoren. Batteriet optager derudover energien ved bremsning og frigiver den ved acceleration. Brændselscellen er på 2,5 kW, batteriet på 6,3 kWh, motoren på 15 kW og rækkevidden 135 km ved bykørsel. (Kilde IRD Fuel Cells).

Mobiltelefoner og anden bærbar elektronik fylder mere og mere i vores hverdag. Alle disse nye tiltag er kun mulige, fordi der i de senere år er sket teknologiske gennembrud inden for udviklingen af batterier og brændselsceller.

Billeder og beskrivelser af brændselscellebiler (figur 1) ses ofte i dagspressen som løsning på den moderne storby forureningsproblemer. Decentral kraftvarmeproduktion (mikro-kraftvarme) ud fra naturgas eller hydrogen ved hjælp af brændselsceller ligger også lige om hjørnet (figur 2).

Genopladelige batterier er effektive energibærere og er også svaret på nogle af miljøkravene, da de ikke forurener lokalt. De repræsenterer dog ikke i sig selv en reduktion i den primære forurening, da elektriciteten produceres centralt i traditionelle kraftværker.

Brændselsceller derimod kan anvendes i både central og decentral energiproduktion, og de kan på mange områder erstatte genopladelige batterier. Desuden udnytter de brændslet bedre, da de ikke er underlagt Carnot-begrænsningen (det forhold, at varmeenergi kun delvis kan omformes til elektrisk energi).

I det følgende fremhæves lithiumionbatteriet som eksempel på et moderne genopladeligt batteri. Desuden gennemgås polymer-brændselscellen (PEMFC) og højtemperaturbrændselscellen (SOFC) som to lovende typer, hvor danske forskningsgrupper og virksomheder bidrager på et internationalt niveau.

Korte beskrivelser af historiske forløb er også inkluderet bl.a. for at vise de tidshorisonter, der arbejdes med, når ny teknologi

skal udvikles, men også for at vise at fremsyn og stædighed hos enkeltpersoner også i dag kan være med til at præge et udviklingsområde.

Batterier

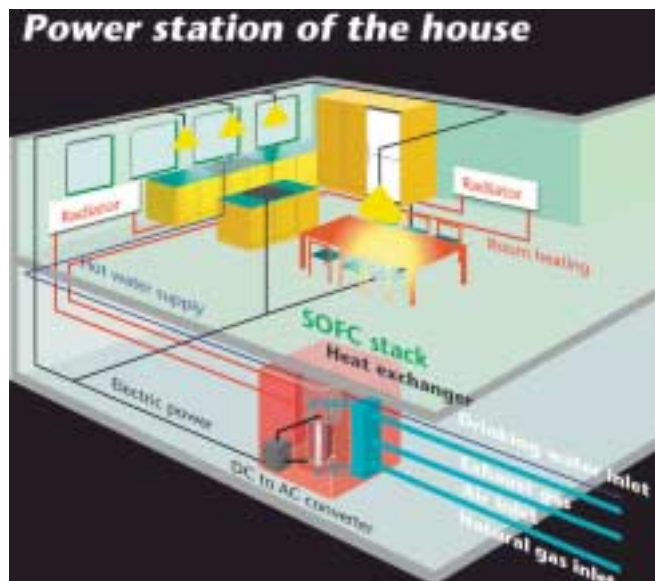
Ved forsøg på at fremstille batterier, der er bedre end de traditionelle blyakkumulatorer, er det især energitætheden opmærksomheden samler sig om. Den elektriske energi (E_{el}) er produktet af den transporterede ladningsmængde, q , og det potentialfald, U , ladningen udsættes for:

$$E_{el} = q \cdot U$$

Udtrykket viser, at høje energitætheder opnås ved anvendelse af elektrodematerialer, som dels er lette (høj ladning pr. masseenhed), og dels giver store potentialforskelle (meget elektropositive anodematerialer kombineret med meget elektronegative katodematerialer).

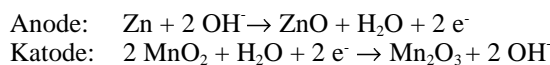
Dette betyder, at gode anodekandidater vil være hydrogen (1 g/Faraday(F)), første hovedgruppes metaller (Li = 7 g/F, Na = 23 g/F) og anden gruppes metaller (Be = 4,5 g/F, Mg = 12 g/F, Zn = 33 g/F, Cd = 56 g/F) samt Al (9 g/F), mens gode katodekandidater vil være sjette gruppes elementer (O = 8 g/F, S = 16 g/F) og syvende gruppes elementer (F = 19 g/F, Cl = 35 g/F, Br = 80 g/F).

Figur 2. Mikrokraftvarmeanlæg. Principtegning af mikrokraftvarmeanlæg hvori dansk producerede SOFC-brændselsceller kan tænkes anvendt. Anlægget forestilles anvendt i kontorbygninger, industrivirksomheder, hoteller, private hjem o.l. Godt 50% af gassens energi vil kunne omsættes til elektricitet. (Kilde: RISØ).



Alle batterier består af en anode (den negative elektrode under afladning), en katode (den positive elektrode under afladning) og en elektrolyt.

De billige alkalinebatterier har en metallisk zinkanode og en blanding af kul og brunsten (MnO_2) som katode. Elektrolytten er en 30% kaliumhydroxidopløsning med høj ledningsevne. Under brug oxideres zink til zinkioner, mens brunstenen reduceres til lavere manganoxider som f.eks:



Batteriet kan ikke genoplades, da det ikke er muligt at genudfælde zinken i en brugbar form.

Bruges i stedet kadmium som anode og nikkeloxid som katode, kan kadmium genudfældes og batteriet bliver genopladeligt (Ni-Cd akkumulator). Denne batteritype lider dog under, at kapaciteten gradvis aftager under brug (memory effekt), medmindre det ind imellem aflades fuldstændigt og genoplades på ny. Desuden er kadmium en uønsket miljøgift.

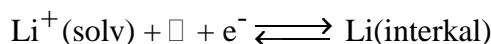
Ved brug af hydrogen opløst i specielle metallegeringer som anode (Ni-MH-batterier) opnås på samme tid en forøget energitæthed, en større miljøvenlighed samt frihed for memory-effekten. Ingen af disse batterisystemer har dog samme høje energitæthed som:

Lithiumbatterier

I de traditionelle batterisystemer er elektrolytten som omtalt en vandig opløsning. Da lithium reagerer voldsomt med vand, anvendes i lithiumbatterier elektrolytter baseret på organiske opløsningsmidler som propylencarbonat eller polyethere (polyethylenoxid), der er i stand til at opløse lithiumpolysaltes.

De katodematerialer, der anvendes i lithiumbatterier er ikke oxidationsmidler i traditionel forstand, men såkaldte interkalationsforbindelser (titandisulfid, cobolt- vanadium- eller manganoxider), der har den egenskab, at de kan optage store mængder lithium i deres struktur.

Teoretisk kan elektrodeprocessen behandles analogt med en adsorptionsproces (eller en syre/base-reaktion, hvor protonen skal bruge en tilgængelig base), hvor den nødvendige frie plads indgår som en pseudokomponent. Reaktionen kan så skrives som:



hvor firkanten symboliserer en ubesat plads i interkalationsmaterialets gitter. Elektrodematerialet skal således være både elektronisk ledende og redoxaktivt for at lithium kan optages.

Indføres opfyldningsgraden, X , som koncentrationsmål (analogt til molbrøk) kan reaktionsbrøken Y skrives som:

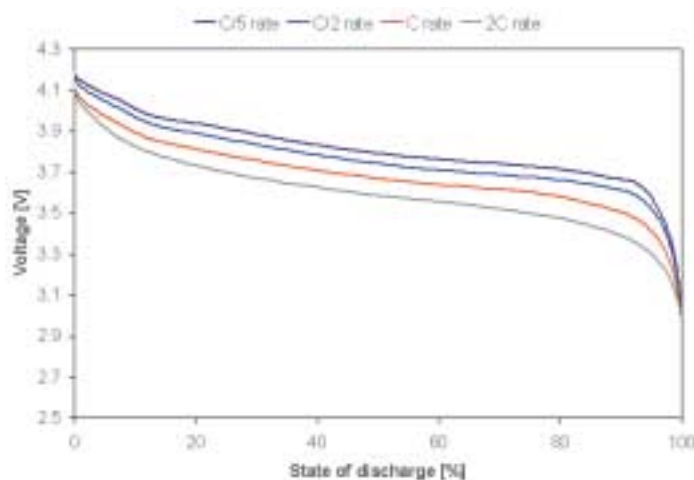
$$Y = \frac{X}{c_{\text{Li}^+} (1-X)}$$

Elektrodepotentialet e kan findes af

$$e = e^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1-X}{X} \right) + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Li}^+}$$

Da X varierer under afladning vil elektrodepotentialet ikke være konstant, men falde gennem forløbet (figur 3).

I moderne lithiumpolymerbatterier er også anoden en interkalationsforbindelse (carbon). Hele batteriet virker som et koncentrationselement, hvor lithium under afladning løber fra den høje til den lave koncentration og pumpes tilbage igen under opladning. Energitætheden vil typisk være ca. 250 Wh/kg



Figur 3. Afladningskurve for lithiumbatteri med en Li/C-anode og en LiCoO_2 -katode. Kurverne viser den for interkalationselektroder karakteristiske s-form, som viser at batteriets spænding aftager under brug. Kurverne adskiller sig fra hinanden ved den hastighed, hvormed batteriet har været afladet (C/5 betyder f.eks. afladet i løbet af 5 timer). Jo hurtigere afladning, jo større indre tab, da transportprocesserne får vanskeligere ved at følge med. (Kilde: Danionics A/S).

sammenlignet med < 50 Wh/kg for et blybatteri eller et nikkel-cadmiumbatteri.

Brændselsceller

En brændselscelle er en elektrokemisk reaktor, hvor brændsel og oxidationsmiddel konstant tilføres, i modsætning til batterier hvor de aktive komponenter er indeholdt fra starten.

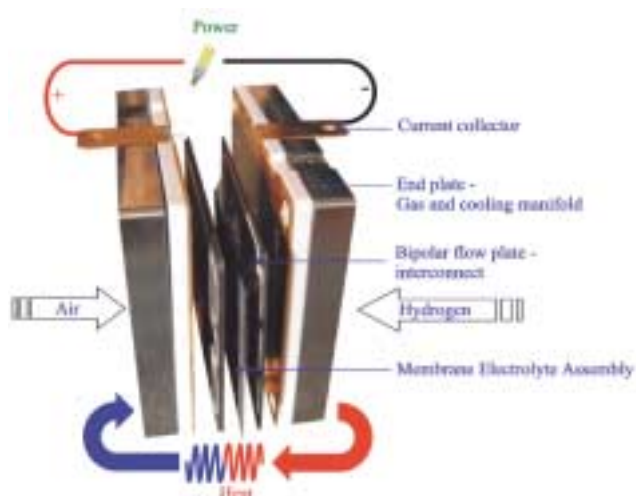
I 1960'erne blev hydrogen-oxygenbrændselsceller med højt indhold af ædelmetalkatalysatorer udviklet til det amerikanske rumprogram, men de er for kostbare til almindeligt brug. Dagens interesse for brændselsceller skyldes en billigsgørelse kombineret med perspektiverne i (næsten) tabsfri udnyttelse af

Boks 1. Det genopladelige lithiumpolymerbatteri

Den internationale udvikling af genopladelige lithiumpolymerbatterier kan føres tilbage til et studieophold foretaget i starten af 1970'erne på den engelske forsøgsstation Harwell af den daværende lærer på Odense Teknikum, Johannes Jensen. Han var levende optaget af mulighederne for at udvikle elektrisk drevne biler og besøgte Harwell for at få indblik i den nyeste forskning inden for genopladelige batterier, især natrium-svovlbatteriet. Under sit ophold stiftede han bekendtskab med førende engelske forskningsgrupper, og det lykkedes ham at etablere et EF-støttet engelsk-dansk projekt til udvikling af genopladelige lithiumbatterier. Fra dansk side deltog Risø, DTU, SDU (dengang Odense Universitet) samt Energilaboratoriet, som var blevet etableret af Johs. Jensen. Blandt de mange forskellige koncepter, der blev arbejdet med, var også et koncept, der benyttede den af Michel Armand i Grenoble foreslåede lithiumpolyether (Li-PEO) som elektrolyt. Ved projektets afslutning var det lykkedes at demonstrere et genopladeligt batteri med en lithium-anode, en lithium-interkalationskatode og Li-PEO-elektrolyt. Siden har udviklingen af denne type batterier taget fart, og i Danmark beskæftiger Danionics i Odense ca. 230 medarbejdere og har en produktionskapacitet på 1,2 mio. batterier om måneden og en årlig omsætning på over 200 mio. kr. (2001-2002).

den kemiske energi i naturgas til fremdrift af elbiler (figur 1) og decentraliseret el- og varmeproduktion (figur 2). Desuden kan strømmen i brændselsceller vendes om og de kan dermed tænkes brugt til at oplagre elenergi fra f.eks. vindmøller, altså til belastningsudjævning på elnettet.

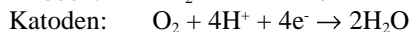
Brændselsceller klassificeres ofte efter hvilken elektrolyt, der bruges, eller efter hvilket temperaturområde de arbejder i. Elektrodeprocesserne i hydrogen-oxygenbrændselscellen er en oxidation af hydrogen og en reduktion af oxygen således at



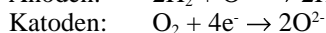
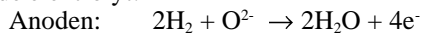
Figur 4. Polymerelektrolytbrændselscelle PEMFC. Selve brændselscelleelementet kaldes ofte for en MEA (Membrane Electrode Assembly). For at opnå en høj udgangsspænding stables flere MEA'er med tilhørende strømopsamlere og gasfordelingsplader oftest til en brændselscellestak. I hver enkelt MEA oxideres hydrogen ved den negative elektrode til protoner, som transporteres i elektrolytten til den positive elektrode. Ved denne elektrode reduceres oxygen fra luft og forbinder sig med protonerne under dannelse af vand. Det oftest benyttede membranmateriale, Nafion fra DuPont, er en fluorineret polymer sulfonsyre, hvor CF-grupperne har orienteret sig, så de danner en separat fase, mens sulfonsyregrupperne tilsvarende har orienteret sig, så de danner en anden fase. Vand kan optages i sulfonsyrefasen, som derved opnår en høj protonledningsevne. (Kilde: IRD Fuel Cells).

totalprocessen bliver dannelsen af vand. Valget af elektrolyt afgør dog, ved hvilken elektrode vanddannelsen finder sted:

Protonledende elektrolyt:



Oxidionledende elektrolyt:

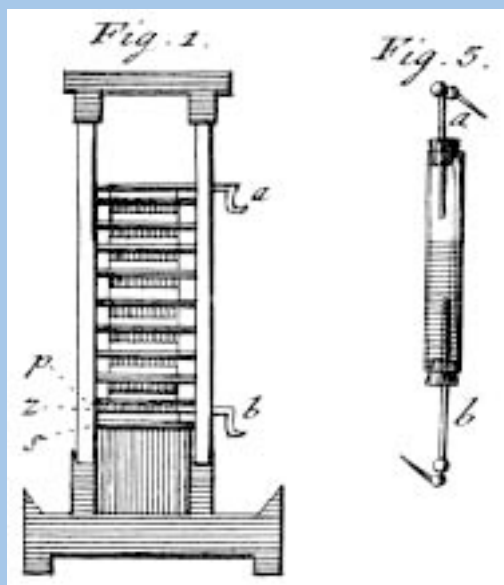


I temperaturområdet op til godt 100°C udvikles der i dag kun på polymerbrændselscellen PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, figur 4). Elektrolytten er her en sulfoneteret polymer, som efter optagelse af op til 25 masseprocent vand har en høj protonledningsevne. Elektroderne er platin eller platinmetal på et carbonsubstrat, og katalysatorindholdet er så lavt (ca. 1-2 mg/cm²), at platinprisen ikke er begrænsende. Brændslet er enten hydrogen eller methanol og som oxidationsmiddel anvendes atmosfærisk oxygen. Det er denne type alle større bilfabrikker satser på. En af ulemperne ud over en ret kostbar membran er kravet til renheden af den anvendte hydrogen, da katalysatoren let forgiftes af CO.

Katalysatorens CO følsomhed kan nedsættes ved at hæve temperaturen. Dette gøres i fosforsyrebrændselscellen, PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Fosforsyre er her opsugt i en porøs plade af SiC, og systemet opererer ved ca. 200°C.

Boks 2. Tidlige elektrokemiske arbejder

Arbejdet med gaselektroder går helt tilbage til 1801, kun et år efter at Volta havde præsenteret sin voltasøjle¹. Ørsted var blevet bekendt med den tyske naturfilosof J.W. Ritter arbejder, indledte et samarbejde med ham og besøgte ham på en rejse gennem Tyskland til Frankrig. Ritter kunne ikke fransk, så Ørsted præsenterede hans arbejde i Paris: »he [Ritter] took a glass tube filled with water and put a gold thread at each end. On contact with the electric pile hydrogen and oxygen gas were evolved as usual. - After a few minutes he disconnected the two parts of the gold wires [from the pile], and he produced with the two parts the same phenomenon on the tongue as one produces by using two different metals. The piece, which originally gave oxygen, now gave an acidic taste, and the other one gave a basic taste«².



Ritters elektrolysecelle med guldelektroder sammen med den anvendte Voltasøjle. Voltasøjlen (t.v.) bestod af zink- og kobberskiver lagt vekselvis med træpapirskiver fugtet med saltvand.

Når man skal vurdere arbejder fra den tid, må man gøre sig klart, at deres muligheder for at beskrive og karakterisere de fænomener, de beskæftigede sig med, var helt anderledes begrænsede, end de er i dag. Elektromagnetismen var endnu ikke opdaget (1820), så måleinstrumenter, som vi kender dem i dag, var ikke tilgængelige. Man havde et elektrometer og baserede derudover sine beskrivelser, som det fremgår ovenfor, på fysiologiske effekter. Volta¹ brugte f. eks. udstrækningen af smerte (eller følelsesløshed) i hænder og arme efter at have holdt om tilledningerne til voltasøjler til at vise, at spændingerne var additive, samt at celler med modsat polaritet ophævede hinanden: »If to the twenty pairs above described twenty or thirty others be added disposed in the same order, the shocks which may be communicated by a column lengthened in this manner will be much stronger, and extend to both arms as far as the shoulder«. Ørsted og Ritter brugte ud over smagen farven af lysglimt fremkaldt ved berøring af øjeæblet til at bestemme elektrodernes fortegn².

Fodnoter

1. A. Volta: *Phil. Mag.* **7** (1800) 289-311 (genoptrykt af Ulrico Hoepli Editore S.p.A. 1999 (ISBN 88-203-2762-7))
2. H. Toftlund Nielsen: *Ionics* **7** (2001) 161-64

Systemet er udviklet igennem mange år, og kombinerede el- og fjernvarmehenheder på ca. 200 kW testes mange steder.

Ved temperaturer over ca. 500°C kan naturgas omdannes til hydrogen direkte i brændselscellen. Det ældste system, der benytter denne teknik, er smeltet carbonat brændselscellen, MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), der bruger smeltede karbonater opsugt i en porøs plade som elektrolyt. Hovedproblemet med denne type celler er den stærkt korrosive karbonat-smelte, og udviklingen af typen er næsten gået i stå. Som alternativ forsøges udviklet en fastoxidbrændselscelle, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), hvor elektrolytten består af oxidion-ledende zirkoniumoxid. Anoden består af nikkel blandet med elektrolyt for at sikre god elektrolytkontakt og tilpasse de termiske udvidelser. Katoden er et blandet lanthan-manganoxid ($\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$). Oprindeligt var det nødvendigt at drive cellen ved 900-1000°C for at de indre tab ikke skulle blive for store. Materiale- og teknologiudvikling har dog medført, at driftstemperaturen har kunnet sænkes til under 850°C. Dette betyder, at dyre keramiske konstruktionskomponenter kan undgås, og små enheder til kombineret el- og varmeproduktion i bygninger forventes på markedet i løbet af 3-5 år (figur 2). I denne type brændselscelle vil det også være muligt at omsætte methan i naturgas direkte ved brug af en passende katalysator:



Fremtidsperspektiver

Brændselscelleprincippet kan bruges i mange andre sammenhænge end til direkte energiproduktion. Vendes strømretningen, omdannes cellen som nævnt til en elektrolysator, der f.eks. kan spalte vand til hydrogen og oxygen (energilagring). Med andre brændsler kan cellen fungere som en egentlig kemisk reaktor. SOFC-typen kan f. eks. modificeres til en membranreaktor, hvor oxygen ekstraheres fra luften på katodesiden, og methan fra naturgas oxideres til syntesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) på anodesiden. Syntesegas er udgangsmaterialet ved syntesen af methanol, ethanol og mange andre organiske stoffer (se Kemi for tiden: *Katalyse og katalytiske processer*, boks 2).

Brændselsceller kan vise sig som et vigtigt middel til at nå Kyoto-aftalens mål for reduceret CO_2 udledning, da de som nævnt har høj effektivitet og kan operere med mange typer brændsler inkl. biobrændsler.

Det vil være fristende at benytte hydrogen som energibærer (hydrogensamfundet). Før dette kan blive en realitet, skal der dog opbygges en effektiv infrastruktur, ligesom problemerne

Boks 3. Danske brændselscelleaktiviteter

Den nyere brændselscelleforskning i Danmark blev initialiseret i 1966 af daværende professor ved Fysisk Kemisk Institut på DTU, Jørgen Koefoed, som inviterede den internationalt anerkendte hollandske brændselscelleforsker G.H.J. Broers på et toårigt gæsteophold. Dr. Broers stod for opbygningen af et brændselscellelaboratorium, ligesom en »saltsmeltegruppe« blev etableret til at beskæftige sig med den nødvendige baggrundsforskning.

I midten af 1980'erne lykkedes det føromtalt Johs. Jensen fra Energilaboratoriet at få etableret et program til udvikling af Direkte Methanol Brændselsceller (DMFC) til transportformål med støtte fra både det danske energiministerium og fra EU. I starten af 1990'erne blev det i programmet demonstreret, at et koncept baseret på polymerelektrolytten, Nafion, og platinbaserede elektroder var lovende. Ny forskning, der skulle lede frem til en kommercialisering, blev iværksat, og i dag har næsten alle de store bilfabrikker et methanolbrændselscelleprogram.

I Danmark beskæftiger firmaet IRD Fuel Cells i Svendborg sig med udvikling og kommercialisering af både DMFC og PEMFC. DMFC's primære anvendelse vil i første omgang være i forbindelse med nødstrømsforsyninger og computer back-ups (UPS), mens PEMFC tænkes anvendt i forbindelse med elbiler. Firmaet producerer pt. 2,5 kW PEMFC med salg for øje.

Som omtalt andetsteds er PEMFC-cellens følsomhed for CO et stort problem, som kan mindskes ved at arbejde ved højere temperaturer. En gruppe under ledelse af professor Niels Bjerrum på DTU arbejder derfor med udvikling af en polybenzimidazol-fosforsyrebaseeret brændselscelle, der kan arbejde ved temperaturer omkring 200°C.

I 1990 besluttede Energiministeriet og elværkerne en storstilet satsning på en dansk udviklet højtemperatur-brændselscelle til brug i energisektoren (DK-SOFC-programmet). Projektet blev ledet af Forskningscenter Risø og havde som øvrige deltagere Haldor Topsøe A/S, IRD Fuel Cells, DTU og Syddansk Universitet. Programmet er løbende blevet forlænget, og der er pt. ved at blive opbygget en pilotproduktion af anodebårne tyndtlagsceller, der skal kunne operere ved temperaturer under 850°C, og som f.eks. kan indgå i et mikrokraftvarmeanlæg som beskrevet i figur 2.

med hydrogenlagring i stor målestok skal løses. Indtil da er mellemløsninger som de ovenfor beskrevne de mest sandsynlige.

Relevante websteder:

www.SOFC.dk
www.danionics.dk
www.ird.dk

Denne artikel er i lighed med tidligere artikler i serien tilgængelig på Kemilærerforeningens hjemmeside: <http://www.ke.gymfag.dk>

I de sidste 5 år har Kemilærerforeningen (via Kemi Forlaget) i samarbejde med Kemisk Forening og Kemiingeniørgruppen udgivet en række temanumre om Kemi for tiden. Disse artikler omhandler aktuelle kemiske emner inden for forskningsverdenen. De første numre kom til verden som pilotprojekter med stor velvilje og økonomisk støtte fra de involverede virksomheder, Kemisk Forening og Kemilærerforeningen. De seneste numre er udgivet som følge af en særbevilling fra Forskningsministeriet, denne bevilling er givet for at formidle naturvidenskabelig forskning og viden til gymnasie-, hf- og htx-elever med kemi på højt niveau eller mellemniveau.