

Fremtidens Brintsamfund

Ib Chorkendorff, Interdisciplinært Forsknings Center for Katalyse (ICAT), Institut for Fysik og Institut for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Universitet.

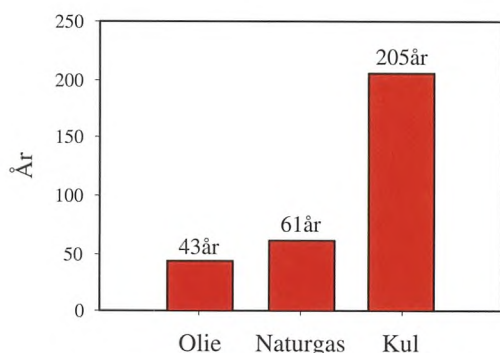
Hvorfor et brintsamfund?

Vores nuværende energiforbrug er baseret på opsparet solenergi i form af fossile brændstoffer. I det lange perspektiv er dette naturligvis uholdbart – ikke mindst pga. de miljøbelastninger det medfører, men også fordi ressourcerne på et eller andet tidspunkt vil slippe op. Hvor langt dette perspektiv er, hersker der dog stor uenighed om. Tabel 1 giver et hurtigt overblik over, hvor stort forbruget er, hvor mange kendte ressourcer der er tilbage – som med den nuværende teknologi kan anvendes – og hvor mange år dette svarer til med det nuværende forbrug.

Energiform Enheder	Olie (m ³)	Naturgas (m ³)	Kul (ton)
Kendte ressurser	$1,93 \cdot 10^{11}$	$1,56 \cdot 10^{14}$	$9,82 \cdot 10^{14}$
Årligt forbrug	$4,4 \cdot 10^9$	$2,54 \cdot 10^{12}$	$4,47 \cdot 10^{12}$
Reserve (år)	43	61	205

Tabel 1. Fossile reserver ifølge [1].

Data i figur 1 giver ikke umiddelbart anledning til panik af flere grunde. For det første er sådanne fremskrivninger baseret på kendte ressourcer og kendt teknologi. Heldigvis bliver begge løbende forbedret og set i lyset af at kun ca. 15% af den olie der er i felterne kan udnyttes i dag, er der stadig plads til betydelige forbedringer. Endvidere findes der enorme ressourcer, som i dag ikke umiddelbart er rentable at udnytte pga. manglende teknologi. Det drejer sig for eksempel om ressourcer i form af tjæresand og metanhydrater.



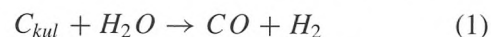
Figur 1. Antal års reserve fordelt på type fossilt brændstof.

Faktum er at lignende opgørelser i slutningen af 70'erne så betydeligt mere deprimerende ud. Et andet forhold er de enorme kulreserver. Ganske vist udgør de

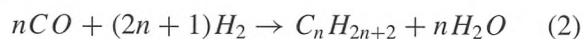


Figur 2. Produktionsplatform til søs som afbrænder ("flare") naturgas, der kommer op sammen med olien. Copyright: Straylight Pictures.

mindre gode energireserver i vores nuværende energiforsyningssystem, der jo i høj grad baserer sig på olie – især inden for transportsektoren. Men det kan der jo blive vendt op og ned på, og desuden har man allerede teknologien til at omdanne kul til benzin, hvis det skulle blive nødvendigt. Faktisk blev denne teknologi i udbredt grad anvendt i Tyskland under 2. Verdenskrig efter at tyskernes felttog mod oliefelterne i Kaukasus var slået fejl. Man blev derfor nødt til at basere sig på kul og i 1944 producerede den tyske krigsmaskine årligt ca. 600.000 ton brændstof til de transportable enheder. Dette forgik ved først at omdanne kul til syntesegas



hvilket jo i øvrigt har været vældigt udbredt og kendt som bygas. Ved hjælp af Fischer-Tropsch processen kan syntesegassen omdannes til kulbrinter:



hvor n er længden af den dannede kulbrinte. Desværre er det umuligt at kontrollere n , og man får derfor en fordeling af kulbrinter som man så i et tredje trin må oprense og destillere, inden man har fået et brugbart, men til gengæld meget rent brændstof [2]. De mange trin betyder at det er dyrt og derfor ikke umiddelbart rentabelt. Et groft overslag antyder at olieprisen skal

Figur 3. S sammensat satellitbillede af jorden hvor man tydeligt ser hvor man bruger energi: Lys fra byerne (= gult), afbrænding af skov m.m. (= lilla) og flaring (= rødt). Man ser også nordlys over Grønland samt den japanske fiskerflåde. Copyright: Foci Image Library.



fordobles fra de nuværende 25 \$ pr. barrel (ca. 0,159 m³) før denne proces er konkurrencedygtig. Dette tal er behæftet med en stor usikkerhed, men synes dog at lægge et låg på hvor meget oliepriserne skal stige før denne teknologi kan implementeres.

CO₂ problemet

Manglen på resurser er ikke det eneste der ansporer vores samfund til at udvikle ny energiteknologi. Påvirkningen af miljøet er en anden betydelig faktor, og – som tallene ovenfor antyder – måske også den vigtigste. Dette område er yderst politisk, idet det er en subjektiv afvejning af, hvor meget man vil belaste miljøet kontra, hvor meget man vil betale for energien med dertilhørende negativ indflydelse på beskæftigelsen, handelsbalancen osv. Et eksempel herpå er “flaring” eller på godt dansk afbrænding af den metangas som uundværligt kommer op sammen med olien fra oliefelterne (se figur 2).

Da det er dyrt af transportere gas over store afstande kan det ikke alle steder umiddelbart betale sig at opsamle gassen og sende den ud til forbrugerne. Det drejer sig især om de store felter der ligger i fjerne områder af f.eks. Sibirien, Mellemøsten og Nigeria (se figur 3).

Her har man i stedet blot brændt gassen af for at undgå eksplosionsfaren og mindske drivhuseffekten, idet metan jo er en 20 gange værre drivhusgas end CO₂. Disse enorme resurser er tidligere gået op i røg, men efter betydeligt politisk pres bliver der nu bygget anlæg, som på trods af det ringe økonomiske udbytte tvinger selskaberne til at omsætte naturgassen til brugbare kulbrinter v.h.a. Fischer-Tropsch processen. Selve udvindingen af de fossile resurser belaster også miljøet hårdt – især udvindingen af kul i forbindelse med minedrift er en stor belastning, men også selve afbrændingen

af fossile brændstoffer belaster miljøet enormt i form af frigivelse af CO, NO_x og SO₂. Med passende katalysatorteknologi kan disse dog efterhånden i udpræget grad elimineres, men det er selvfølgelig dyrt. Netop forurensningen kan på globalt plan betyde at udviklingslande, som for eksempel Kina, ikke prioriterer dette højt nok (det er stadig lidt af et luksusproblem), og man kan derfor forvente en yderligere påvirkning af miljøet, idet energiforbrugstilvæksten hovedsageligt finder sted i sådanne lande.

Det største, men måske også det vanskeligste, er CO₂ problemet. De fleste mennesker kan nemt og hurtigt forholde sig til lugten af SO₂, bilos og NO_x advarsler, men med CO₂ er det langt vanskeligere, idet vi her måske står over for en irreversibel langtidspåvirkning. På den ene side synes der ikke at herske nogen tvivl om at såvel CO₂ indholdet i atmosfæren som jordens middeltemperatur stiger – fakta som kan måles med rimelig stor sikkerhed.

På den anden side er fortolkningerne af disse resultater straks mere usikre, selv om der synes at herske en konsensus om at den stigende temperatur alene skyldes det stigende CO₂ indhold i atmosfæren. Som Lord Kelvin formulerede det: “Hvis du kan modellere det, forstår du det” og man har da også konstrueret adskillige modeller der underbygger teorien om at det stigende CO₂ indhold i atmosfæren vil medføre en stigende temperatur – og dermed en drivhuseffekt. Imidlertid er det et rimeligt komplekst problem og de samme modeller er ikke særlig gode til at forudsige noget så essentielt som skydannelse. Da netop vanddamp er den betydeligste drivhusgas i vores atmosfære sætter det naturligvis spørgsmålstegn ved disse modellers validitet.

Iskerneboringer antyder også at lignende fænomener er forekommet før, hvor der er observeret enorme variationer i vores klima. Måske er de variationer vi ser

blot helt naturlige og har intet med vores udslip af CO₂ at gøre. En nylig observation af Svensmark et al. [3] antyder en smuk korrelation mellem jordens middeltemperatur og solens aktivitet. En mulig fortolkning af denne sammenhæng er at solens høje aktivitet forårsager en skærmning af kosmiske partikler som skulle mindske skydannelse og dermed resultere i en forhøjet temperatur. Men det er alternative forklaringer som man må undersøge, og indtil videre agerer vi (landene bag Kyoto aftalen) ud fra forsigtighedsprincippet, om at vi hellere må prøve at mindske effekten, hvis den nu skulle vise sig at være forårsaget af vores nuværende energiforbrugsmønstre. Det bliver nemlig ikke nemt – for ikke at sige umuligt – at rette op på. Det er naturligvis også en politisk diskussion, der i høj grad handler om at tage beslutninger på et ufuldkomment vidensgrundlag. Er begrænsningen af CO₂ emission nu også stedet hvor man får mest ud af sine investeringer? Det kunne måske vise sig at være fuldstændigt uden for vores kontrol, og måske bruger vi investeringerne meget bedre til at forebygge effekten af den stigende temperatur. Dette er den såkaldte Lomborg tilgang til emnet [4], hvor han blandt andet agiterer for en vurdering af, om man nu bruger de forhåndenværende resurser på en optimal måde.

Vedvarende energi

Selvom der er rejst kritik af de modeller der alle viser en entydigt sammenhæng mellem stigende CO₂ og jordens middeltemperatur, så må man sige at bevismaterialet er ved at være så overvældende at kritikken – selvom den naturligvis skal tages alvorligt og udforskes – ikke kan bruges som undskyldning for ikke at gøre noget [5]. På grund af forsyningssikkerheden og miljøbelastningen ved at anvende fossile brændstoffer er der også gode argumenter for i fremtiden at satse på vedvarende energikilder. Det er netop her at brint kan blive en interessant aktør, se også artikel serien i Nature [6]. De vedvarende energikilder er alle direkte eller indirekte baseret på solens indstråling. Jorden modtager ca. 10.000 gange så meget energi som jordens befolkning p.t. forbruger regnet på årsbasis. Dette forhold er desværre ikke så fordelagtigt på vores breddegrader, hvor vi kun modtager 200 gange så meget som vi forbruger på årsbasis, se tabel 2.

	Jorden	Danmark
Solenergi (J/år)	$3,8 \cdot 10^{24}$	$1,6 \cdot 10^{20}$
Forbrug (J/år)	$3,8 \cdot 10^{20}$	$8,4 \cdot 10^{17}$
Elektricitet (J/år)	$4,6 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{17}$

Tabel 2. Jordens energiindstrømning på årsbasis samt det menneskelige energiforbrug. Sidste række angiver andelen forbrugt i form af elektricitet.

Dertil kommer at denne overflod af energi faktisk er ganske vanskelig at omsætte effektivt til en energiform vi umiddelbart kan anvende. Tag blot vindmøllerne som

i dag ganske vist bidrager med ca. 14% (2002 niveau) af vores elforbrug. Hvis vi skulle dække vores totale energiforbrug skulle vi have mindst 50 gange så stor en vindmøllekapacitet som vi har i dag (og det ville endda ikke løse problemet, fordi denne energikilde udviser store tidslige variationer). En anden attraktiv mulighed er omdannelsen af sollys til elektricitet v.h.a. solceller, men disse er også ganske ineffektive og særdeles dyre at fremstille. I begge tilfælde anslås det at man skal anvende ca. 10% af Danmarks areal for at dække vores årlige energiforbrug. En tredje mulighed er naturligvis biomasse, men her synes der heller ikke at være den store frelse, da fotosyntesen ganske enkelt ikke er særligt effektiv. Ganske vist kan nogle enkelte planter (sukkerrør) faktisk fiksere op til 10% af det indkomne sollys, men på årsbasis er resultatet nærmere 1% og det er vel at mærke under optimale betingelser [7]. Det skal dog retfærdigvis nævnes at biomasse med sine ca. 6% af vores årlige energiforbrug udgør den betydeligste vedvarende energi-bidragyder her i Danmark, og at der netop her er et godt potentiale for videreudvikling. Man kan også tage andre energiformer med i betragtning – såsom bølgeenergi, geotermiske forekomster m.m. Men det ændrer ikke ved, at vi bliver nødt til at satse bredt hvis vi skal basere os på vedvarende energi, idet der ikke er en enkelt energiform som nemt vil kunne dække hele behovet. Hertil kommer at de energiformer, vi her har omtalt, kommer og går som vinden blæser og solen skinner. Ikke særligt hensigtsmæssigt når man tager i betragtning at vores energibehov er rimelig fastlagt og udviser betydelige døgnrytmer (især inden for elsektoren). Det er netop her at brint kommer ind i billedet som en interessant energibærer og energibuffer.

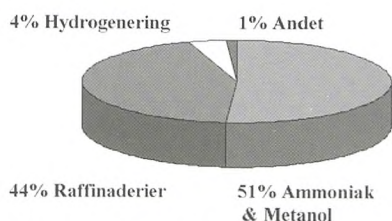
Fremstilling af brint

Allerede i dag anvendes enorme mængder af brint. Som det ses af figur 4 er det især til fremstilling af ammoniak og metanol. Ammoniak, der hovedsageligt anvendes til kunstgødning, er en forudsætning for at man overhovedet kan brødføde jordens nuværende befolkning. Man har her udviklet en særdeles effektiv proces der kan producere ren brint [2], ved gennem en række katalytiske processer at omsætte naturgas til brint samtidigt med at man skaffer sig af med vand og især CO₂ (<1ppm). Denne teknologi kan naturligvis også anvendes til at fremstille ren brint i store mængder til andre formål samtidig med at man har kontrol over den CO₂ der dannes. CO₂ kan man i princippet skaffe sig af med ved at pumpe den ned i undergrunden, hvor man for eksempel tidligere havde naturgas. Dette kaldes CO₂ "sequestration", og princippet bruges allerede til at forøge olieudvindingen eller til at mindske CO₂ udslippet fra gasfelter, som det er tilfældet med Statoils Sleipner felt, hvor CO₂ også kommer med op.

Det vurderes, at det vil koste hvad der svarer til ca. 30% af energiindholdet plus betydelige in-

vesteringer, hvis man skal deponere CO₂ indholdet fra de fossile brændstoffer. Det er et område som i dag vække betydelig interesse, idet man jo på kraftværkerne rimeligt nemt kan trække CO₂ ud [8] mens det i transportsektoren næppe vil være praktisk muligt. Man har altså allerede en betydelig teknologi til at fremstille brint fra fossile resurser, men det vil naturligvis også have en ikke ubetydelig bekostning (selv uden fjernelse af CO₂) i forhold til at anvende for eksempel naturgas direkte som brændsel. På langt sigt skal man naturligvis fremstille brinten direkte fra energikilden dvs. direkte fra sollys ved fotokatalyse – hvor man spalter vand – eller ved elektrolyse, hvor strømmen for eksempel kommer fra vindmøller eller fra solceller. Det sidste princip kan allerede i dag bruges til for eksempel at omdanne såkaldt “overløbsstrøm” fra vindmøller og kraftværker. Strøm kan naturligvis ikke løbe over, men ordet referer til de situationer hvor det f.eks. blæser kraftigt og/eller er meget koldt om natten og hvor der derfor ikke er noget stort elforbrug. Da de konventionelle kraftværker er nødt til at køre hele tiden – for at sikre konstant spænding og frekvens på nettet samt forsyningssikkerhed og derudover i en række tilfælde for at generere varme til forbrugerne (kraftvarmefværker) – er resultatet en meget dårlig kW pris under sådanne omstændigheder. Her kunne man med en ca. 70% effektivitet anvende strømmen til at spalte vand ved elektrolyse og derved fremstille brint. Spørgsmålet er så hvorfor man ikke bare gør det?

Nuværende Anvendelse af Hydrogen



Figur 4. Anvendelsen af brint.

Barrierer for indførelse af Brintsamfundet

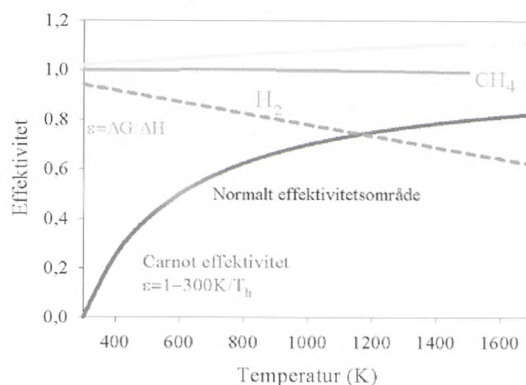
Der er umiddelbart tre barrierer for indførelse af et brintsamfund. Den første er at der stadig er så rigeligt med fossile brændstoffer at manglen endnu ikke (heldigvis) har betydet nogen reel prisstigning – faktisk er det billigere end nogensinde. Der er altså ikke umiddelbart noget økonomisk incitament. Selvom Kyoto aftalen har været kritiseret for ikke at have nogen større effekt [4] så skal man se den som værende et første (og vel at mærke et velkontrolleret) skridt på vejen mod at sætte en pris på miljøbelastningen, at gøre alternativer mere rentable og dermed mindske denne barriere. Den anden forhindring er distributionsnettet, som jo ikke kommer på plads før man er i stand til at producere og forbruge brint i nævneværdig grad. Der

er dog forskellige tiltag og visioner for, hvordan dette skal foregå og indtil videre synes disse visioner i høj grad at være afhængige af hvilke industrielle interesser der måtte være indblandet. For eksempel arbejder de store olieselskaber med visioner hvor kulbrinter (eller eventuelt metanol) fortsat er den store energibærer eller brintlagringsmedie i fremtiden. Andre, som for eksempel gasindustrien, arbejder med visioner hvor et brintnet i lighed med naturgasnettet fordeler brinten og eventuelt lagre den i geologiske lag i lighed med den nuværende naturgaslagring. Man kan allerede i dag producere brint og transportere det i det nuværende gasnet, men ikke mere end nogle få % opblandet med naturgasen [9]. Dette tal kan forøges betydeligt ved at udskifte ikke-brinttætte komponenter, men det nuværende net vil ganske enkelt have for lille kapacitet, hvis det er ren brint der skal transporteres, idet energiindholdet pr. mol brint kun er

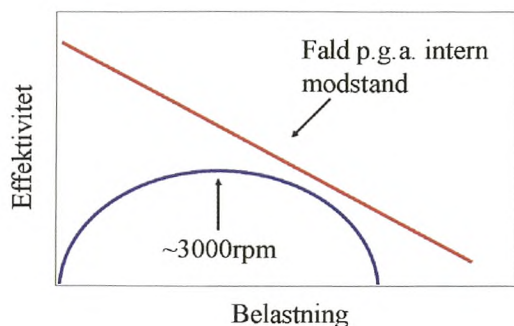
$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}) = 242\text{kJ/mol} \quad (3)$$

mod metans 802 kJ/mol ved komplet oxidation. (Et mol brint og metan fylder det samme.) Et brintnet anslås derfor at skulle have en kapacitet, der er ca. 3 gange større end det nuværende naturgasnet, der i øvrigt også til en vis grad blev etableret for at sikre forsyningen og lette miljøbelastningen.

Den tredje forhindring ligger i at produktions- og omsætningsteknologien ikke er udviklet tilstrækkeligt og derfor er for kostbar. Som nævnt kan brint naturligvis produceres ud fra kul eller naturgas mod en passende merudgift der dækker investeringerne i produktionsanlæg, fordelingsnet og en eventuelt CO₂ elimination, men det løser ikke det grundlæggende problem, idet man så stadig baserer sig på fossile resurser. Det kan dog blive en løsning, hvor man gradvist overgår til vedvarende energi og hvor brinten produceres fra vindmøller, biomasse, solceller og fotokatalyse. Hvad angår omsætningen er teknologien heller ikke klar.



Figur 5. Figuren illustrerer den teoretiske effektivitet af brændselsceller og konventionelle maskiner underlagt Carnot effektivitet som funktion af temperaturen. Bemærk dog at ingen brændselsceller reelt overstiger den sædvanlige effektivitet på 40–50%.



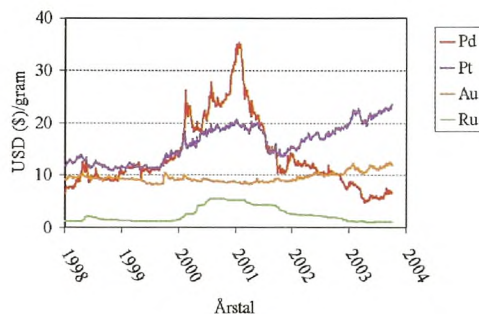
Figur 6. Figuren viser skematisk den principielle forskel mellem den konventionelle forbrændingsmotor (blå kurve) og brændselscellen (rød linie).

Effektivitet ved omsætning

Man har naturligvis brændselscellerne (se artiklen om disse) som jo netop er som skabt til et brintsamfund, da man her direkte kan omsætte kemisk energi til elektricitet. Dette er ikke blevet mindre interessant af at brændselscellers aktivitet ikke er begrænset af Carnot effektiviteten, sådan som alle vore konventionelle motorer og kraftværker er det i dag. Carnot effektiviteten er en absolut øvre grænse for, hvor meget arbejde (i dette tilfælde elektrisk energi) w_{max} , der kan trækkes ud af en proces med energiindholdet q_h , således at man stadig opfylder termodynamikkens 2. hovedsætning om at der erfaringsmæssigt altid skal frigøres entropi ved en given proces. Herved bliver den maximale effektivitet

$$\epsilon_{Carnot}^{Max} \equiv \frac{|w_{max}|}{|q_h|} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (4)$$

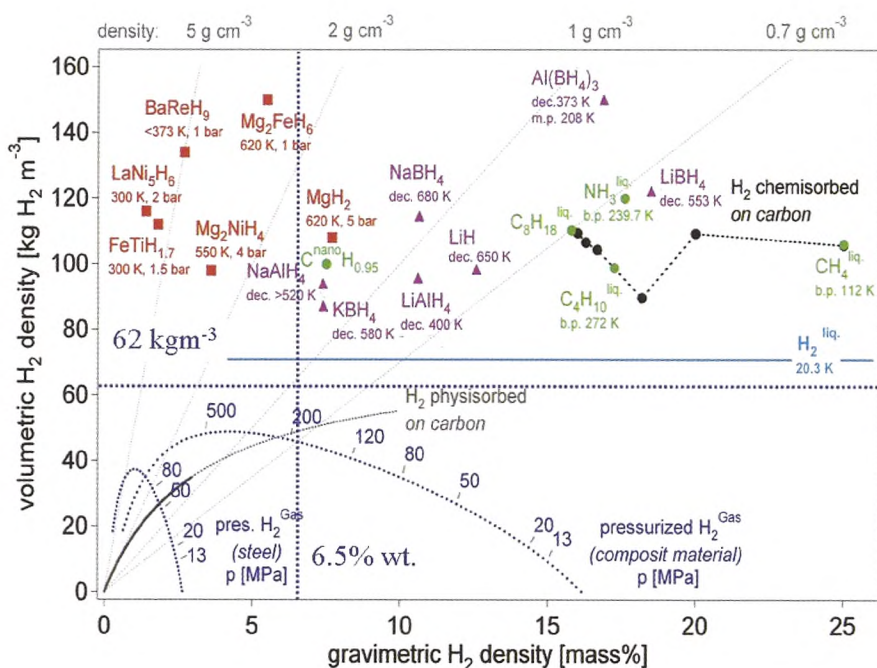
hvor T_c er omgivelsernes temperatur og T_h for eksempel er forbrændingstemperaturen i en motor. Normalt er der ikke så meget at gøre ved omgivelsernes temperatur, der jo ikke normalt kommer under 300 K. Man kan forøge T_h , som det er sket på kraftværkerne, men her er korrosions- og styrkeegenskaberne af materialerne begrænsende. Takket være materialeforskningen sker der dog fremskridt på området, og man har nu kraftværker der kan producere elektricitet med helt op i nærheden



Figur 7. Prisudviklingen for Pt sammen med nogle af de andre kostbare metaller. Fluktuationerne illustrerer, at priserne er meget følsomme overfor efterspørgslen, hvilket skyldes deres ringe forekomster. Fra [10].

af 60% effektivitet. Brændselscellernes effektivitet derimod er givet ved forholdet mellem Gibbs frie energi ΔG og entalpien ΔH for forbrændingsprocessen:

$$\epsilon_{Fuelcell}^{Max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H} \quad (5)$$



Figur 8. Figuren viser en lang række måder at lagre brint på som funktion af brintdensitet og vægtprocent. Figuren er modificeret fra [12].

hvor ΔS er entropiændringen ved processen. Det betyder at effektiviteten er afhængig af hvilket molekyle der forbrændes i cellen. Effektiviteten er vist for brint, metan og metanol samt for Carnot processer som funktion af temperaturen i figur 5.

Selv om det er en ren kuriositet er det dog interessant at bemærke at termodynamikken principielt ikke udelukker en over 100% effektivitet for metanol. Dette skyldes, at man ved at bruge metanol principielt også kan køle brændselscellen og dermed hente mere energi ud end der er i metanol alene. Imidlertid er dette af ren akademisk interesse, idet alle brændselsceller reelt ligger mellem 40% og 50% og altså ikke er bedre end et almindeligt kraftværk til at generere elektricitet. Først og fremmest skyldes dette at der forekommer en række overpotentialer ved anode- og katode-processerne. Overpotentiale er en term fra elektrokemien som umiddelbart kan oversættes til en energibarriere der skal overkommes for at få en proces til at forløbe. For eksempel har vi nævnt at man kan fremstille brint v.h.a. elektrolyse, men kun med en energieffektivitet på 70%. Principielt behøver man kun en spænding på 1,2 V for at spalte vand til brint og ilt, men i praksis viser det sig at spaltningen først forløber ved en spænding på omkring 1,6V – altså med en over-spænding på ca. 0,4V, som blot omdannes til varme. Hertil kommer yderligere energitab som skyldes den indre modstand i systemet. Disse overpotentialer minder i deres natur om de energibarrierer, som man støder på andre steder i den kemiske industri for at få processer til at forløbe. Her anvendes katalysatorer for at mindske barrieren, og lignende forhold gør sig da også gældende ved valg af elektrodematerialer. Det er derfor nærliggende at anvende nogle af de samme principper inden for elektrokemien, som man med så stor succes har anvendt inden for katalyse til at mindske disse barrierer og dermed forøge brændselscellernes aktivitet. Dette er et forskningsområde i hastig vækst og med god grund, idet der virkelig er noget skelsættende at hente her. Til gengæld må man nok indrømme at der er brug for nogle reelle gennembrud for at brændselscellerne virkelig skal blive dominerende.

Priser på brændselsceller

Brændselsceller er ganske enkelt for dyre at fremstille i dag. Her er ikke behov for en række små forbedringer som måske kan forøge effektiviteten og reducere prisen – nej, her taler vi om prisreduktioner på en størrelsesorden. Man har i dag klart demonstreret brændselscellernes potentiale: Der er adskillige programmer som klart har demonstreret at a) man kan anvende brændselsceller i biler og b) de fungerer fint – hvis man da lige ser bort fra prisen og problemet med at anvende brint i mobile enheder. Hvorfor er man så optaget af at anvende brændselsceller i biler? Det skyldes at bilmotoren (den såkaldte Otto engine) ikke alene er underlagt Carnot effektiviteten, men derudover også er

særdeles ineffektiv fordi de krav vi sætter til en bil gør at motoren er mest effektiv ved et ret højt omdrejningstal som skitseret i figur 6. Den maximale effektivitet opnås ved ca. 3000 omdrejninger pr. minut, hvilket typisk svarer til en hastighed på 120–130 km i timen. Det er dog kun i begrænset omfang at en bil får lov til at køre ved de hastigheder. For det meste foregår kørslen i byområder med lyssignaler hvor bilen enten holder stille mens motoren går i tomgang eller med forholdsvis lav hastighed. Det skønnes derfor at bilmotoren kun yder en effektivitet på ca. 25%. Set i dette perspektiv er brændselscellen ved lave belastninger langt mere effektiv. Hertil kommer at da brændselscellen netop fungerer ved lav temperatur undgår man dannelsen af de giftige NO_x forbindelser som dannes i de konventionelle forbrændingsmotorer sammen med uforbrændte kulbrinter og sod.

Den eneste udstødning fra en brændselscelle er principielt vand (der sine drivhusgas-egenskaber til trods anses for acceptabel, da den jo allerede forekommer i enorme mængder). Det er især Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM brændselscellen) som er interessant her, idet den fungerer optimalt ved lave temperaturer (80°C) og umiddelbart også kan opereres ved stuetemperatur. I modsætning hertil har vi SOFC cellen som kræver betydeligt højere – og indtil videre også konstante – temperaturer på ~750–800°C, hvilket er upraktisk i for eksempel biler. I dag er en af de dyreste komponenter i PEM cellen selve elektrolytten der tillader protoner, men ikke elektroner, at passere. Materialet kaldet Nafion er patentbeskyttet af Dupont, som således har monopol på materialet. Det faktum at det kun produceres til demonstration og altså ikke masseproduceres og at der er et monopol kan formentligt forklare at netop denne komponent er den dyreste. Men på længere sigt kan man forvente at dette vil ændre sig. Der forskes i dag intensivt i at finde erstatningsmaterialer som kan bryde mono-polet. Faktum er at det i bund og grund er et polymermateriale, så der er ingen grund til at det fortsat skal være så dyrt. Langt alvorligere ser det ud med hensyn til elektrokatalysatoren som består af Pt eller Pt/Ru. Denne komponent, der sikrer at man kan spalte brint til protoner på anodesiden, og at man kan få spaltet ilt og få det rekombineret til vand med protonerne, der er vandret gennem Nafionen på katodesiden, er et kostbart metal som antydnet i figur 7. Man har typisk en dækningsgrad på omkring 1 mg/cm². Dette tal er dog blevet reduceret ved at benytte bedre metoder til at opbygge grænsefladen mellem elektroden og elektrolytten, og der er bestemt også store muligheder her, idet mængder af størrelsesorden 10⁻³ mg/cm² teoretisk set burde være tilstrækkelige.

Der er et stort incitament til at deponere nanopartikler netop i grænselaget. Således prøver man at danne nm Pt partikler som deponeres på overfladen af polymeren, hvorefter kontakten sluttes ved at presse en grafit elektrode mod disse partikler.

Forbindelse	H ₂ (liq.)	MgH ₂	CH ₃ OH	NH ₃	CO(NH ₂) ₂	Benzin
M_w (g mol ⁻¹)	2	26.3	32	17	60	
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-228	-228	-684	-326	-654	
ρ (g mL ⁻¹)	0.078	1.45	0.79	0.68	1.3	
ΔG° (kJ mL ⁻¹)	8.9	12.6	16.9	13.1	14.1	25–30

Tabel 3. Molvægt, energiindhold pr. mol, densitet og energiindhold pr. ml for en række brintbærere. Bemærk den sidste værdi er den væsentlige og benzin er svær at matche. Fra [2].

En anden vej for at omgåas dette dyre materiale er at finde andre materialekombinationer, som eventuelt kan erstatte Pt. Dette er i forvejen et stort forskningsområde inden for katalyse, idet man også her ønsker at begrænse brugen af Pt. Dette kan ske ved at udforske nye metallegeringer og overfladelegeringer, idet det jo her alene er overfladen som er af betydning. Et eksempel har været Au/Ni legeringen som slet ikke kan forme en egentlig legering, men kan gøre det i overfladen [11]. Dette eksempel viser at der er masser af muligheder og potentiale for at finde nye materialer, som har enestående egenskaber, og som kan være både bedre og billigere end de rene grundstoffer.

Under alle omstændigheder er der brug for et genembrud på materialeområdet – illustreret ved følgende eksempel: En PEM brændselscelle vil typisk anvende mindst 0,1 mg Pt pr. cm⁻². En cm² giver typisk 0,5A ved ca. 0,7V under optimale betingelser dvs. ca. 0,35W. En typisk bil i dag har en effekt på ca. 100kW, men hvis vi nu antager at vi kunne nøjes med mindre (der er i hvert tilfælde ingen saglig begrundelse for at køre rundt med en firhjulstrækker i Danmark) så ville 35kW måske være et mere rimeligt bud. En typisk bil skal altså indeholde min. 10g Pt. Det lyder umiddelbart ikke så dyrt set i lyset af at Pt kun er en faktor 4 dyrere end guld, se figur 7.

Problemet er bare, at sådan vil det formodentligt ikke blive ved med at være, da verdensproduktionen kun andrager 190 tons i 2003 og altså i dag kun ville kunne forsyne 19 millioner biler – eller betydeligt mindre end 10% af verdens bilpark – hvis al Pt gik til dette formål. Alene USA tegner sig for en bilpark på 0,9 biler/person svarende til ca. 200 mio. biler. Det er tankevækkende set i lyset af at et land som Kina – der er inde i en rivende udvikling som hurtigt omsættes i ny teknologi såsom biler – på nuværende tidspunkt kun har 0,01 bil pr. indbygger! Der er altså al mulig grund til at forvente at dette metal, som i øvrigt kun udvindes i betydelige mængder i Sydafrika og Rusland, vil komme under stort pres hvis brændselsceller slår igennem i biler, og der ikke bliver opfundet erstatningsmaterialer. Pt forekommer vægtmæssigt kun i meget ringe mængder i jordskorpen $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ (Ru $\sim 10^{-9}$).

Behovet for brintlagringsmedier

Der er en anden særdeles alvorlig “show-stopper” for anvendelse af brændselsceller i biler, selv om det synes meget attraktivt ud fra et effektivitets- og foruren-

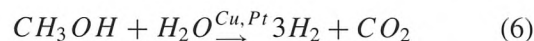
ingssynspunkt – det er lagringen af brint. Brint har ganske vist en faktor tre højere energiindhold pr. vægt end andre brændstoffer, men da det forekommer som en gas og først er flydende ved 20K og her endda med en ringe vægtfylde, er det besværligt at lagre. Der findes i dag ikke nogen fornuftig måde at lagre brint på til mindre mobile enheder. Der er sat ganske specifikke krav fra det amerikanske energiministerium (DOE) til, hvad et sådant lagermedie skal kunne opfylde. Der skal være mindst 6.5% vægtindhold af brint, og det må ikke have en densitet lavere end 62 kg brint pr. m³, se figur 8. Ydermere må opladningen ikke tage mere end 5 min. Disse krav, som løbende bliver skærpet, reflekterer et krav om at aktionsradius, vægt og rumfang skal være det samme som i nuværende biler. Disse (amerikanske) krav er dog ligeså diskutabile som nødvendigheden af at køre rundt i 4-hjuls trækere på 2,5 ton.

I figur 8 er forskellige måder at lagre brint på plottet ind som brintdensiteten mod vægtprocent brint. Mulige løsninger skal ifølge DOE kravene findes i øvre højre kvadrant. Man ser at stål tanke er helt håbløse medens letvægtstanke med 200 bar dog kommer i nærheden af kravene. Umiddelbart ligner flydende brint en løsning, men det er ret upraktisk da det kræver kryogene temperaturer på ca. 20 K. Ikke desto mindre er det, hvad man i udstrakt grad bruger i dag til at demonstrere brugen af brændselsceller i biler. Den bedste løsning ville være metalhydrid og der findes da også metalhydrid som opfylder kvalitetskravene. Imidlertid opfylder de ikke kvalitetskravene om, at brinten skal kunne frigives ved et lavt tryk og lave temperaturer (20-100°C). For eksempel er MgH₂ umiddelbart et udmærket materiale, som hvis det er formålet til et nano-materiale kan optage og afgive brint i de ønskede mængder reversibelt.

Problemet er bare, at det først sker ved en temperatur på 300°C – altså alt for højt. Der er således en intensiv forskning i at finde materialekombinationer som kan gøre dette ved lavere temperatur. Disse findes, men indeholder til gengæld for lidt brint.

Der er dog stadig muligheder og nye materialer undersøges blandt de lette grundstoffer.

En anden tilgang til denne problemstilling er at anvende hydrogenbærere som omsættes til ren brint på den mobile enhed. Det kunne naturligvis være reformering af benzin eller det noget nemmere metanol:



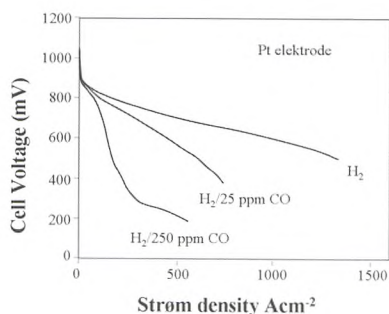
Ammoniak eller ammoniakforbindelser som for ek-

sempel urinstof $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ er også en mulighed, se tabel 3.

Selvom disse brintbærere kræver en mindre kemisk fabrik indbygget på selve enheden, er det er ikke umiddelbart muligt at afskrive denne mulighed.

Det er dog karakteristisk at brændsels-cellerne kræver særdeles ren brint for at fungere optimalt. Som nævnt ovenfor er dette muligt – men også bekosteligt – hvis det skal være i små anlæg på hver eneste bil. For eksempel vil reformering af kulholdige forbindelser uundværligt resultere i en vis mængde CO. Selv meget små mængder af CO kan påvirke en PEM brændsels-celle alvorligt som vist i figur 9 – hvor blot 25 ppm CO i brinten fører til en betydelig forgiftning. Det er faktisk også muligt at køre PEM brændselsceller direkte på forbindelser som allerede indeholder en oxoforbindelse så som metanol. Her vil der så kunne ske en reformerings reaktion direkte på anoden som antyd det ovenfor.

Desværre falder effektiviteten betydeligt da intermedieære forbindelser i lighed med CO vil forgifte anoden så den kun kan opereres ved ca. 0,4V i stedet for de sædvanlige 0,7V. Der hersker stor uenighed om, hvilke forbindelser det er der forgifter. Denne såkaldte direkte metanol PEM brændselscelle har imidlertid den indlysende fordel, at den kan køre på en væske, som er nem at opbevare. IRD A/S i Svendborg har for eksempel bygget en 1kW demonstrationsenhed på størrelse med et mindre køleskab, der kan fungere som nødstrømsanlæg. Det er nok her at vi vil se den første anvendelse af brændselsceller, nemlig til nødforsyninger og batterierstatning. For eksempel må hospitaler ubetinget være sikre på strømforsyning i tilfælde af et udfald, noget der heldigvis sker meget sjældent her i landet.



Figur 9. Figuren viser hvordan spændingen falder for konstant strøm når der er CO tilstede i brinten. Bemærk det kraftige fald fra 1.2 V, lige så snart der trækkes strøm, der skyldes overpotentialer i anode og katode. Modifieret fra [13].

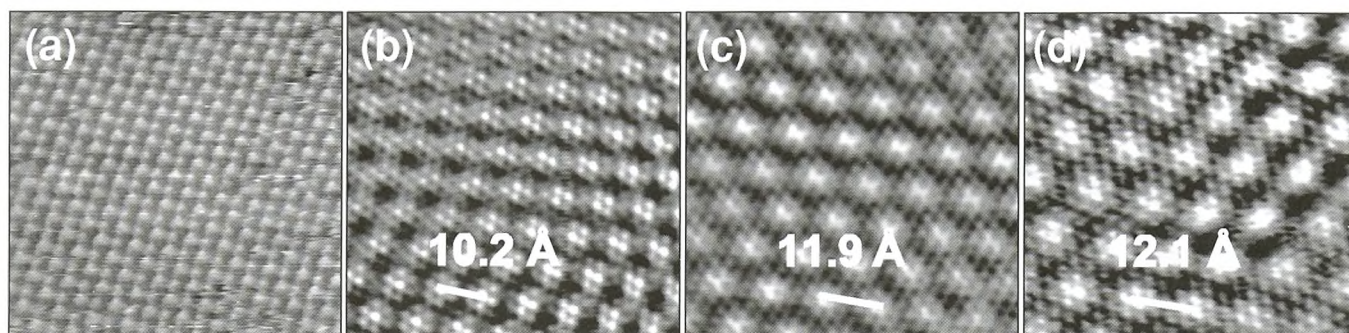
I sådanne situationer er prisen pr. kilowatt fuldkommen ligegyldig hvorimod forsyningssikkerhed er helt essentiel. Et andet område er batterierstatning, som set fra et energisynspunkt er uden betydning, men som ud fra et økonomisk synspunkt kan udgøre et enormt marked. Dette er først og fremmest drevet af militære interesser, hvor en højteknologisk kampsoldat er ud-

styret med satellitkommunikation, natsyn osv. – ting der alle kræver strøm og ofte i situationer hvor man ikke lige kan lade batteriet op. Disse små forsyningsenheder bygget ind på chips kan i fremtiden også anvendes i bærbare PC'er og i mobiltelefoner, der i stedet for en opladning kan "ordnes" med et skud metanol, som er nem at opbevare i en lille ampul. Netop sådanne nichemarkeder kan nemt være det der seriøst introducerer brændselsceller, hvorfra de så kan udfylde større og større energiforsyningsopgaver.

Ovenfor har vi kun omtalt de såkaldte PEM brændselsceller der er baseret på vandholdige polymerer, og som derfor opereres ved temperaturer på under 100°C med en maksimal effektivitet på ca. 40–50 %. Den anden klasse af brændselsceller, SOFC er baseret på en faststofelektrolyt som tillader oxygen at passere i stedet for protoner. Dette kræver imidlertid ret høje temperaturer 750–800°C hvilket har både fordele og ulemper. Det siger sig selv at den høje temperatur giver problemer ved hurtige opstart og eventuelle svigt i brændstoffstilførelsen idet temperatur-svingninger belaster cellen betydeligt. Ydermere giver den høje temperatur betydelige materialeproblemer, og det er hovedsageligt her udviklingen pågår. Den høje temperatur har imidlertid også fordele. SOFC cellen er for eksempel ikke nær så følsom for brændstoffet og kan endog opereres på rene kulbrinteforbindelser så som naturgas. Den høje udgangstemperatur betyder også at den kan kombineres med konventionelle gasturbiner, således at man kan komme op i nærheden af 50–60 % effektivitet, men så begynder man også at tale om store anlæg. Der er således fordele og ulemper forbundet med begge typer, og der vil formodentligt være markeder for begge i fremtiden.

Forskning i nye materialer

Et så vigtigt område som fremtidens energiforsyning er naturligvis noget der forskes i på globalt plan, og satsningerne er da også steget ganske betydeligt de sidste par år. For eksempel deklarerede Præsident Bush "Freedom Car" projektet i 2003 og afsatte ved den lejlighed \$ 1,2 mia. til projektet [14]. EU med Romano Prodi i spidsen har også afsat betydelige beløb til forskning i dette område. Samtidigt er en række nationale programmer også blevet skudt i gang. I Danmark blev der i 2001 initieret et program "Steps towards a Hydrogen Society" til 24 mio. kr. med deltagelse af Danmarks Tekniske Universitet, Århus Universitet, Risø, Haldor Topsøe A/S, Danfoss A/S og IRD A/S. Selv med et beløb af denne størrelse, er man nødt til at fokusere forskningen for at kunne gøre en forskel, og projektet tager derfor først og fremmest udgangspunkt i problemstillinger omkring anode materialer i brændselscellen og lagring af brint. Ydermere er projektet i udpræget grad grundforskningsorienteret selvom teknologioverførelse til danske virksomheder er sikret gennem firmaernes deltagelse i projekterne.



Figur 10. STM billeder af Pt(111)-overfladen med stigende (0–0.7ML) CO dækningsgrader. CO afbildes som små prikker medens det store mønster skyldes en Moiré-interferens mellem CO og Pt gitteret. Fra [15].

Som nævnt ovenfor er der mange forskellige problemstillinger der skal løses – selv inden for dette begrænsede område. Der er tiltag til at effektivisere de katalytiske processer, der skal omsætte fossile brændstoffer eller brintbærere i form af metanol eller ammoniak til ren brint. Der er projekter, der beskæftiger sig med at finde nye elektrodematerialer, som enten er mere resistente overfor forgiftning af CO og andre intermediater, eller ligefrem at udvikle helt nye materialer, der på sigt kan erstatte det dyre og sjældne Pt. Endelig er der også en betydelig indsats for at finde nye lagermedier for brint – alle er det områder som vil kræve egentlige gennembrud. Det vil ikke give nogen mening at forsøge at beskrive de mange projekter som er initieret under dette program, men i det følgende skal vi kort forsøge at beskrive den underlæggende filosofi gennem et enkelt projekt.

Som nævnt er forgiftning af anode materialet med enten CO eller andre intermediære forbindelser et seriøst problem med de metoder, der i overskuelig fremtid er til rådighed for fremstilling af brint.

Det er derfor af stor vigtighed at finde ud af hvordan man mindsker denne forgiftningseffekt. For eksempel ved man at Pt/Ru legeringer er betydeligt mere resistente overfor CO, men der hersker stor uenighed om hvorfor. Den gængse forklaring i elektrokemikredse har været at overfladen blev dækket af et CO overlag som sidder permanent på overfladen. Ved tilsætning af Ru blev overfladen først og fremmest mere reaktiv, således at der, når der blev opbygget et tilstrækkeligt overpotential, kunne ske en spaltning af vand og dermed en oxidation af CO til CO_2 , som ikke blokerer overfladen. Herved kunne der opstå huller i det ellers permanente CO overlag, som gjorde at brint ikke kunne spaltes og dermed kunne få brændselscellen til at fungere.

Nylige fundamentale undersøgelser foretaget i et tæt samarbejde mellem Århus Universitet og DTU har vist at dette billede ikke nødvendigvis er korrekt. Gennem Scanning Tunneling Mikroskopi (STM) studier i Flemming Besenbachers gruppe har man vist, at ganske vist

kan CO danne et tæt overlag på Pt overfladen, men at tætheden er dynamisk, og først ved høje CO tryk (~ 1 bar) mættes overfladen ved en dækningsgrad på ca. 0,7 CO pr. Pt atom i overfladen, se figur 10.

Dette billede, hvor mere og mere CO kan presses ind på overfladen, underbygges af teoretiske kvantemekaniske beregninger af Jens Nørskov og Bjørk Hammer hvor man rent faktisk kan forudsige sådanne fænomener med stadig større sikkerhed, og i særdeleshed hvordan CO bindingsenergien afhænger af dækningsgraden. Direkte målinger på kommercielle brændselsceller har ydermere i min gruppe vist at dette CO overlag ikke er permanent men dynamisk.

Ved først at adsorbere isotopmærket CO (^{13}CO) og dernæst måle, hvor hurtigt dette udskiftes med almindeligt CO har det været muligt at sætte tal på, hvor stabilt CO er på overfladen (se figur 8). Ved at kombinere disse data med de teoretiske modeller og information fra STM undersøgelserne står det nu klart, at CO desorptionsraten er langt større end den oxidationsmekanisme som ellers har været fremherskende.

Da såvel teoretiske modeller og eksperimenter ydermere klart har vist at additionen af Ru til overfladen især vil svække CO bindingsenergien, er det nærliggende at forfølge dette spor i fremtiden for at fremstille bedre elektrodematerialer [15].

Det vigtige her er naturligvis at forstå de grundlæggende principper som overfladefysikken kan give os. Skal man tilsætte mere reaktive metaller for at øge oxidationsraten eller skal man svække CO bindingsenergien. Dette er to vidt forskellige retninger og vil derfor kræve signifikant forskellige legeringer og dertilhørende begrænsninger. Tilsætning af mere reaktive metaller vil hurtigt medføre korrosionsproblemer da PEM brændselscellen udgør et særdeles ”surt” miljø. Skal man derimod reducere bindingsenergien af CO er det i højere grad et spørgsmål om at danne Pt overlag på et metal med mindre gitterafstand end Pt.

Denne måde at tune reaktiviteten af en overflade på er smukt forklaret i arbejder af Bjørk Hammer og Jens

Nørskov [16] og er nu ved at være internationalt anerkendt som "d-bånds skift modellen". Dette arbejde illustrerer hvordan man ud fra helt grundlæggende kvantemekaniske beregninger samt grundlæggende eksperimentel overfladefysik kan trænge til bunds i sådanne problemstillinger og derved formulere succesfulde strategier for hvilke legeringer man skal undersøge – f.eks. for at finde mere CO resistente forbindelser, og på længere sigt, men også langt mere ambitiøst, erstatningsmaterialer for Pt med lavere overpotentialer.

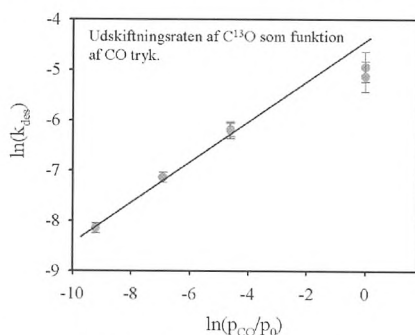


Fig. 11 viser at ^{13}CO udskiftes med betydelig hastighed og med en rate der er proportional til CO trykket over elektroden. Fra [15].

Opsummering

Brint er i sig selv ikke løsningen på vore fremtidige energiproblemer og miljøproblemer, men kan være en energibærer som passer godt ind i de måder hvorpå vi i fremtiden skal anskaffe og omsætte vedvarende energi. Den passer ydermere med brændselscelleteknologien der i disse år undergår en voldsom udvikling og som allerede i dag har et enormt teknologisk potentiale. Det vil derfor nok ikke være nogen helt dårlig ide at forske i og udvikle en ny teknologi før vi har pådraget os uoverskuelige irreversible miljøbelastninger og/eller den sidste dråbe olie er brændt af.

Referencer:

- [1] International Energy outlook 2003, U.S. Department of Energy, www.eai.doe.gov/oiaf/ieo/index.html.
- [2] "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics", I. Chorkendorff and H. Niemantsverdriet, Wiley-VCH, Weinheim, (2003) ISBN 3-527-30574-2.
- [3] N. D. Marsh og H. Svensmark, Phys. Rev. Lett., **85** (2000), 5004. ibid **81** (1998) 5027. Se også www.dsri.dk/~hsv.

- [4] "The sceptical Environmentalist", B. Lomborg, Cambridge Univ. Press. Cambridge 2001.
- [5] Sir David King, Science **303** (2004) 176.
- [6] Materials for Clean Energy, Nature **414** (2001) 331.
- [7] "Environmental Physics", E. Boeker and R. Van Grondelle, Wiley (1999) ISBN 0 471 997803.
- [8] M. W. Hansen og J. S. Nielsen, Dansk Kemi, Maj (2002) 20.
- [9] "Brint som Energibærer", Dansk Gasteknisk Center A/S (1999) ISBN 87-7795-172-7.
- [10] www.platinum.matthey.com og www.engelhard.com/eibprices/defaultmain.aspx.
- [11] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Nørskov og I. Steengaard, Science **279** (1998) 1913–1915.
- [12] A. Züttel, "Materials for hydrogen storage", Materials Today, Sep. (2003) 18–27.
- [13] H. F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming and F. Trila, J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 3838.
- [14] Freedom Car project, se www.hydrogen.org.au/hydrogen-car.htm
- [15] J. C. Davies, R. M. Nielsen, L. B. Thomsen and I. Chorkendorff, Á. Logadóttir, Z. Lodziana J. K. Nørskov, W. Li and B. Hammer, S. R. Longwitz, J. Schnadt, E. K. Vestergaard, R. T. Vang and F. Besenbacher submitted for Fuel Cell (2003).
- [16] B. Hammer and J. K. Nørskov, Adv. Catal. **45** (2000) 71.



Ib Chorkendorff er professor i heterogen katalyse og leder af ICAT (www.icat.dtu.dk) i en delt stilling mellem Institut for Fysik og Institut for Kemiteknik på DTU. Ib Chorkendorffs forskningsområde ligger i grænsefladen fysik/kemi og omfatter overfladefysik og materialefysik anvendt i forbindelse med heterogen katalyse og energiproduktion.