

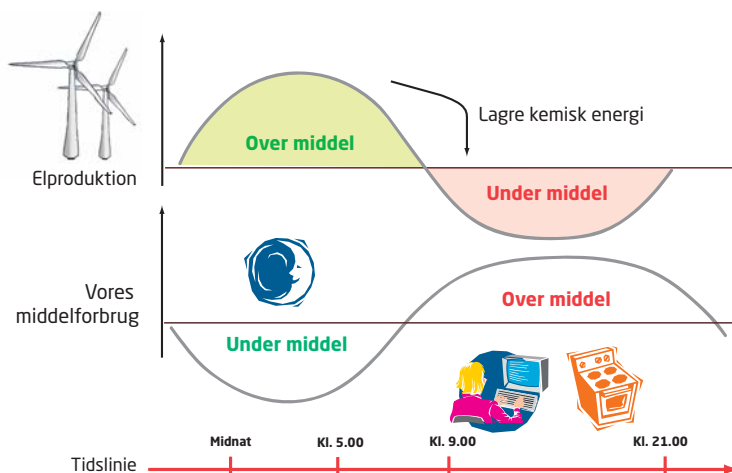
Fremtidens energiforsyning



Anne Hauch, Anke Hagen, Mogens Mogensen, Risø DTU
Billie Abrams, Jacob Bonde, Peter Vesborg,
Center for Individual Nanoparticle Functionality, Institut for Fysik
Heine Anton Hansen, Jan Rossmeisl,
Center for Atomic-scale Materials Design, Institut for Fysik

Brændselsceller, der laver strøm fra hydrogen og elektrolyseceller, der laver hydrogen fra strøm kan blive en vigtig del af fremtidens energiforsyning. Visionen for det miljøvenlige energisamfund er, at vedvarende energikilder som sol og vind leverer energien til produktion af hydrogen og andre brændstoffer i elektrolyseceller. I brændselsceller omdannes brændstofferne til elektricitet. På den måde kan vi nedsætte forbruget af fossile brændstoffer i kraftvarmeverker og biler og mindske forurening og CO₂-udslip. Men hvis det bæredygtige energisamfund skal blive til virkelighed, må vi først udvikle den nødvendige teknologi. Her spiller nanoteknologien en stor rolle. Ved at ændre materialernes struktur på nanoskalaen udvikler forskerne billigere og mere effektive brændsels- og elektrolyseceller.

I de senere år er der kommet stor fokus på alternative energikilder. Stigende oliepriser og bekymring for globale klimaændringer har igen sat vedvarende energi på den internationale dagsorden. I dag er størstedelen af verdens energiforbrug baseret på fossile brændstoffer som olie, kul og gas, og selvom der er markant interesse for mere miljøvenlige energiformer, er det dog ikke nemt at erstatte de fossile brændstoffer med alternativer. Det moderne samfund er helt afhængigt af en stabil energiforsyning, og stabilitet er ikke nemt at sikre med eksempelvis solceller og vindmøller, som kun laver strøm, når solen skinner eller vinden blæser (*figur 1*). Et gennemgribende skift til miljøvenlig vedvarende energiproduktion kræver derfor, at man finder en metode til at lagre den energi, som eksempelvis en solcelle producerer om dagen, så man kan anvende samme energi til lys om natten.



Figur 1. Elproduktionen fra vedvarende energikilder og vores strømforbrug følges ikke altid ad.

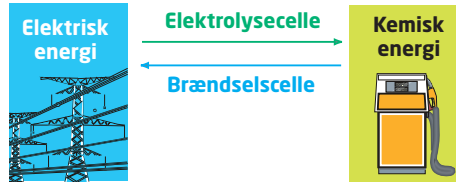
En af de mest lovende opbevaringsmetoder benytter hydrogen (H_2), som om dagen fremstilles gennem *elektrolyse* ved hjælp af elektricitet fra solceller eller vindmøller (figur 2). Om natten, eller når det blæser mindre, omdanner en *brændselscelle* H_2 til strøm.



Figur 2. I fremtiden kan en større del af vores energi komme fra vedvarende energikilder, hvis vi finder en effektiv måde at opbevare den overskydende energi på, indtil der er brug for den.

En brændselscelle omdanner kemisk energi i eksempelvis naturgas eller H_2 direkte til elektrisk energi. Den samme celle kan også køres i modsat retning som *elektrolysecelle*, hvor den eksempelvis omdanner elektrisk energi fra vindmøller direkte til kemisk energi i form af eksempelvis H_2 (figur 3). Derfor kan sådanne kombinerede brændsels- og elektrolyseceller anvendes til en effektiv opbevaring af elektrisk energi i form af kemisk energi, og senere, når vores forbrug er størst, kan den kemiske energi omsættes til elektricitet. Fremover bruger vi betegnelsen *energiceller* eller blot *celler* om de kombinerede brændsels- og elektrolyseceller.

Figur 3. Omdannelse mellem elektrisk og kemisk energi. En celle kan anvendes som brændselscelle, der omdanner kemisk energi til elektrisk energi eller som elektrolysecelle, der omdanner elektrisk energi til kemisk energi.



Figur 4 viser en oversigt over de typer af energiceller, der forskes mest i både internationalt og her i Danmark. Højtemperaturceller kan bruge flere forskellige brændstoffer end lavtemperaturcellerne, der udelukkende bruger rent H_2 . Til gengæld har lavtemperaturcellerne en kortere opstartstid, hvilket er en fordel i nødstrømsanlæg og i biler, hvor strømmen skal tænde med det samme. Der findes flere typer af både høj- og lavtemperaturceller, men i Danmark forskes der mest i de såkaldte SOFC/SOEC højtemperaturceller og PEMFC/PEMEC lavtemperaturceller. Det er også disse celletyper, som bliver beskrevet i dette kapitel. For overskuelighedens skyld vil vi i resten af kapitlet omtale SOFC/SOEC som højtemperaturceller og PEMFC/PEMEC som lavtemperaturceller.

	Højtemperaturceller		Lavtemperaturceller	
Dansk navn	Brændselscelle	Elektrolysecelle	Brændselsceller	Elektrolysecelle
Engelsk navn	Solid Oxide Fuel Cell	Solid Oxide Electrolysis Cell	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Polymer Exchange Membrane Electrolysis Cell
Forkortelse	SOFC	SOEC	PEMFC	PEMEC
Driftstemperatur	600-900 °C		70-100 °C	
Anvendelse	<ul style="list-style-type: none"> • Strøm- og varmforsyning i parcelhuse, hospitaler, supermarkeder, lastbiler • Kraftværker, fragtskibe • Opbevaring af strøm fra vindmøller 		<ul style="list-style-type: none"> • Biler • Nødstrømsanlæg i hospitaler 	
Brændstof (brændselscelle) eller produkt (elektrolysecelle)	Naturgas Hydrogen Biogas		Hydrogen	

Figur 4. Oversigt over de typer af energiceller, der forskes i i Danmark. Højtemperaturceller har en forholdsvis lang opstartstid, men kan til gengæld bruge flere forskellige typer brændstoffer. Lavtemperaturceller starter hurtigt og er derfor gode til nødstrømsanlæg og biler. Til gengæld bliver cellerne let forurenet og kan derfor kun bruge meget rent H_2 .

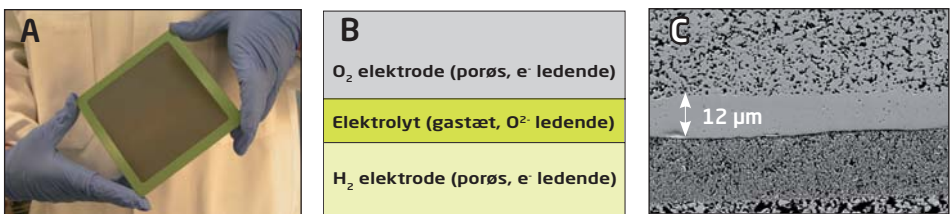
I dette kapitel kan du blandt andet læse om, hvordan brændsels- og elektrolyseceller fungerer og hvilke materialer, de består af. Desuden kommer vi ind på, hvorfor det er nødvendigt at finde nye materialer til cellerne, og hvilken rolle nanoteknologien spiller her. Kapitlet slutter med energicellernes vej til kommerialisering, det vil sige, hvad skal der til, og hvad mangler der, før brændsels- og elektrolyseceller bliver masseproduceret og en del af vores huse, biler og øvrige energiproduktion.

Brændselsceller og elektrolyseceller

En brændselscelle fungerer som en slags elektrisk batteri, der omsætter kemisk energi til elektrisk energi. For eksempel omsættes H_2 og oxygen (O_2) til elektricitet, vand og varme. I modsætning til batterier, der med mellemrum behøver opladning, kan brændselsceller imidlertid levere strøm uden pause, når blot de hele tiden forsynes med gas (H_2 , O_2). Da der foregår en direkte omsætning mellem kemisk og elektrisk energi i cellerne uden varmeenergi som mellemed, kan energicellerne opnå større effektivitet end de dampkraftværker, vi har i dag. Nytttevirkningen, det vil sige udbyttet for brændselscellesystemer, er således 50-60 % mod 35-45 % for dampkraftværker. Tilsvarende kan en elektrolysecelle køre konstant og producere brændstof, eksempelvis H_2 , så længe der tilføres elektrisk energi og vand. I næste afsnit ser vi nærmere på de kemiske processer i højtemperaturcellerne, men først lidt generelt om cellernes opbygning.

Energicellens opbygning

Figur 5 viser de tre vigtigste elementer, som en energicelle består af: En *elektrolyt* og to porøse *elektroder*, der betegnes hydrogenelektroden og oxygenelektroden. Elektrolytten, som ligger mellem elektroderne, er en væske eller et fast materiale, der kan transportere ioner. Som det kan ses i figur 5C, er tykkelsen af elektroderne og elektrolytten kun cirka 10-30 mikrometer (10^{-6} m). Til sammenligning er den stift, som du har i din stiftblyant, typisk 500 μ m i diameter!



Figur 5. Energicellens opbygning. I A) ses en energicelle med oxygenelektroden opad. Energicellerne kan produceres op til 18x18 cm store. B) viser en skitse af et tværsnit af en energicelle, mens C) viser et tværsnit af en celle taget med et Skanning Elektronmikroskop (SEM).

Elektroderne kaldes også ofte for anode og katode (boks 1). Der ledes gasser til hver elektrode og ioner transporteres igennem elektrolytten. Spændingen over en enkelt celle er kun cirka 1 volt, mens strømstyrken gennem en celle kan være relativ høj, helt op til 2 ampere per cm^2 celle. En 18x18 cm celle, cirka 300 cm^2 aktiv areal, giver en effekt på omkring 420 watt. Det svarer til, at 3 celler kan forsyne en stor elektrisk kogeplade med strøm. For at opnå en højere spænding, for eksempel 220 volt, forbindes energicellerne i serie i lighed med batterierne i en lommelygte. De flade energiceller bygges ovenpå hinanden med en metalplade mellem hver af energicellerne. Metalpladerne leder strømmen, men holder samtidig gasserne til elektroderne på to forskellige celler adskilt. En sådan serie af celler kaldes en *cellestak* og kan opbygges, så man får den ønskede spænding. En cellestak kan for eksempel bestå af 50-100 celler (figur 6).

Boks 1. Anoder og katoder

Anode:

Anoden er den elektrode, hvor oxidationsreaktionen forløber. Når en celle kører som brændselscelle, er hydrogenelektroden anoden. I elektrolysecellen er det derimod oxygenelektroden, som er anoden.

Katode:

Katoden er den elektrode, hvor reduktionsreaktionen forløber. Når en celle kører som en brændselscelle, er oxygenelektroden katoden. I elektrolysecellen er det derimod hydrogenelektroden, som er katoden.

(Se reaktionsligningerne i næste afsnit)



Figur 6. Cellestak med højtemperaturceller.

Mens lavtemperatur-brændselsceller kun kan producere elektrisk energi fra H_2 og O_2 , kan højtemperatur-brændselsceller også bruge naturgas, andre kulstofholdige gasser og ammoniak (NH_3). Tilsvarende kan lavtemperatur-elektrolyseceller kun producere H_2 (og O_2) ved at tilføre vanddamp og elektrisk energi til elektrolysecellen, mens højtemperatur-elektrolyseceller også kan anvendes til elektrolyse af kulstofholdige gasser. Hvis man anvender en blanding af kuldioxid (CO_2) og vanddamp i en elektrolysecelle, kan man producere en blanding af H_2 og kulmonooxid (CO), og ud fra denne blanding kan man producere forskellige brændstoffer som eksempelvis methan (CH_4), der er hovedbestanddelen i naturgas.

Hvornår er en celle god?

Uanset om en brændselscelle anvendes i et parcelhus, en lastbil eller på et skib, gælder der, at cellen kun er god, hvis den har en høj ydeevne. For at få mest muligt elektricitet ud af en brændselscelle og mest muligt H_2 ud af elektrolysecellen skal den indre modstand i cellen være så lille som muligt – også efter titusindvis af timers brug. Energicellerne skal holde i mindst 5 og helst 10 år, for at de kan anvendes kommercielt. Samtidig skal energicellerne være billige at fremstille. Man kan altså konstatere, at tre ting er afgørende for, om energicellerne bliver en del af en fremtidig energiforsyning baseret på hydrogen og vedvarende energi: 1) lav pris samt 2) høj og 3) stabil ydeevne. For at opnå en høj ydeevne af en celle, er det af stor betydning, at materialerne er gode elektron- og ionledere, samt at de er

kemisk stabile, når de forskellige brændsler ledes til elektroderne. På den måde undgår man uønskede reaktioner mellem materialerne. Endelig skal materialerne være katalytisk aktive for de kemiske processer, som skal forløbe i elektroderne. Det vil sige, at de skal få reaktionerne til at forløbe hurtigere og/eller med mindre energiforbrug. I sidste halvdel af dette kapitel beskriver vi, hvordan forskerne forsøger at udvikle bedre katalysatormaterialer til lavtemperaturceller ved at optimere materialerne på nanoskala. En større forståelse af de kemiske reaktionsmekanismer i elektroderne og evnen til at kontrollere og optimere både struktur og kemiske egenskaber for cellematerialerne helt ned på nanoskala er alt-afgørende for den videre udvikling af billige, højtydende og langtidstable energiceller. I de følgende to afsnit skal vi se nærmere på de kemiske processer i højtemperaturcellerne SOFC og SOEC.

Kemiske processer i en højtemperaturcelle

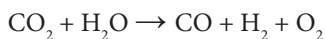
Som beskrevet i indledningen af kapitlet er det hovedsagelig lavtemperaturcellerne af typen PEMFC/PEMEC og højtemperaturcellerne af typen SOFC/SOEC, der udvikles i Danmark. I det følgende vil vi nøjes med at gennemgå reaktionerne i højtemperaturcellen, som er opbygget af keramiske materialer. En gennemgang af PEM lavtemperaturcellen kan findes i bogen 'Kemiske Horisonter'.

Selvom en højtemperaturcelle kan virke med kulholdige gasser, gennemgår vi i første omgang kun tilfældet, hvor H_2 , O_2 og vanddamp anvendes. Det totale reaktionsskema kan skrives som:

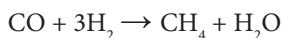


hvor pilen mod højre er reaktionsvejen i brændselscellen, og pilen mod venstre er reaktionsvejen i elektrolysecellen. *Figur 7* viser en skitse af de kemiske processer i en højtemperaturcelle, når den anvendes som henholdsvis brændselscelle og elektrolysecelle.

Hvis man anvender elektrolysecellen til elektrolyse af vanddamp og CO_2 , dannes H_2 og CO som beskrevet ved følgende reaktionsskema:

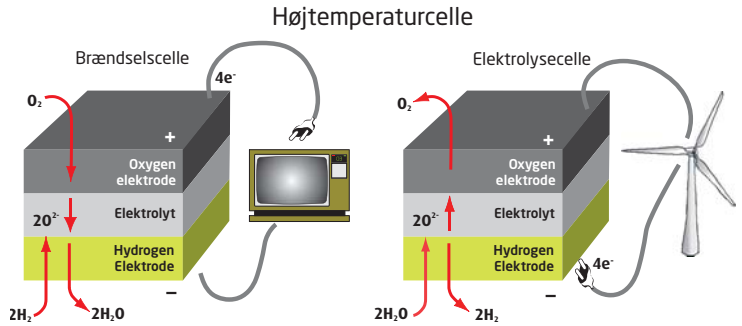


Ved hjælp af velkendte katalysatorer kan blandingen af H_2 og CO bruges til at danne brændstoffet CH_4 :



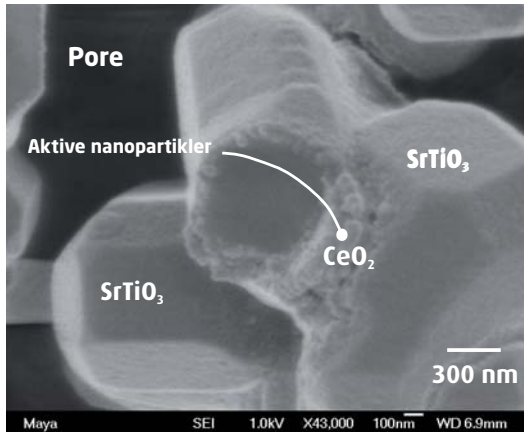
På tilsvarende vis kan man opskrive reaktionsskemaer for processerne, når man lader reaktionen køre den modsatte vej og anvender højtemperaturcellen som en brændselscelle, hvor CH_4 er brændstoffet og produktet er elektrisk energi.

Figur 7. Kemiske processer i højtemperaturcellen. På figuren er vist, hvilke reaktioner, der sker ved hver af elektroderne i henholdsvis brændselscellen og elektrolysecellen. Desuden ses oxidionernes transport gennem den gæsttete elektrolyt.



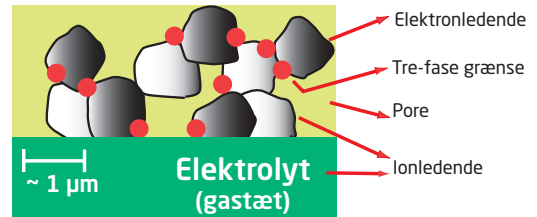
Elektroder på nanoskala

Selvom energicellernes ydeevne og indre modstand måles på en hel celle, det vil sige på makroskala (figur 5A), er det cellematerialernes fysiske og kemiske egenskaber på mikroskala (figur 5C) og i særdeleshed nanoskala (figur 8), som er afgørende.



Figur 8. SEM-billede af aktive nanopartikler af ceriumoxid (CeO_2) på partikler af strontium titanat (SrTiO_3) i en porøs hydrogenelektrode.

Figur 9. Skitse af tre-fase-grænser (røde punkter).



På nanoskala er de såkaldte tre-fase-grænser i elektroderne uhyre centrale. Tre-fase-grænser er områder i elektrodematerialet tæt ved elektrolytten (højest få mikrometer fra elektrolytten), hvor en elektronledende og katalytisk aktiv partikel i elektroden (fase 1) grænser op til både en ionledende partikel (fase 2), for eksempel elektrolytten, samt en pore (fase 3) (figur 9). En pore er et hul i elektrodestrukturen, hvor gasserne H_2 , O_2 og H_2O kan komme til og fra tre-fase-grænsen.

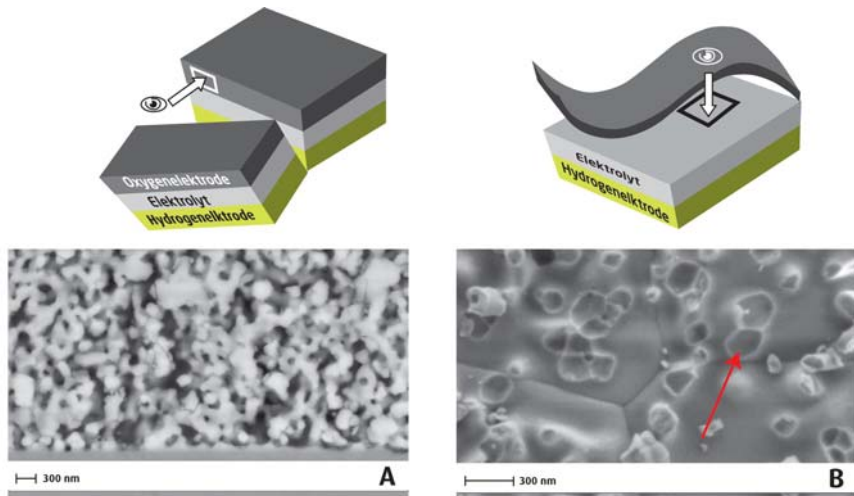
Det er ved disse tre-fase-grænser, at de elektrokemiske reaktioner i en celle forløber. Derfor forsøger forskerne at optimere energicellens nanostruktur, så der er flest mulig af dem. Det gør de blandt andet ved at studere de elektrokemiske reaktioner for at finde frem til de elektrodematerialer med den mest velegnede struktur og den højeste katalytiske aktivitet. I det følgende skal vi se lidt på højtemperaturcellernes materialer.

Elektrolytten

Elektrolytten i en højtemperaturcelle består af et keramisk materiale, der leder oxid-ioner (O^{2-}). Det mest anvendte elektrolytmateriale er zirconiumoxid (ZrO_2) tilsat yttriumoxid (Y_2O_3), oftest betegnes dette materiale YSZ. Både de trivalente yttriumioner (Y^{3+}) og de tetravalente zirconiumioner (Zr^{4+}) er indbygget i en krystalstruktur, hvor der er plads til to O^{2-} per metalatom, men da yttriumionerne i gennemsnit kun følges af halvanden oxid-ion, bliver der tomme oxidpladser i krystallen. På den måde kan oxid-ionerne let hoppe over på en tom plads og bevæge sig fra den ene elektrode over til den anden.

Oxygenelektroden

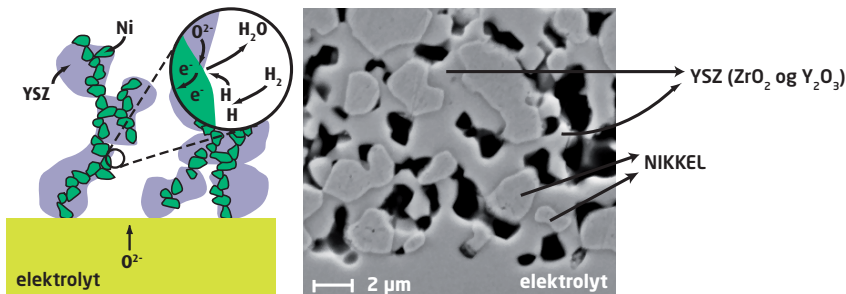
Oxygenelektroden kan bestå af en blanding af partikler af YSZ og nanopartikler af et materiale, som både er en god elektronleder og en god katalysator. Partiklernes nanostørrelse giver en meget stor overflade og en meget lang tre-fase-grænse, hvor reaktionerne foregår. Det mest anvendte materiale er lanthan-strontium-manganoxid (LSM), der er meget stabilt og har en god ledningsevne for elektroner ved temperaturer over $600^\circ C$ (Figur 10).



Figur 10. A) Elektronmikroskop-billede af et tværsnit af en LSM/YSZ-oxygenelektrode ved grænsen til elektrolytten. B) Elektrolytoverflade, efter at oxygenelektroden er ætset bort. Man kan se de steder, hvor elektrodepartiklerne har været fæstnet til elektrolytten (\rightarrow). Øverst ses de to områder på en skematisk model af højtemperaturcellen

Hydrogenelektroden

Hydrogenelektroden består som regel af en blanding af YSZ- og nikkelpartikler (figur 11). Disse er i overkant af nanostørrelse, idet de som regel er $0,5-1 \mu m$. Nikkel er et godt materiale, fordi det er billigt og samtidig både elektronledende og katalytisk aktiv for den reaktion, der skal foregå i hydrogenelektroden. Desværre er der også en del problemer med denne type hydrogenelektroder, fordi de ikke altid er stabile nok, og forskerne har derfor i mange år arbejdet på at finde bedre materialer til hydrogenelektroden.



Figur 11. Hydrogenelektroden. Til venstre en skitse af en nikkel-YSZ hydrogenelektrode. Til højre et SEM-billede af elektroden.

Det er lykkedes dem at lave en blanding af de to keramiske materialer strontiumtitanat (SrTiO_3) og ceriumdioxid (CeO_2), der virker bedre end nikkel-YSZ, vel at mærke når CeO_2 -partiklerne er i nanostørrelse (figur 8).

Fra nano tilbage til mikro og makro

Efter at have fundet frem til de bedst mulige cellematerialer på nanoskala, som beskrevet ovenfor, er det selvfølgelig nødvendigt at samle dem i en komplet celle, og det stiller endnu flere krav til materialerne. For eksempel skal cellerne være mekanisk stabile og fleksible, selvom de er mindre end 0,5 mm tykke. Det er desuden vigtigt, at de materialer, som cellerne består af, udvider sig lige meget ved den samme temperatur. Ellers skiller elektroderne sig fra elektrolytten, og cellen får en meget høj indre modstand, det vil sige en meget lav ydeevne. Tilmed skal elektrodematerialerne være kemisk stabile, når eksempelvis H_2 , vanddamp, CH_4 eller O_2 ledes til og fra elektroderne. Endelig skal den fine mikrostruktur af elektroderne holde sig intakt også efter tusindvis af timers brug, så de mange tre-fase-grænser, hvor de kemiske reaktioner sker, bevares.

Fremtiden for højtemperaturceller

I dag er forskningen inden for højtemperaturcellerne nået så langt, at virksomheder er begyndt at producere celler og bygge cellestakke og -systemer til demonstrationsmodeller og forsøgsformål. I Danmark producerer firmaet Topsøe Fuel Cell SOFC brændselsceller, og det første brændselscellesystem er blevet testet i Finland, hvor systemet leverede strøm til det finske elnet. Før højtemperatur-brændselscellerne bliver kommercielt tilgængelige, er det nødvendigt at lave celler, der leverer en større effekt, er billigere samt mere holdbare. Det er væsentligt hårdere for højtemperaturcellerne, hvis de anvendes som elektrolyseceller. Dette skyldes blandt andet, at vanddampen, som ledes til hydrogenelektroden, reagerer med metalioner og danner urenheder, som typisk samler sig ved tre-fase-grænserne i elektroden og blokerer for de kemiske reaktioner i elektroden. På nuværende tidspunkt overlever cellerne kun få måneders kørsel som elektrolyseceller, mens de tilsvarende cel-

ler kørt som brændselsceller har kørt i helt op til 2 år på Risø DTU. For at elektrolyse-cellerne kan blive en del af vores fremtidige energisystem med øget brug af vedvarende energikilder, er det nødvendigt at udvikle især bedre elektrodematerialer, så cellerne kan holde til mange års drift.

Introduktion til lavtemperaturcellen

Som tidligere omtalt bliver der primært forsket i lavtemperaturceller af typen Polymer Elektrolyt Membran (PEM) celler i Danmark. Som navnet antyder, fungerer lavtemperaturcellen ved temperaturer omkring 70-100°C. Det betyder, at cellen i modsætning til højtemperaturcellerne starter meget hurtigt. Denne egenskab kan man udnytte i nødstrømsanlæg på eksempelvis hospitaler, hvor det er meget vigtigt at levere strøm i samme øjeblik, som den faste strømforsyning forsvinder. I dag bruger man en kombination af blybatterier (hurtig opstart, lav kapacitet) og dieselgeneratorer (langsom opstart, høj kapacitet) i nødstrømsanlæg, men lavtemperatur-brændselscellen kan erstatte både dieselgeneratoren og blybatterierne. Lavtemperaturcellen bruger typisk rent H_2 som brændstof, og da den desuden kan bygges meget kompakt og derfor ikke fylder ret meget, bruges den i hydrogenbiler (figur 12).



Figur 12. Lavtemperatur-brændselsceller fylder ikke ret meget og bruges allerede i dag i biler, busser og sågar cykler.

Opbygning af en lavtemperaturcelle

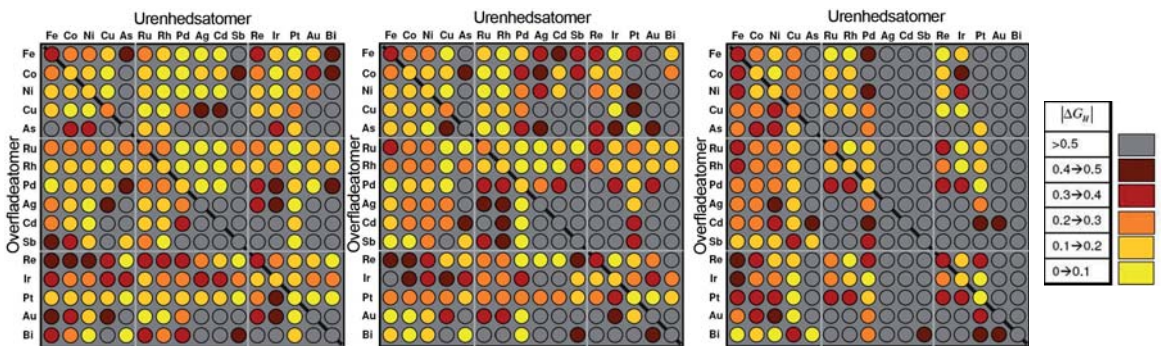
Membranen i en PEM lavtemperaturcelle er i modsætning til SOFC/SOEC højtemperaturcellen protonledende og transporterer protoner optimalt ved en temperatur på 70-100°C. Elektroderne består af nanopartikler af platin (Pt) på en overflade af ledende grafit. Ligesom ved højtemperaturcellen er det vigtigt, at elektroderne i lavtemperaturcellen på nanoskalaniveau har en tre-fase-grænse, hvor nanopartiklerne har kontakt til gas (H_2 , O_2), membranen (protontransport) og den elektrisk ledende grafit (elektrolyt). Nanopartiklerne har en diameter på 2-7 nm. Ved at bruge nanopartikler af denne størrelse udnyttes mængden af Pt bedre, end hvis man anvender større partikler, da det er overfladen af platinpartiklerne, som er aktiv. Selvom man ved at bruge nanopartikler har sænket mængden af Pt, der bruges i en brændselscelle, er platin alligevel et problem. Pt findes i så begrænsede mængder, at man i øjeblikket bruger cirka halvdelen af verdens platinproduktion til katalysatorer i benzinbiler (læs mere om bilkatalysatorer i kapitel 3). Hvis man for eksempel vil bruge brændselsceller i biler, kræver det, at man ikke bruger mere Pt per bil i en brændselscelle, end man i øjeblikket anvender i en bilkatalysator. Dette mål er endnu ikke nået, og der er i øjeblikket meget fokus på at finde materialer, som kan erstatte Pt i lavtemperaturcellerne. En erstatning kræver et materiale, der er lige så aktivt og stabilt,

men billigere end Pt. En måde at finde et alternativt materiale på er, at man ganske simpelt tager de grundstoffer, man har i laboratoriet, blander dem på mange forskellige måder og derefter undersøger, om materialerne er aktive og stabile. Denne metode kræver dog både held og lang tid.

Der findes heldigvis alternative metoder til at udvikle bedre brændselsceller. I de følgende afsnit beskriver vi to af disse metoder. Ved den ene metode bruges computere til at beregne, hvilke materialer der er katalytisk aktive, mens den anden metode gør brug af indsigt i naturens metoder til for eksempel hydrogenproduktion med henblik på at kopiere disse. Begge metoder kræver dog, at man først ved, hvorfor Pt er en god katalysator til brændselsceller og elektrolyseceller. I de følgende afsnit gennemgår vi eksempler på, hvordan man har designet katalysatorer, som kan erstatte Pt på hydrogensiden i en PEM-elektrolysecelle.

Screening for nye materialer

Beregninger af, hvilke materialer der er gode katalysatorer, sker ved hjælp af kvantemekaniske computermodeller, der simulerer materialernes egenskaber på atomart niveau. Metoden kaldes for screening og illustreres lettest ved et eksempel. Vi vil gerne finde ud af, hvilke *overfladelegeringer*, det vil sige materialeblandinger, der er gode katalysatorer for hydrogendannelsen i elektrolysecellen. For at indskrænke undersøgelsen betragter vi de overfladelegeringer, der kan dannes ved at erstatte henholdsvis 1/3, 2/3 og 3/3 af alle atomerne i overfladen på et rent metal med urenhedsatomer, det vil sige atomer fra et eller flere andre grundstoffer (figur 13).

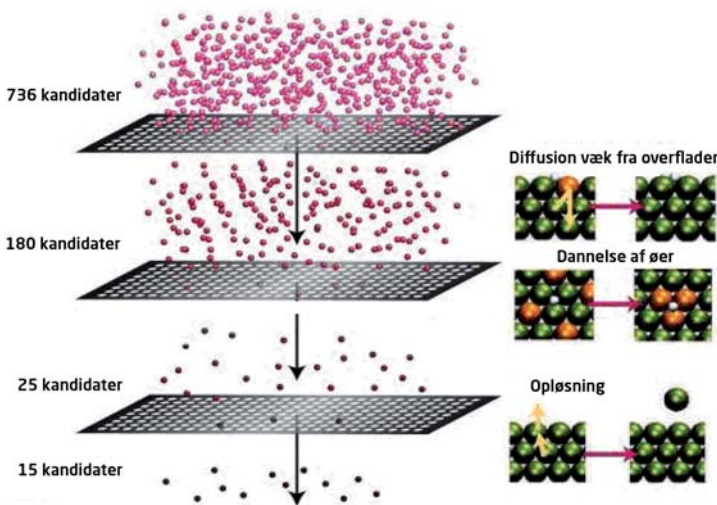


Figur 13. Beregning af adsorptionsenergien ΔG_H for hydrogen på de i alt 720 overfladelegeringer. Overfladeatomerne er erstattet med henholdsvis 1/3, 2/3 og 3/3 urenhedsatomer. ΔG_H skal helst være så tæt som muligt på nul. 180 af de betragtede overfladelegeringer har ΔG_H nær nul (gule prikker).

Hvis man betragter de overfladelegeringer, der dannes ved at kombinere to af følgende grundstoffer Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Re, Cd, As, Sb og Bi, får man som udgangspunkt 720 forskellige overfladelegeringer. Derudover betragter vi også overfladerne af de 16 rene metaller. De udvalgte grundstoffer udgør et bredt udvalg af metaller, hvoraf de fleste er stabile som hydrogenelektroder.

Det viser sig, at man opnår den bedste aktivitet for katalysatorer til hydrogen dannelse, når den fri *adsorptionsenergi* for hydrogen på overfladen er nul ($\Delta G_H = 0$). Adsorptionsenergien er den energi, der vindes eller tabes, når et hydrogenatom *adsorberes* (binder) på en overflade. Hvis hydrogenatomet binder stærkt til overfladen, vil adsorptionsenergien være meget negativ, og hvis hydrogenatomet ikke binder til overfladen, er adsorptionsenergien meget positiv. En ideel hydrogenkatalysator må hverken binde hydrogen stærkt eller svagt. På den måde undgår man at skulle tilføre energi for at binde eller frigøre hydrogen fra overfladen. Derfor skal adsorptionsenergien helst være så tæt som muligt på nul. Ved at beregne adsorptionsenergien af hydrogen på legeringerne er det muligt at vurdere aktiviteten af disse. 180 af de betragtede kandidater har ΔG_H nær nul (*figur 13*).

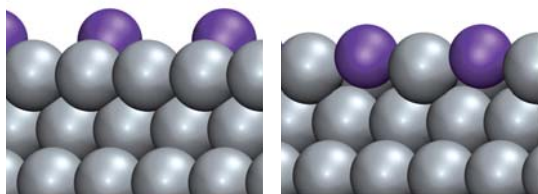
En god katalysator skal være stabil under de betingelser, den skal arbejde under. I lavtemperaturcellen er det for eksempel vigtigt, at katalysatoren ikke går i opløsning i det sure miljø, som elektrolytten skaber. For at bestemme om de aktive katalysatorer også er stabile, beregner man, om katalysatormaterialet vinder energi ved at lade urenhedsatomer i overfladen bevæge sig ind midt i metallet eller samle sig i sammenhængende øer på overfladen. Hvis der kan vindes energi ved en af disse processer, betyder det, at katalysatormaterialet foretrækker disse tilstande. Det vil sige, at omorganiseringen af atomerne sandsynligvis også vil ske i virkeligheden og dermed ødelægge overfladelegeringen. Af de 180 tilbageværende kandidater er 25 stabile, det vil sige, at urenhedsatomerne forbliver jævnt fordelt ud over hele katalysatormaterialets overflade. Endelig vurderes det ud fra *standard reduktionspotentialer*, det vil sige grunstoffernes tendens til at afgive elektroner, om de foreslåede legeringer bliver opløst i det kemiske miljø under hydrogen dannelsen. Dette reducerer antallet af aktive og stabile katalysatorer til 15 (*figur 14*).



Figur 14. Af de 736 betragtede overflader har 180 en høj katalytisk aktivitet og af disse, er 25 kandidater stabile. Fraregner vi yderligere de overflader der opløses i syre, når vi frem til 15 gode kandidater.

Screeningen kan ikke fuldstændigt erstatte arbejdet i laboratoriet, fordi der altid er effekter, der ikke er medtaget i computermodellerne. Metodens styrke er, at en systematisk undersøgelse har udelukket over 700 mulige katalysatorer. I laboratoriet kan vi derfor fokusere på at afprøve de 15 katalysatorer, der ifølge screeningen har god aktivitet og stabilitet.

I screeningen finder vi, at rent platin er en god katalysator for hydrogendannelse – præcis som vi forventede. En overfladelegering med 1/3 bismuth (Bi) i overfladen på Pt er ifølge screeningen også en god katalysator. Det er overraskende, fordi Bi forringer aktiviteten af Pt betydeligt, hvis bismuthatomer sidder på overfladen af Pt. I overfladelegeringen sidder Bi imidlertid nede i selve platinoverfladen, hvilket ifølge computerberegningerne faktisk forøger aktiviteten af Pt (figur 15). Laboratorieforsøg har efterfølgende bekræftet, at en overfladelegering af Bi i Pt har højere aktivitet for hydrogendannelse end rent Pt. Da hovedbestanddelen af Bi-Pt-katalysatoren er Pt, vil denne katalysator dog være lige så dyr som en ren Pt-katalysator.



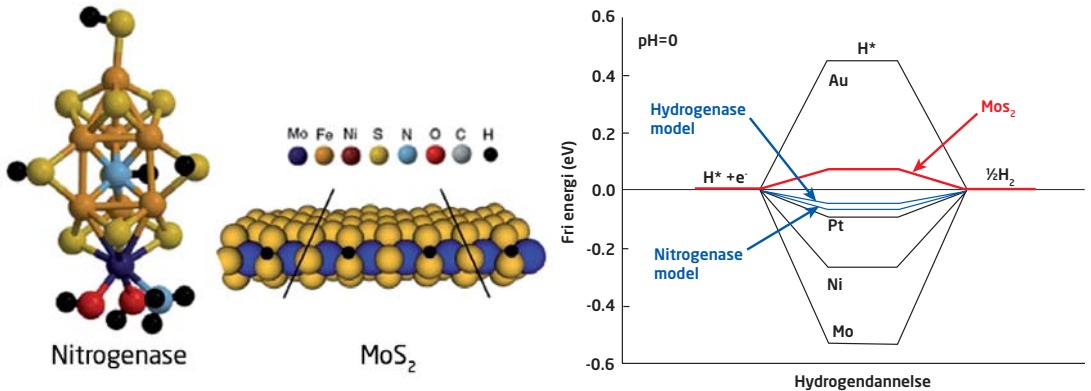
Figur 15. Venstre: Bi-atomer (blå) ødelægger aktiviteten af Pt (grå). Højre: Bi-atomer, der sidder som urenhedsatomer i en Bi-Pt-overfladelegering, forøger aktiviteten af Pt.

Mange af de andre gode kandidater indeholder desværre også dyre metaller og er endnu ikke blevet afprøvet i laboratoriet. I øjeblikket arbejder man på at videreudvikle screeningsmetoden, så den også kan anvendes på oxygenelektroden i lavtemperaturcellen. Gode computersimuleringer kræver ekstremt komplicerede beregningsmodeller, og den store udfordring ligger derfor i at udvikle en beregningsmodel, der kan lave pålidelige beskrivelser af aktiviteten og stabiliteten af katalysatormaterialet. Avancerede computere er imidlertid ikke det eneste værktøj, forskerne tager i brug. I naturen finder der hele tiden katalytiske processer sted, som inspirerer forskerne til at gå nye veje i jagten på den perfekte katalysator. I det følgende kan du læse om en naturlig katalytisk proces, som forskerne arbejder hårdt på at efterligne.

Enzymer som inspiration

Man har i mange år været klar over, at naturen laver H_2 ved hjælp af enzymerne nitrogenase og hydrogenase. Fordelen ved disse enzymer er, at de ikke indeholder sjældne metaller, og at de kan lave H_2 ved stuetemperatur. Til gengæld er et enzym ikke simpelt at fremstille, og den aktive del af enzymet er en meget lille del af et stort kompleks. Man kan derfor ikke nemt og billigt lave en elektrolysecelle med høj tæthed af den aktive del af enzymet. I stedet for har man undersøgt den del af enzymet, som laver H_2 -molekylerne, og man har via computerberegninger beregnet, at ΔG_H (adsorptionsenergien) i den aktive del af enzymet er lig nul ligesom ved Pt. Når man ser nærmere på de aktive enzymer, kan

man se, at hydrogen binder sig til et såkaldt underkoordineret svovlatom, det vil sige et svovlatom, der kun er bundet til et eller to metalatomer. Underkoordinerede svovlatomer findes også på kanterne af molybdendisulfid (MoS_2) nanopartikler, og da teoretiske beregninger viser, at hydrogen binder med ΔG_{H} nær nul, altså hverken for stærkt eller svagt (figur 16), burde kanterne på disse partikler være katalytisk aktive.



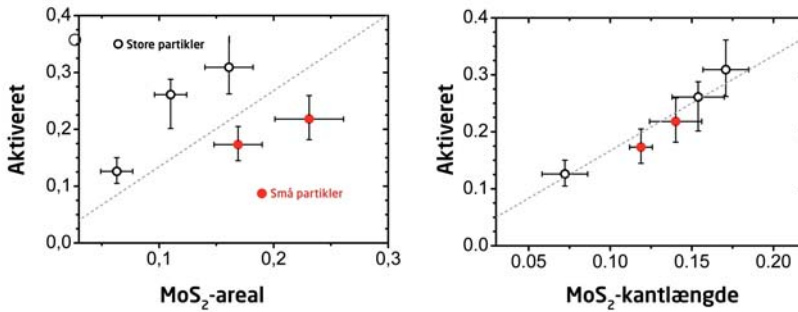
Figur 16. Beregninger af hydrogens bindingsenergier på disse samt på hydrogenase, guld, platin, nikkel og metallisk molybdæn. Diagrammet viser, at de aktive enzymer og Pt har bindingsenergier nær nul i modsætning til guld, nikkel og metallisk molybdæn.

For at bevise at kanterne også er aktive, måler man med en række forskellige og meget følsomme teknikker, hvor meget H_2 forskellige størrelser af MoS_2 -nanopartikler danner. Ved at lave prøver med forskellige mængder MoS_2 på overfladen kan man sammenligne arealet af de forskellige dele af de enkelte partikler med aktiviteten. Som det ses på figur 17, er aktiviteten en funktion af kantlængden på MoS_2 -nanopartiklerne – jo længere kanter, jo mere hydrogen bliver der dannet. Denne indsigt i hvor på den enkelte nanopartikel, hydrogen mest effektivt dannes, gør os i stand til at designe partiklerne, så man får det højeste antal aktive steder, og man kan endog forestille sig, at man kan ændre det aktive sted, så det bliver endnu mere aktivt. Du kan læse mere om nanopartiklers katalytiske kanter og hjørner i kapitel 3.

Hvad så med de andre reaktioner?

Ved at kombinere beregninger på computersimulerede modeller og avancerede eksperimenter i laboratoriet har vi nu nok viden til, at vi kan begynde at designe nye materialer til brændselsceller. Metoderne nævnt i dette afsnit kan også anvendes til at finde katalysatorer for andre vigtige reaktioner i en PEM elektrolyse- eller brændselscelle som for eksempel reduktion af O_2 til H_2O .

En af de største udfordringer er at finde gode oxygenelektroder, der fungerer ved lave temperaturer, idet der både ved oxygenreduktion og oxygendannelse er store tab. For



Figur 17. Aktiviteten af MoS₂ som funktion af forskellige mængder MoS₂ på overfladen (venstre) og af kantlængden på de enkelte partikler (højre). Grafen viser, at aktiviteten er proportional med kantlængden af partiklerne, hvilket bekræfter, at det er kanten på partiklerne, som er aktiv.

oxygenreduktion i en brændselscelle er Pt igen den oftest benyttede katalysator. Til oxygendannelse bruges oftest en blanding af iridium- og rutheniumdioxid (IrO₂ og RuO₂). Både Ir og Ru er dog ligesom Pt meget sjældne grundstoffer, så det er værd at lede efter billigere katalysatorer. Det er i den sammenhæng interessant, at der i fotosyntesen indgår komplekse molekyler med mangan i det reaktive center, som minder om IrO₂ og RuO₂ i strukturen.

Brændselsceller – på vej til kommercialisering

De mest spændende spørgsmål med en ny teknologi er, hvorvidt den kan leve op til forventningerne, og hvornår den er klar til brug? Hvornår kan vi for eksempel regne med, at vores strøm kommer fra en brændselscelle som beskrevet i dette kapitel? Her er det for det første vigtigt at være opmærksom på, at en enkelt brændselscelle kan yde en spænding på maksimalt 1 volt og en effekt i størrelsesordenen af 100 watt. For at opnå en større effekt skal et antal celler kobles sammen til en cellestak, indtil man får det ønskede udbytte. Det kan være lige fra et par kilowatt til et parcelhus eller supermarked til de flere megawatt strøm, som et kraftværk leverer i dag. Med brændselscellerne som hjertet opbygges et system, hvor forbrugeren kan koble eksempelvis en naturgashane på den ene side af systemet og udtage elektricitet og varme fra den anden side.

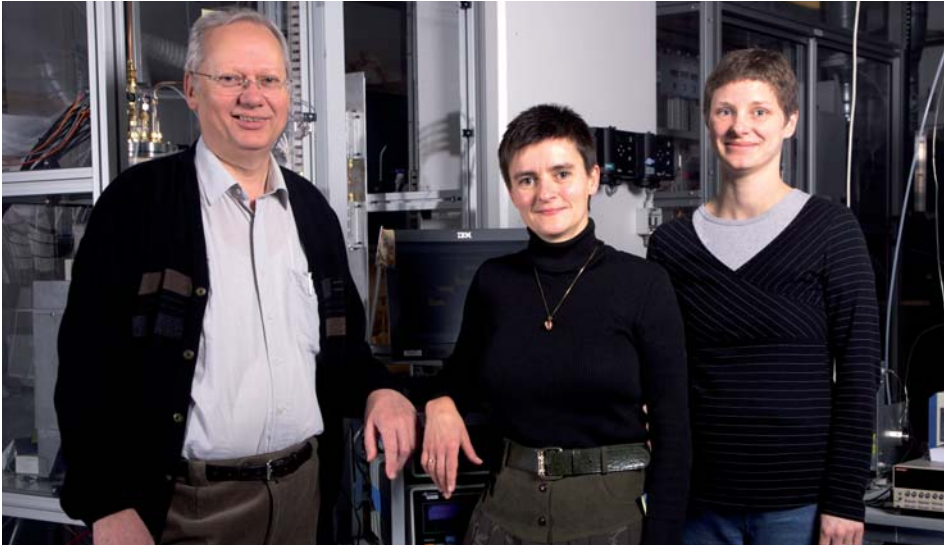
Brændselscelleteknologi konkurrerer med veletablerede teknologier til elproduktion som kraftvarmeverker og skal derfor være konkurrencedygtig på både pris, ydelse og holdbarhed. Formentlig bliver brændselsceller først introduceret i nichemarkeder, hvorfra de udbreder sig til mere almindelige anvendelser. På nuværende tidspunkt er man i fuld gang med at demonstrere brændselscelleanlæg i forskellige områder eksempelvis i såkaldte mikrokraftvarme-enheder, der leverer strøm og varme til parcelhuse og i APUs (Auxiliary Power Units), der dækker elektricitetsbehovet i lastbiler. Inden for en tidshorizont på 5 år skal teknologien stå sin prøve i de nævnte områder, og om cirka 10 år forventes brændselscellesystemer at blive et masseprodukt. I figur 18 kan du se en opsummering af fordele og ulemper ved høj- og lavtemperatur-brændselsceller.

Brændsels-celler	Højtemperatur (SOFC)	Lavtemperatur (PEM)
Styrker	<ul style="list-style-type: none"> - Brændselsfleksible - Højt udbytte - Producerer varme som 'spildprodukt' 	<ul style="list-style-type: none"> - Teknologien er længere fremme end SOFC - Kort opstartstid
Svagheder	<ul style="list-style-type: none"> - Længere fra kommerialisering - Materiale tekniske problemer - Forholdsvis lang opstartstid - Endnu for dyr i brug 	<ul style="list-style-type: none"> - Forurenes nemt (kræver meget rent H₂) - Endnu meget dyrere end traditionelle forbrændingsmotorer (dog billigere end SOFC) - Succes i transportsektoren kræver udbredte brintlagre - Indeholder kostbare grundstoffer (Pt, Ru)
Anvendelses-muligheder	<ul style="list-style-type: none"> - Store og små kraftvarmeværker - Potentiale i transportsektoren 	<ul style="list-style-type: none"> - Transport (flestep bilfabrikanter satser på PEM) - APU-anlæg i lastbiler - Mikro kraftvarmeværker

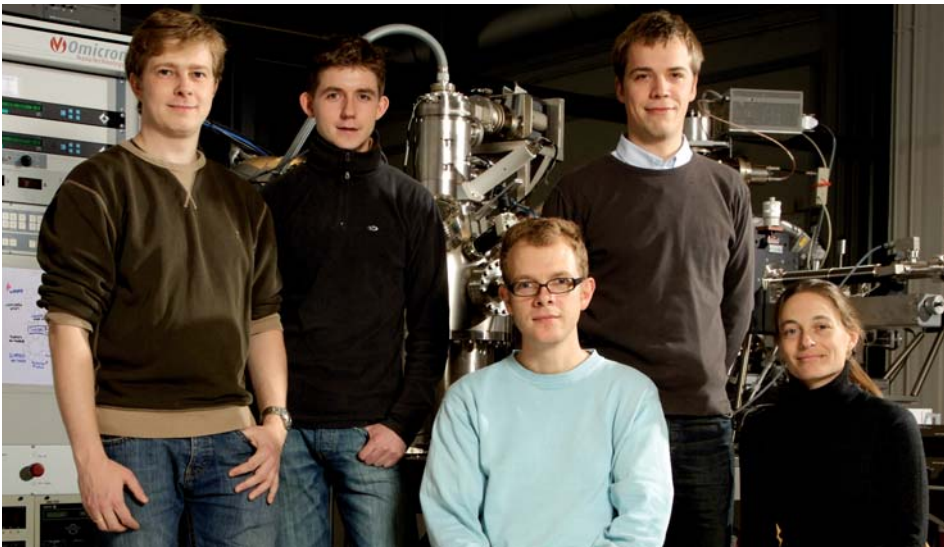
Figur 18. Sammenligning af fordele og ulemper ved høj- og lavtemperatur-brændselsceller.
Kilde: Ingeniørforeningen i Danmark.

Elektrolyseceller - på vej til kommerialisering

Selvom højtemperatur-celler anvendt som elektrolyseceller på nuværende tidspunkt har en tilfredsstillende ydeevne i starten, så er de som tidligere nævnt ikke langtidsstabile nok. Det betyder, at prisen for at producere hydrogen eller andre brændstoffer som metan eller methanol bliver for høj sammenlignet med andre produktionsmetoder. Det skal dog bemærkes, at potentialet for anvendelse af højtemperatur-elektrolyseceller til hydrogenproduktion er stort, idet disse celler kan omsætte 90-95 % af den elektriske energi til hydrogen. Allerede med den nuværende kapacitet af vindmøller i Danmark er der nætter med så meget blæst, at vindmølleparkerne producerer mere strøm, end vi forbruger. Med anvendelse af elektrolysecellestakke i forbindelse med for eksempel overskudsstrøm fra vindmøller bliver det muligt at producere billig hydrogen og/eller metan, som senere kan anvendes i biler eller lignende. Et eksempel på anvendelse af elektrolyseceller i forbindelse med overskudsstrøm fra vindmøller er et demonstrationsanlæg, som blev indviet i Naksø i 2007. Her anvendes lavtemperaturceller (PEMEC), som dog ikke kan opnå samme høje virkningsgrad som højtemperaturcellerne (SOEC). For at brændsels- og elektrolyseceller for alvor kan slå igennem, er det afgørende med et tæt samspil mellem forskning, udvikling og industri; det vil sige nano- og makroverdenen skal hele tiden gå hånd i hånd.



Kapitlets forfattere. Fra venstre: Professor Mogens Mogensen, Programleder Anke Hagen og Post. doc. Anne Hauch.



Kapitlets forfattere. Bagerst fra venstre: Ph.d. Jacob Bonde, Ph.d.-studerende Heine Anton Hansen, Ph.d.-studerende Peter Vesborg. Forrest fra venstre: Adjunkt Jan Rossmesl og Post. doc. Billie Abrams.