



I 2020 skal 50% af danskernes elforbrug komme fra vindenergi.

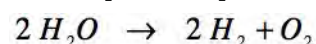
Nytænkning i brændselscellemembraner

Brændselscellen blev alment kendt som vandgenererende kraftværk i 1960'ernes rumprogrammer. I dag er den en vigtig brik i energipuslespillet, og udviklingen fortsætter – bl.a. gennem arkitektonisk nytænkning af dens hjerte: en polymermembran.

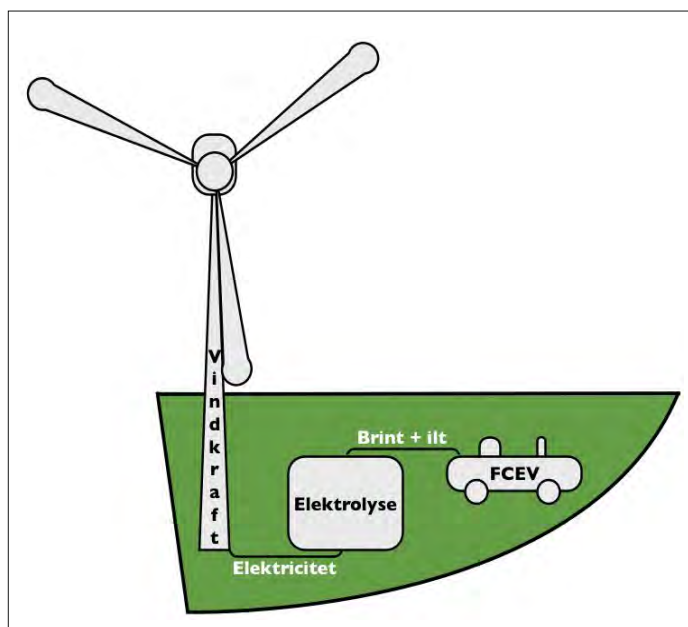
Af Mads Møller Nielsen, Katja Jankova, Søren Hvilsted, Dansk Polymercenter, DTU Kemiteknik

Når Danmarks regering har indgået en energiaftale, hvor rundt regnet 35% af nationens energibehov skal dækkes gennem vedvarende energi og 50% af elektricitetsforbruget skal komme fra vindenergi i 2020 (mod 23% i 2012), så har det afgørende betydning, at den strøm, der genereres på tidspunkter af døgnet eller året, hvor vi ikke har behov for den, ikke går til spilde [1]. En løsning på dette problem er, at overskydende energi bruges

til at drive elektrolyse af vand som derved spaltes i sine grundkomponenter brint (H_2) og ilt (O_2):



Disse to gasser udgør tilsammen reagenserne - brændstoffet som man vil sige i denne sammenhæng - til den type brændselsceller (PEMFC = *proton exchange membrane fuel cell*) man anvender i elbiler (FCEV = *fuel cell electric vehicle*). Elbiler er i disse år genstand for megen fokus grundet minimal lokal forurening og reducerede støjgener. Dertil kommer, at brint,

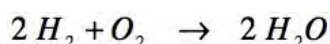


Figur 1. Overskydende el fra vindenergi bruges til at elektrolysere vand til ilt og brint som tankes på brændselscelledrevne elbiler.

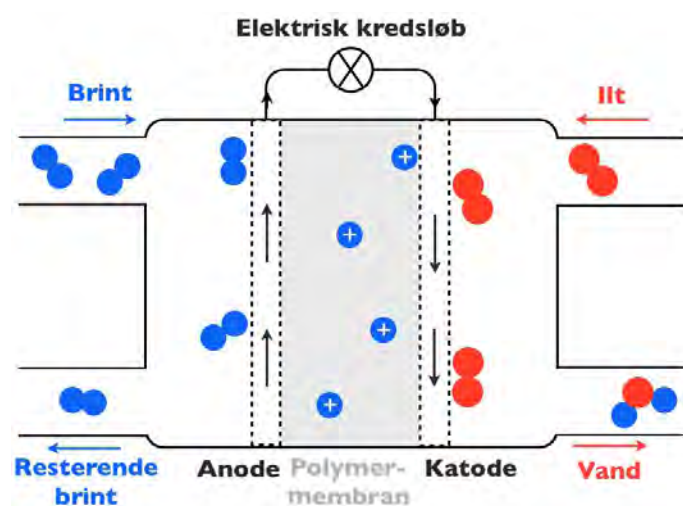
der ligesom metanol ligeledes kan bruges som brændstof, også fremstilles fra en anden energiresource i tidsånden: biomasse. Således skal potentialet i brændselscellen også ses ift. situationen i dag, hvor fossile brændsler er førstevalget i transportsektoren. Et stærkt fysiker-argument for brændselscellen er, at den – modsat forbrændingsmotoren – ikke er begrænset af Carnot-cyklussen, en model, der beskriver den maks. tilførte energi, som kan omdannes til arbejde i en varmekraftmaskine (i det ideelle tilfælde). Således kan man med en brændselscelle opnå langt mindre energitab i omdannelsen fra kemisk energi til elektricitet [2].

Processen fra høst af vindkraft til FCEV-brændstof er skitseret i figur 1.

I PEMFC produceres strøm gennem det, der i princippet er den modsatte reaktion af den, der finder sted i elektrolysen, dvs. der dannes elektrisk strøm frem for at den forbruges:



Den elektrokemiske proces er vist skematisk i figur 2.



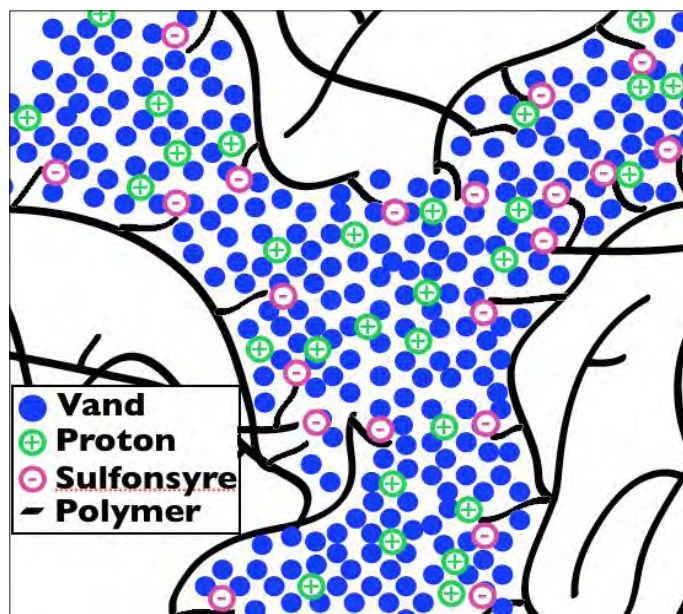
Figur 2. I en PEMFC spaltes brint i protoner og elektroner ved anoden, og mens protonerne bevæger sig gennem den protonledende polymermembran, løber elektronerne til katoden, hvor det eneste spildprodukt, vand, dannes.

■ Boks 1. Protonens vandring i membranen

Grotthuss-mekanismen: Protoner bevæger sig fra syregruppe til syregruppe - ligesom en spand med vand skifter hænder mellem mennesker på række, som forsøger at slukke en ildebrand.

Fartøjsmekanismen: Protoner bundet til vandmolekyler transporteres uafhængigt af syregrupperne gennem membranen.

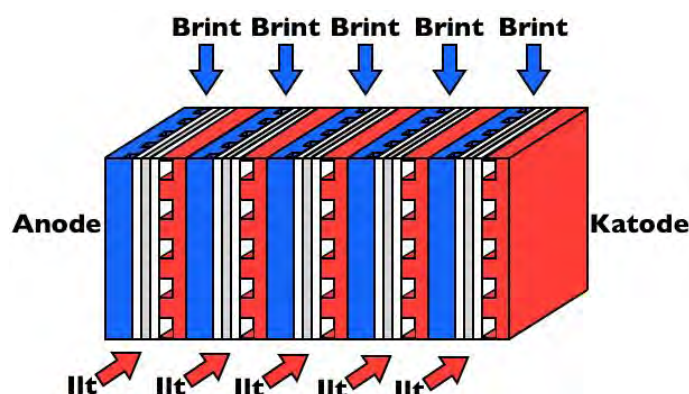
Brint tilføres anoden (den negative elektrode), hvor den spaltes i protoner og elektroner. Protonerne bevæger sig gennem vandkanaler (figur 3) fra den ene side af en avanceret polymermembran til den anden [3] (ordet "polymer" er græsk for "mange dele" og dækker det, at mange molekyler er bundet til hinanden i lange kæder; et eksempel herpå er plast). De forskellige mekanismer er beskrevet i boks 1. Elektronerne løber i et elektrisk kredsløb til katoden (den positive elektrode), hvor de sammen med protonerne og ilt danner det eneste spildprodukt: vand. Interessant nok var det en kombination af produkterne elektricitet og (drikke)vand, der fik NASA til at investere massivt i udviklingen af brændselsceller til Apollo-ekspeditionerne i anden halvdel af sidste århundrede.



Figur 3. Protonerne bevæger sig over polymermembranen gennem vandkanaler, så det er vigtigt at opnå den rigtige balance mellem vandskyende og -elskende grupper.

Polymermembran og elektrodemateriale presses typisk sammen til én komponent (MEA = *membrane electrode assembly*). Sammen med endepladerne, der, via de til formålet designede kanaler, bringer ilt og brint i kontakt med MEA'en, udgør de en enkeltcelle. En enkeltcelle producerer 0,5-1,0 V, så for at opnå den større kapacitet, der skal til for at flytte eksempelvis en bil, bliver adskillige enkeltceller arrangeret i stakke i serie (figur 4, side 20).

Selvom PEMFC nu er nået til et punkt, hvor de er kommercielt tilgængelige, så står man stadig overfor nogle udfordringer, før de kan blive konkurrencedygtige ift. forbrændingsmotorer. F.eks. er der flere fordele ved at drive brændselscellen ved højere temperaturer, og desuden spiller levetid og pris vigtige roller. Forskning i membranen er her et vigtigt punkt, da den er med til at afgøre, under hvilke omstændigheder brændselscellen kan virke.



Figur 4. Brændselsceller stakkes i serie for at opnå tilstrækkelig store kapaciteter.

Membrandesign

For at en polymermembran kan bruges som PEM, skal den leve op til visse krav (boks 2). Bl.a. skal den kunne klare de betingelser, som brændselscellen drives under, uden at dekomponere. Den skal have en kemisk og fysisk formulering, som muliggør protonledning, og så skal den virke som barriere for reagensgasser samt elektroner. Et eksempel på en *state-of-the-art* PEM er den perfluorede og sulfonsyre-funktionaliserede (-SO₃H) Nafion® (figur 5). Den længste sammenhængende kæde (*backbonet*) er her særdeles vandskyende (hydrofob) og klarer temperaturer på over 100°C, hvor vand som bekendt antager gasform og bliver til damp. PEMFC som virker i et vandigt miljø bliver af denne årsag typisk drevet ved 80°C. Der findes imidlertid en version af PEMFC, som kan virke ved højere temperaturer. I den er sulfonsyre erstattet med fosforsyre (-PO(OH)₂) som protonledende gruppe, og fosforsyre (H₃PO₄) erstatter vand i ionkanalerne.

■ Boks 2. Krav til PEM

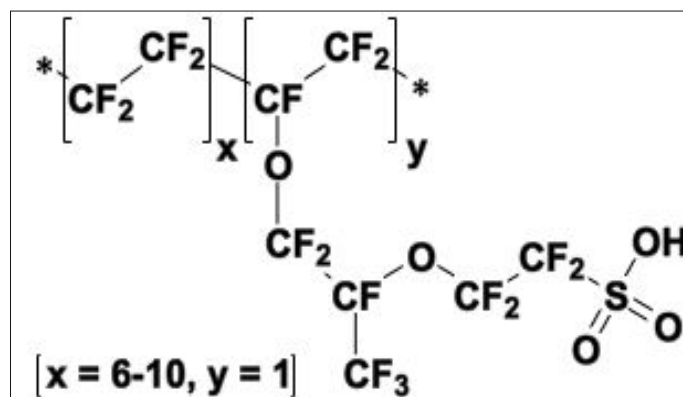
Protonledningsevne. Syregrupper inkorporeres, f.eks. sulfonsyre. Dannelsen af vandholdige ionkanaler er afgørende for protonledningsevnen.

Kemisk, mekanisk og termisk stabilitet. *Backbonet* vælges, så det er vandskyende, kemisk stabilt og har en tilpas høj glasovergangstemperatur (herover mister polymeren sin karakteristiske struktur). Det er vigtigt, at membranen ikke ændrer sine dimensioner væsentligt i takt med forskelle i fugtighedsgrad og temperatur.

Gasigennemtrængelighed. Sikrer den kontrollerede cellereaktion.

Elektrisk isolering. De fleste polymerer er faktisk elektrisk isolerende.

Balancen mellem vandskyende og vandelskende (hydrofile) dele af polymeren er afgørende for, hvorvidt den ved membrandannelse viser sig at have sammenhængende ionkanaler, og hvorvidt den bevarer sin struktur, når den kommer i kontakt med vand. Det er med afsæt heri, at forskere over det meste af verden arbejder med målsætningen om, at finde frem til en kemisk struktur, som kan give forbedrede egenskaber ift. nutidens mest avancerede membraner. Dvs. holdbarhed, ydeevne og pris, hvor Nafion® og lignende strukturer kommer til kort [4]. Udviklingen af nye syntesemetoder gennem de senere år har bidraget med flere til rådighed stående arkitektoniske redskaber, så det er mere eller mindre kun fantasien (og kemien), der afgør, hvilke kemiske strukturer vi kan skabe.



Figur 5. Kemisk struktur af en benchmark PEM: Nafion®

■ Boks 3. Nytænkning

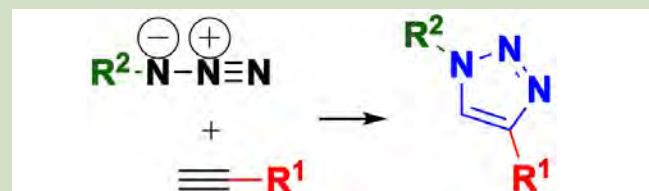


MAProCon (*New Macromolecular Architectures and Functions for Proton Conducting Fuel Cell Membranes*) er et samarbejdsprojekt mellem Danmarks Tekniske Universitet, Syddansk Universitet, Lunds Universitet og Teknologisk Institut (overdraget midtvejs fra IRD A/S). Målsætningen er at bidrage til brændselscellemembranforskningen gennem fremstilling af nytænkende polymerstrukturer. Projektet er fireårigt og løber indtil marts 2013. Senere på foråret vil højdepunkter fra forskningssamarbejdet blive præsenteret på et symposium i IDA Huset.

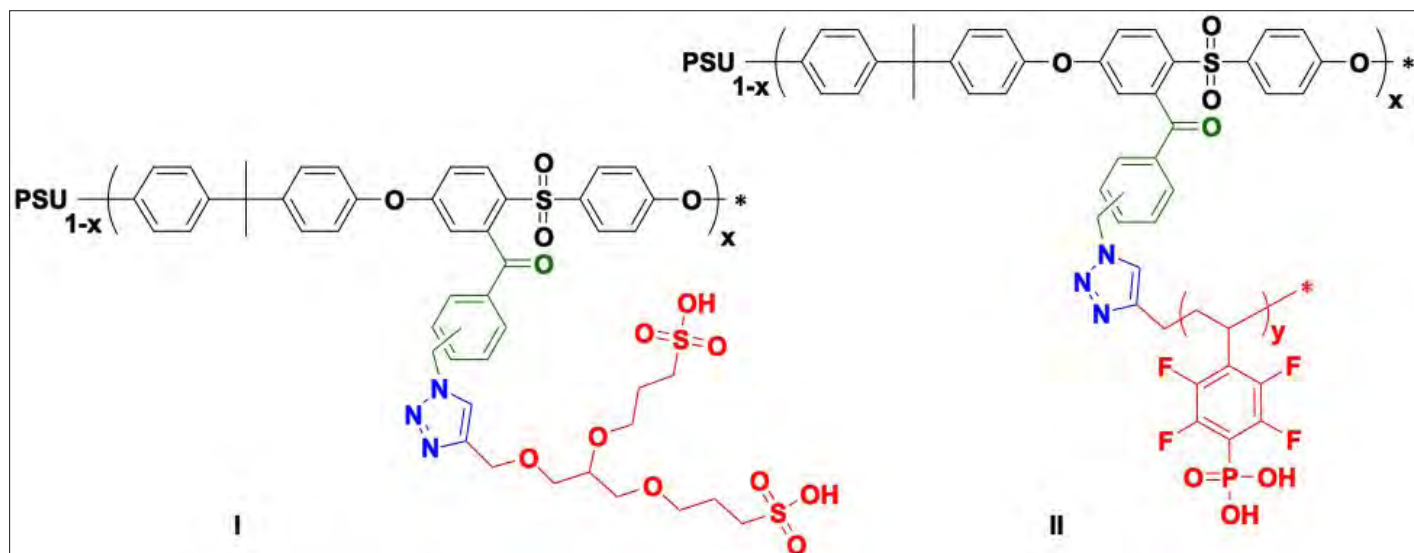
Gennem MAProCon benytter vi forskellige tilgange til polymerarkitektur i nytænkningen af membranen i PEMFC. En af de strategier, vi har fulgt, er at benytte en kommercielt tilgængelig polysulfon som *backbone*, idet den tidligere har vist sig at have god kemisk og termisk stabilitet ud over at være velegnet til membrandannelse (den sorte struktur i figur 6) [5]. Vha. "click"-kemi og atom transfer radikal polymerisering (ATRP)

■ Boks 4. Kemisk værktøjskasse

"Click"-kemi: Meget effektiv reaktion mellem funktionelle molekyler og polymerer. Gennem design af de enkelte byggeblokke udvides horisonten for membranarkitekturen betragteligt. Vi har her benyttet den kobberkatalyserede azid-alkyn-cykloaddition, der resulterer i en substitueret 1,2,3-triazol [7] (R angiver en vilkårlig restdel af molekylet):



Atom transfer radikal polymerisering (ATRP): Polymeriseringsreaktion der muliggør en høj grad af kontrol over nøgleegenskaber som funktionalitet, arkitektur og kædelængde [8].



Figur 6. Produkter fremstillet gennem modificering (grøn), ATRP (kun II) og "click"-kemi.

(boks 4) modificeres polysulfonen til enten at få fleksible strukturer med parvist placerede sulfonsyregrupper eller længere delvist fluorerede sidekæder med fosfonsyre som protonledende gruppe (hvv. I og II i figur 6) [6]. Idéen med at benytte sidekæder med to sulfonsyregrupper er opstået ud fra forventningen om, at en højere lokal koncentration af protonledende grupper kan lede til forbedrede ionkanaler. Tilgangen med fosfonsyre-funktionaliseret delvist fluoreret polymer er med henblik på PEMFC drevet ved temperaturer over 100°C, hvor altså fosforsyre og ikke vand bidrager til protontransporten.

Uden nogen form for optimering af materialerne er der opnået lovende protonledningsevner for begge de nye membraner (se også "Click" i polymerer 1 i september-nummeret [9]). Sandsynligvis kan begge strukturer optimeres yderligere, hvilket vi arbejder på nu. Det bliver spændende at se, om det så bliver på bekostning af andre afgørende egenskaber. Laboratoriearbejde fordrer ofte kompromiser.

Selvom tanken muligvis er let drejet til lejligheden, så er det sjovt at tænke på, hvor lang vejen har været, fra da Neil Armstrong med brændselsceller i sin rumraket satte kursen mod Månen, til vi i dag kan sætte kursen mod arbejde i en brændselscelledrevet bil. Sådan er forskning. Men vi kommer frem.

E-mail

Mads Møller Nielsen: mon@kt.dtu.dk

Søren Hvilsted: sh@kt.dtu.dk

Referencer:

1. http://www.ens.dk/da-DK/UndergrundOgForsyning/VedvarendeEnergi/Vindkraft/Fakta/Noegletal_statistik/Sider/Forside.aspx, 10.09.12.
2. M. Winter, R. J. Brodd (2004), What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, Chemical Reviews 104: 4245-4269.
3. K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster (2004), Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology, Chemical Reviews 104: 4637-4678.
4. S. J. Osborn, M. K. Hassan, G. M. Divoux, D. W. Rhoades, K. A. Mauritz, R. B. Moore (2007), Glass transition temperature of perfluorosulfonic acid ionomers, Macromolecules 40: 3886-3890.
5. O. Savadogo (2004), Emerging membranes for electrochemical systems, Journal of Power Sources 127: 135-161.
6. I. Dimitrov, S. Takamuku, K. Jankova, P. Jannasch, S. Hvilsted (2012), Polysulfone functionalized with phosphonated poly(pentafluorostyrene) grafts for potential fuel cell applications, Macromolecular Rapid Communications 33: 1368-1374.
7. S. Hvilsted (2012), Facile design of biomaterials by "click" chemistry, Polymer International 61: 485-494.
8. K. Matyjaszewski, J. Xia (2001), Atom transfer radical polymerization, Chemical Reviews 101: 2921-2990.
9. S. Hvilsted (2012), "Click" i polymerer 1, Dansk Kemi 93 (9): 44-46.

Nyt om ...

... Frit difluor F_2 i naturen

Fluor, det mest elektronegative grundstof, har hidtil været antaget ikke at findes frit i naturen, da det straks ville reagere med alt. Det er nu blevet påvist, at det findes indesluttet i mineralet antozonit, der er en form af fluorit eller flussspat CaF_2 . Antozonit er også blevet kaldt stinkspat eller stinkende fluorit pga. en ubehagelig lugt, der fremkommer, når man knuser mineralet. Der har været mange forslag til, hvad lugten kunne skyldes: - der har været foreslået ozon og forskellige forbindelser af phosphor, arsen, svovl og selen. Henri Moissan der var den første, der fremstillede elementært fluor, foreslog allerede i 1891, at lugten skyldtes fluor; men først nu er det lykkedes at bevise dette.

Man har nu undersøgt antozonit med faststof-NMR og har iagttaget et højtopløst spektrum af ^{19}F , som svarer til spektret af

F_2 . Man har ud fra spektret kunne udelukke andre oxiderende fluorforbindelser. Og man har ud fra NMR-spektret beregnet, at antozoniten indeholder ca. 0,4 mg F_2 pr. gram mineral. Man har sammenlignet lugten af det knuste mineral med lugten af autentisk F_2 og konkluderer, at de to entydigt har samme lugt.

Nu melder spørgsmålet sig, hvor F_2 kommer fra. Rent CaF_2 er farveløst; bestråles det imidlertid med α - eller γ -stråling bliver det mørkt violet, og antozonit er blå/violet. Der findes uran og thorium i antozonit; man forestiller sig, at det er strålingen fra spaltningen af ^{238}U og ^{235}U samt α -stråling fra deres henfaldsprodukter ^{234}Th , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{210}Pb , og ^{210}Bi , der spalter CaF_2 og giver anledning til dannelse af F_2 .

Carl Th.

Occurrence of Difluorine F_2 in Nature – In Situ Proof and Quantification by NMR Spectroscopy, *Angewandte Chemie International Edition* 51, 2012, side 7847.