

# Kemi for tiden

## Batterier og brændselsceller

Arbejdsark

Eivind M. Skou

Kemisk Institut, Syddansk Universitet



**Kemi Forlaget**

## Indledning

Nedenstående arbejdsark knytter sig til en tilhørende artikel: **Batterier og brændselsceller**, skrevet af Eivind M. Skou, Kemisk Institut, Syddansk Universitet, [ems@chem.sdu.dk](mailto:ems@chem.sdu.dk).

Artiklen er trykt på midtersiderne i dansk kemi, **84, nr. 3, 2003** og er tidligere udsendt til skolerne i classesæt.

Arbejdsarkene behandler ikke kun artiklens indhold, men uddyber mange af emnerne. De er desuden opbygget, så de kan anvendes uafhængigt af artiklen og de kan fint anvendes i forbindelse med undervisning i generel kemi, termodynamik og elektrokemi.

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

### Faktabox om Kemi for tiden

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

**Kemi Forlaget**  
**Slotsgade 23**  
**2000 København K**  
**Telefon: 35 39 00 64**  
**Fax: 35 39 48 14**  
**E-mail: LMFK@skolekom.dk**

## Arbejdsark om nyttevirkninger ved energiomdannelse.

Dette arbejdsark præsenterer en række overvejelser og overslag, som det er nødvendigt at foretage, hvis man skal kunne træffe beslutninger om det mest hensigtsmæssige valg af energikilde til en given opgave. Strengt taget er det valget af energikonverteringsmetode, der underbygges, idet udgangspunktet i alle tilfælde vil være en form for oplagret, kemisk energi, der skal konverteres til mekanisk energi. Hovedvægten vil selvsagt ligge omkring valget mellem en elektrokemisk energikonvertering i modsætning til en mere konventionel konvertering ved hjælp af en forbrændingsmotor i en eller anden form.

I tilgift til dette er det også forsøgt både at anvende og træne begreber og definitioner fra både kemi og fysik, som må forventes at være en del af den ”bagage”, man har med sig fra en ungdomsuddannelse med et overvejende naturvidenskabeligt – teknisk indhold. Denne del er nedenfor forsøgt beskrevet gennem de begreber, som du bør være blevet fortrolig med såvel som de færdigheder, du bør have tilegnet sig, når du har været igennem arbejdsarket.

### Du bør være blevet fortrolig med:

- Energibegrebet, herunder enthalpi, entropi og Gibbs’ fri energi.
- Ækvivalensen mellem kemisk og elektrisk energi, d.v.s. kunne omregne ændringen i Gibbs’ fri energi ved en kemisk reaktion til hvilespændingen af en elektrokemisk celle, hvori den pågældende reaktion foregår.
- Hvilespændingen af en elektrokemisk celle – kontra klemspændingen.
- Nyttevirkning – som forholdet mellem udført arbejde og tilført varme.

### Du bør være blevet sikker i at:

- Opskrive og afstemme kemiske og elektrokemiske reaktioner, når reaktanter og produkter er kendte.
- Beregne enthalpiændringen for en kemisk reaktion ud fra standardenthalpier og på den baggrund afgøre om processen er endoterm eller exoterm.
- Omregne fra stofomsætning til ladningsomsætning for en given elektrokemisk proces d.v.s. kende og kunde anvende Faradays tal (ladningen i Coulomb af et mol elektroner).
- Anvende Ohms lov til at beregne spændingsforskel, strøm eller modstand når to af de tre parametre er kendte.

I en forbrændingsmotor er det forbrændingsvarmen, der omsættes til mekanisk arbejde, mens det i batteriet/brændselscellen er den kemiske energi, der først omsættes til elektrisk energi og derefter til mekanisk energi i elektromotoren.

En forbrændingsmotor kan ikke omsætte forbrændingsvarmen fuldstændigt til mekanisk energi. Det hænger sammen med, at forbrændingsgassen kun udsættes for en begrænset afkøling i motoren, hvorfor kun en del af varmen udnyttes. Kvantitativt udtrykkes dette gennem virkningsgraden eller nyttevirkningen (Carnot virkningsgraden), som er forholdet mellem det arbejde, der vindes, og den varmemængde, der tilføres. For en maskine uden mekaniske tab bliver udtrykket:

$$\text{Nyttevirkning} = \frac{\text{Arbejde}}{\text{Varme}} = \frac{T_h - T_l}{T_h}$$

hvor  $T_h$  er temperaturen i forbrændingskammeret, mens  $T_l$  er temperaturen i udstødningen. I et moderne kraftværk er nytteefficiensen omkring 45%, mens den i en benzinmotor er under 20%.

Det maksimale elektriske arbejde, der kan vindes fra et batteri eller en brændselscelle, er givet ved tabet i kemisk energi (Gibbs' fri energi) som opfylder

$$-\Delta G = zFU_{\text{hvile}}$$

F er faradays konstant, som er ladningen af et mol elektroner = 96500 Coulomb/mol, mens z er det antal ladninger, der omsættes i processen. Da hviles্পændingen  $U_{\text{hvile}}$  udtrykkes i Volt, som er Joule/Coulomb, passer enhederne.

Varmetabet ved en proces er som bekendt lig med entalpietabet  $-\Delta H$ .

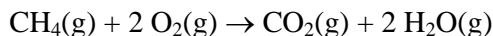
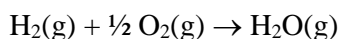
Den maksimale (ideale) nytteefficiens af en brændselscelle er, jf. ovenstående ligning, derfor givet ved forholdet mellem  $\Delta G$  og  $\Delta H$ :

$$\text{Maksimal nytteefficiens} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Forskellen på  $\Delta G$  og  $\Delta H$  skyldes, at ved forbrænding er det ikke kun den kemiske energi, der bliver til varme, der er også et entropibidrag:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Forholdene kan belyses ved at betragte to typiske brændselscellereaktioner, forbrændingen af hydrogen med oxygen til vand og forbrændingen af methan (naturgas) til vand og carbondioxid:



For forbrændingen af hydrogen er  $\Delta G = -228,57 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H = -241,82 \text{ kJ/mol}$  og  $\Delta S = -44,42 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , mens værdierne for forbrændingen af methan er  $\Delta G = -800,78 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H = -802,34 \text{ kJ/mol}$  og  $\Delta S = -5,14 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , alle stoffer i deres standardtilstand og ved 298 K (standardbetingelser).

### Opgave E1

- Antag at hydrogen omsættes i en brændselscelle med en protonledende elektrolyt.
- Opskriv elektrodeprocesserne.
- Beregn hviles্পændingen mellem elektroderne under standardbetingelser. Hvilken er den positive?
- Beregn også brændselscellens ideale nytteefficiens.

Antag at methan omsættes i en brændselscelle med en oxidationledende elektrolyt.

### Opgave E2

- Opskriv elektrodeprocesserne og beregn hvilespændingen mellem elektroderne under standardbetingelser. Hvilken er den positive?
- Beregn også denne brændselscelles ideale nyttevirkning.

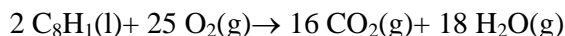
For de fleste reaktioner vil entalpi- og entropiændringerne kun ændre sig lidt med temperaturen. Det betyder, at tilnærmede værdier for ændringen i Gibbs' fri energi let kan beregnes ved andre temperaturer, blot entalpi- og entropiændringerne kendes ved en enkelt temperatur. Man benytter blot ligningen  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

### Opgave E3

- Beregn for de to brændselscellereaktioner ændringen i Gibbs' fri energi ved 1273 K.
- Beregn også hvilespændingen under standardbetingelser for de to brændselscellereaktioner i E1 og E2 ved 1273 K og beregn de ideale nyttevirkninger.
- Hvilken af de to brændselscellereaktioner vil det være mest fordelagtigt at anvende i en brændselscelle, der skal fungere ved en høj temperatur?

Der udvises store anstrengelser for at udvikle katalytiske reformere, der kan omdanne flydende brændsel, som f. eks. benzin, til hydrogen, der kan anvendes i en hydrogen-oxygenbrændselscelle i en elektrisk bil.

Anvendes octan,  $C_8H_{18}$ , som repræsentant for en benzinkulbrinte bliver totalprocessen:



hvad enten octan omsættes i en forbrændingsmotor eller omsættes til hydrogen, der bruges i en brændselscelle. Entalpiændringen for denne proces er  $\Delta H = -10.940 \text{ kJ/mol}$ .

Hydrogen kan f.eks. dannes ved partiel (delvis) oxidation af octan:



eller ved en såkaldt dampreformeringsreaktion:



For reaktion (1) er  $\Delta H = -5.796 \text{ kJ/mol}$ , mens  $\Delta H = 3.350 \text{ kJ/mol}$  for reaktion (2). Den ene reaktion er således *exoterm*, mens den anden er *endoterm*.

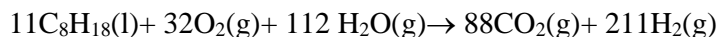
### Opgave E4

Gør rede for, hvilken af reaktionerne der er *endoterm* og hvilken der er *exoterm*.

For at undgå varmeveksling med reformeren (opvarmning eller afkøling) blandes de to reaktioner i et sådant forhold at nettovarmeforbruget bliver 0 (en såkaldt autoterm reaktor)

### Opgave E5

Beregn det forhold, der skal være mellem de to reaktioner, for at varmeudviklingen bliver 0, og vis at  $\Delta H$  for reaktionen:



vil være tæt på 0.

På grund af indre tab vil brændselscellen (se arbejdsark om brændselsceller) kun afgive 0,7 V under drift.

### Opgave E6

Beregn brændselscellens virkningsgrad under disse forhold.

Antag at en benzinmotors virkningsgrad er 20% og at der sker en fuldstændig forbrænding i motoren.

### Opgave E7

Beregn hvor mange kg  $\text{CO}_2$  en brændselscellebil drevet af octan som beskrevet ovenfor vil kunne spare om året sammenlignet med en bil drevet af en benzinmotor (regn med et kørselsbehov på 20.000 km og at bilen at kører 15 km på literen).

## Arbejdsark om batterier

Dette arbejdsark præsenterer de almindeligste genopladelige batterityper. Ud over at beskrive den kemi og elektrokemi, der er baggrunden for deres funktionsmåde, forsøges det også at illustrere baggrunden for både deres stærke og svage sider.

Nedenfor er yderligere beskrevet de begreber, som du bør være blevet fortrolig med såvel som de færdigheder, du bør have tilegnet dig, når du har været igennem arbejdsarket:

### Du bør være blevet fortrolig med:

- Molmasser, d.v.s. ud fra en atommasse tabel kunne beregne molmasser af kemiske forbindelser.
- Oxidationstrin og ioners ladninger.
- Enhederne for energi og effekt.

### Du bør være blevet sikker i at:

- Skelne mellem ekstensive og intensive størrelser f.eks. masse og densitet, strøm og strømtæthed, effekt og effekttæthed.
- Opstille og afstemme kemiske og elektrokemiske reaktioner, når reaktanter og produkter er kendte.
- Omregne fra stoftransport (mol pr sekund) til strøm for en given elektrokemisk proces, d.v.s. kende og kunne bruge Faradays tal (ladningen i Coulomb af et mol elektroner).
- Beregne celledspændingen af en elektrokemisk celle ved hjælp af Nernst' ligning, når standard reduktionspotentialerne for elektrodereaktionerne og koncentrationerne af de indgående kemiske forbindelser er kendte.
- Kunne finde standard reduktionspotentialer ved tabelopslag.
- Anvende Ohms lov til at beregne spændingsforskel, strøm eller modstand når to af de tre parametre er kendte.
- Anvende idealgasligningen til at beregne tryk, volumen eller molantal af en idealgas, når temperaturen og to af de anførte parametre er kendte.

## Nikkel-cadmium batteriet

Et af de mest udbredte genopladelige batterier er nikkel-cadmium batteriet. I den opladede tilstand består den negative elektrode af cadmium, mens den positive elektrode består af nikkel(III)oxyhydroxid,  $\text{NiO}(\text{OH})$ . Elektrolytten er en stærk opløsning af kaliumhydroxid,  $\text{KOH}$ , opsuget i et porøst medium. I den afladede tilstand består den negative elektrode af cadmium(II)hydroxid,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , mens den positive elektrode består af nikkel(II)hydroxid,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

### Opgave b1

- a) Opskriv de to elektrodereaktioner samt totalreaktionen under afladning.
- b) Vil elektrolyttens volumen være konstant under op- og afladning?

I det fuldt afladede batteri indeholder kaliumhydroxidopløsningen 18,3 vægt% kaliumhydroxid og dens massefylde er  $1170 \text{ kg/m}^3$ . Beregn opløsningens molaritet.

Den kraftige hydroxidopløsning betyder at ledningsevnen af elektrolytten er høj (ca.  $0,5 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), men betyder også at den fuldt opladede positive elektrode ikke består af ren  $\text{NiO(OH)}$ , men af et kaliumholdigt, blandet oxyhydroxid,  $\text{K[Ni}_4\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{OH})_2$ .

### Opgave b2

Vis, at også i denne forbindelse er nikkels oxidationstrin +3.

## Energi- og effekttætheder

To vigtige egenskaber af et batteri er energitætheden og effekttætheden. Energitætheden er et udtryk for hvor meget energi, der rummes i et givent volumen (energi pr. liter) eller i en given masse (energi pr. kilo), og er afgørende for, hvor længe et givent batteri kan bruges, før det skal genoplades. Effekttætheden (watt pr liter eller watt pr. kilo) er et udtryk for hvor stor en effekt, batteriet kan aflevere. I et elektrisk håndværktøj vil effekttætheden f.eks. være afgørende for hvor stort et moment, værktøjet kan aflevere, mens energitætheden afgør brugstiden mellem opladningerne. Desværre er det sådan, at en høj energitæthed opnås på bekostning af en lav effekttæthed. En høj energitæthed opnås nemlig ved at pakke elektrodematerialet tæt. Det medfører så, at transporten af de aktive komponenter bliver vanskelig; der er simpelt hen for lidt plads. En optimering af disse to egenskaber til en given anvendelse og pris er en af batterifabrikanternes vigtigste opgaver og vil i høj grad være afgørende for valg af elektrokemisk system ( f.eks. Ni-Cd, Ni-MH eller Lithium) og konstruktionsprincip (en blyakkumulator til en elektrisk truck f.eks. er mange gange dyrere end en blyakkumulator til start af en benzin eller dieselmotor. Truckbatteriet kan til gædning tåle at blive afladet fuldstændigt hver dag, hvad en bilakkumulator absolut ikke kan).

Det er almindeligt i batterilitteraturen at opgive energiindhold i amperetimer, Ah. Eksempelvis vil et moderne nikkel-cadmiumbatteri til elektrisk håndværktøj typisk kunne have specifikationen 12V, 2Ah.

### Opgave b3

- Hvor mange coulomb vil det omtalte Ni-Cd batteri kunne levere under afladning?
- Hvor mange gram  $\text{NiOOH}$  indeholder batteriet, hvis det forudsættes, at det omdannes fuldstændigt til  $\text{Ni(OH)}_2$  under afladningen?
- Beregn på tilsvarende vis, den mængde Cd, der er nødvendig, for at cadmiumelektroden kan levere 1 Ah.
- Beregn batteriets energitæthed, hvis man kun regner med massen af de aktive elektrodematerialer.

Det er de maksimalt mulige kapaciteter (energitætheder) for et givet elektrokemisk system, der kan findes ved denne type beregninger. I praksis vil energitæthederne dog være væsentligt mindre, idet der f.eks. skal være en beholder til indkapslingen, som bidrager til vægten, men som ikke giver noget energibidrag.



#### Opgave b4

Angiv andre faktorer, der betyder at praktiske energitætheder vil være mindre end de teoretisk mulige.

### Nikkel - metalhydridbatterier

Hydrogen er også i forbindelse med batterier et interessant redoxmateriale.

#### Opgave b5

Vis, at der kun går 0,0373 g hydrogen pr amperetime.

Problemet med hydrogen er desværre, at det fylder. Mens metallerne og metaloxider typisk vil fylde mindre end  $1 \text{ cm}^3$  pr amperetime vil hydrogen fylde næsten en liter ved 298 K og 1 bars tryk. Nedkøling til flydende hydrogens temperatur (20 K) er næppe en praktisk mulighed. Derimod er der to andre muligheder: trykflasker og metalhydrider.

En standard ståltrykbeholder til opbevaring af gasser rummer 10 normalkubikmeter (dvs.  $10 \text{ m}^3$  gas ved 298 K og 1 bar). Selve beholderen vejer 50 kg, og trykket er 200 bar ved 298 K, når den er fyldt.

Beregn både antal gram (hydrogen + beholder) pr Ah og antal mL hydrogen pr Ah for tryksat hydrogen.

Disse tal kan dog bringes noget ned ved anvendelse af specielle trykbeholdere af aluminiumslegeringer eller fiberkompositter.

Især til små, transportable batterier eller brændselsceller er trykbeholderløsningen ikke realistisk. I stedet anvendes særlige metallegeringer, der ved tryk lidt over atmosfæretryk kan optage store mængder hydrogen, som så kan afgives igen, når trykket sænkes eller temperaturen hæves.

$\text{LaNi}_5$  er en sådan legering, som kan optage op til 5 mol hydrogen pr formelenhed, når den er fuldstændigt mættet med hydrogen.

#### Opgave b6

Beregn for denne legering både gram pr Ah og mL pr Ah (massefylden kan sættes til  $8400 \text{ kg/m}^3$ ).

Forbindelsen er ikke mekanisk stabil på grund af de gentagne volumenændringer under brug. Derfor bruges i praksis legeringen  $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ , hvor Mm står for mischmetal, en naturligt forekommende blanding af lanthanider og derfor langt billigere end rent La.

### Selvafladning, sikkerhed og overopladning

Selv om celledspændingen i et nikkel-cadmiumbatteri er ca. 1,3 Volt og vands sønderdelingsspænding er 1,23 Volt, finder der kun en ringe vandsønderdeling sted. Det skyldes

bl.a. at der er tale om en stærk saltopløsning, hvor vandkoncentrationen er væsentlig lavere end i rent vand. Det betyder at vandsønderdelingsspændingen bliver højere.

### Opgave b7

- Opskriv ligningen for vandsønderdelingsreaktionen.
- Vis ved anvendelse af Nernst' ligning, at en reduceret vandkoncentration vil medføre en højere sønderdelingsspænding.

En anden årsag til batteriets stabilitet er, at den positive elektrode er en dårlig oxygenelektrode, d.v.s. at selv om spændingen er høj nok til oxygenudvikling, foregår den kun langsomt. Den foregår dog, og det er hovedårsagen til, at nikkel-cadmiumbatterier taber deres ladning ved henstand, de selvaflader. Den udviklede oxygen er i sig selv ikke noget problem, da den diffunderer til den negative elektrode, hvor den oxyderer cadmium, d.v.s. der sker en kemisk selvafladning.

### Opgave b8

Opskriv reaktionsligningen for den kemiske selvafladning d.v.s. den reaktion, der sker ved cadmiumelektroden når den går i forbindelse med den oxygen, der er blevet dannet ved den positive elektrode.

Ved afslutningen af en opladning kan spændingen blive så høj, at der finder gasudvikling sted. Denne gasudvikling kan få trykket inde i batteriet til at stige og betyder, at der skal tages særlige forholdsregler for at fremstille de forseglede, vedligeholdelsesfri batterier, som vi kender i forbindelse med bærbart værktøj, mobiltelefoner og anden bærbar elektronik.

En anvendt metode består i at udnytte selvafladningsprocessen beskrevet ovenfor ved at lade den negative elektrode (cadmiumelektroden) indeholde et overskud af  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Dette betyder, at når den positive elektrode er fuldt omdannet til  $\text{NiOOH}$ , vil der stadig være  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  tilbage. Yderligere opladning vil medføre, at der udvikles oxygen på den positive elektrode, mens den negative elektrode stadig kan reduceres til Cd. Dette forhindrer hydrogenudvikling og eliminerer risikoen for dannelse af knaldgas. Den dannede oxygen oxyderer den Cd, der er dannet ved overladningen, tilbage til  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Da nikkel-cadmiumbatteriets spænding varierer med opladningsgraden analogt med lithiumbatteriet, kan moderne intelligente batteriladere løbende måle batteriets spænding og tilpasse ladestrømmen, så gasudvikling minimeres. Når batteriet er fuldt opladet, leverer laderen en ganske lille strøm (trickle charge), som kompenserer for selvafladningen.

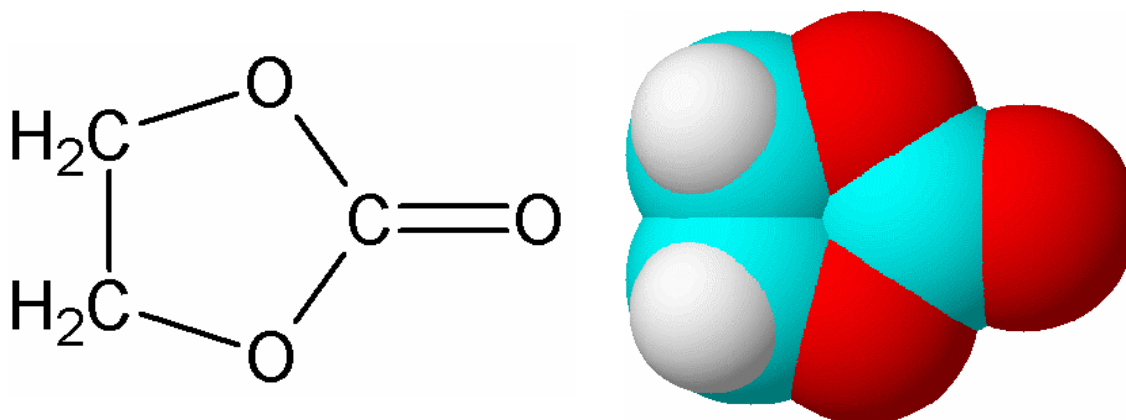
### Opgave b9

- Opskriv reaktionsligningerne for de to elektrodereaktioner under overladning.
- Opskriv også reaktionsligningen for den kemiske "beskyttelsesreaktion" på cadmiumelektroden.

## Lithiumbatterier

I de genopladelige lithiumbatterier sker der en kemisk reaktion mellem elektrolytten og lithiumelektroden, når batteriet samles. Dette medfører dannelsen af en tynd, tæt belægning af ionledende lithiumsalte på overfladen af lithiumelektroden, som beskytter mod videre kemisk

reaktion. Da laget er ionledende fungerer det som et ekstra lag elektrolyt, som ikke forringer batteriets ydelse væsentligt. Da disse batterier ikke indeholder vand, er der under normale betingelser ikke noget problem med gasudvikling. Under meget kraftig overopladning, som normalt ikke vil kunne finde sted i praksis, kan der dog finde en mindre gasudvikling sted. Elektrolytten indeholder bl.a. ethylencarbonat som opløsningsmiddel. Ved meget lave spændinger kan ethylencarbonat reduceres til ethylen. Den frigivne carbonat vil reagere med lithium under dannelse af lithiumcarbonat



**Figur bat1:** Ethylenkarbonat

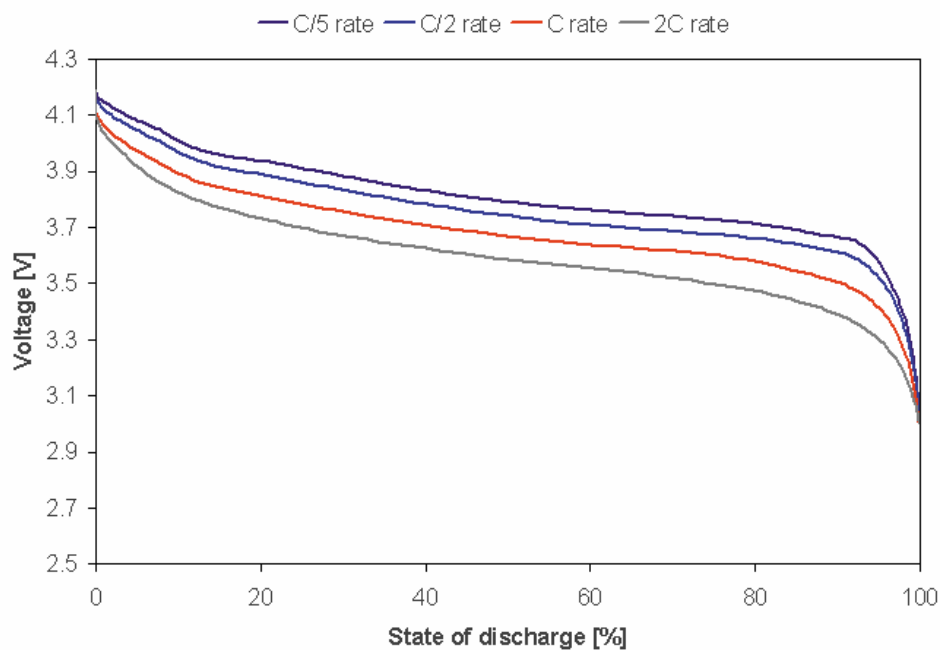
#### Opgave b10

- Opskriv reaktionsligningen for dannelse af ethylencarbonat ved esterdannelse mellem ethylenglycol (1,2-dihydroxyethan) og kulsyre.
- Opskriv også reaktionsligningen for dannelsen af ethylen (ethen) og lithiumcarbonat ved reduktion af ethylencarbonat med lithium

Et genopladeligt lithiumbatteri vil typisk indeholde 25 mg  $\text{LiCoO}_2$  pr  $\text{cm}^2$  elektrodeareal. Når elektroden er fuldt afladet vil sammensætningen af elektrodematerialet være  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ .

#### Opgave b11

- Angiv cobolts gennemsnitlige oxidationstrin i det fuldt opladede materiale og i det fuldt afladede materiale.
- Beregn hvor mange coulomb der udveksles pr.  $\text{cm}^2$  elektrode når elektroden går fra at være fuldt opladet og til at være fuldt afladet.
- Beregn dernæst ved hjælp af figur bat2 strømtætheden under C/2 afladning.
- Beregn en cirkaværdi for modstanden i  $1 \text{ cm}^2$  af elektrolytten.
- Antag at kurvens s-form afspejler ændringen i lithiumkoncentration i den positive elektrode, så den følger Nernst' ligning for en simpel lithiuminterkalationselektrode (se den tilhørende tekst i "Kemi for Tiden") og beregn en tilnærmet værdi for elektrodens standard reduktionspotential i forhold til en lithiumelektrode.



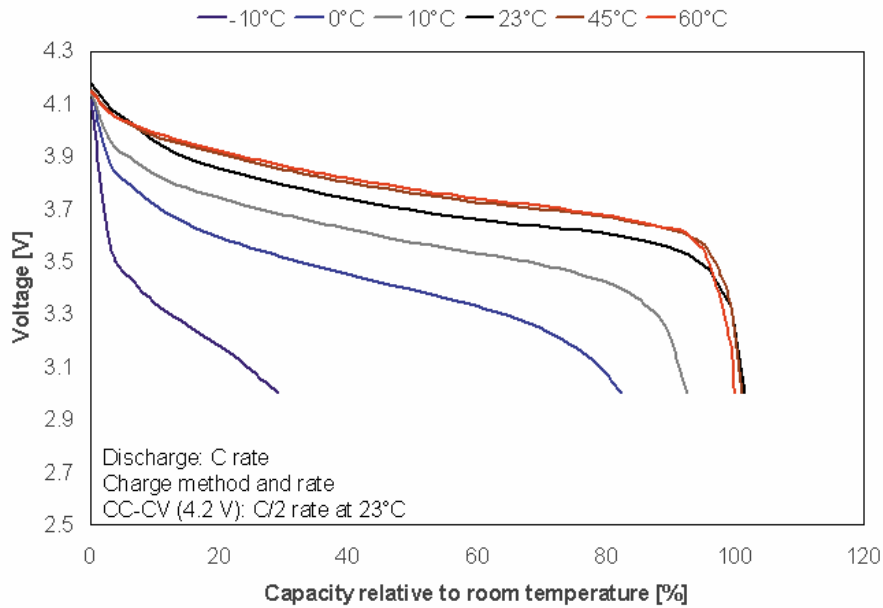
**Figur bat2:** Afladekurver for et lithiumbatteri med en  $\text{LiCoO}_2$  positiv elektrode og en  $\text{Li(C)}$  elektrode (kilde: Danionics A/S).

$\text{Li(C)}$  betyder at elektroden består af en speciel grafit, hvori lithium kan interkaleres. "Discharge: C rate" henviser til den hastighed, hvormed batteriet aflades: C betyder at batteriets ladning, C, aflades på en time; 2C betyder afladning på  $\frac{1}{2}$  time mens C/2 betyder afladning på 2 timer o.s.v. Batterierne aflades med en konstant strøm, og forskellen på kurverne skyldes bl.a. det ohmske spændingsfald i elektrolytten. Gøres strømmen dobbelt så stor, bliver det tilhørende spændingsfald dobbelt så stort, når modstanden er konstant.

Antag at kapaciteten af batteriet i figur bat3 kan udnyttes 100% ved 45 og 60 °C.

### Opgave b12

Benyt figuren til at finde cirkaværdier for de relative energiindhold ved +10 °C og ved -10 °C. Benyt at strømmen holdes konstant under afladningen, samt at det elektriske energiindhold kan beregnes som  $U \cdot I \cdot t$ , hvor  $t$  er afladningstiden.



**Figur bat3:** Afladekurver for lithiumbatteri.

Kurverne er optaget ved forskellige temperaturer, og den højeste temperatur svarer til den øverst liggende kurve (kilde: Danionics A/S). Forskellen mellem kurverne skyldes, ud over en stigende elektrolytmodstand ved lavere temperatur, at elektrodematerialerne ikke kan udnyttes fuldstændigt. Dette hænger sammen med at elektroderne er porøse, opbygget af sammenbundne partikler. Den elektrokemiske proces, der tilfører eller fjerner lithium fra en partikel, sker kun i overfladen af partiklen, hvor den er i kontakt med elektrolytten. Lithium skal derfor kunne diffundere fra det indre af partiklen og ud til overfladen eller omvendt. Denne proces tager tid og foregår langsommere, jo lavere temperaturen er. Er temperaturen under en vis grænse, kan diffusionsprocessen ikke følge med, og elektroden kan ikke udnyttes fuldt ud, d.v.s. overfladen tømmes fuldstændigt for lithium, hvorved spændingen falder til meget lave værdier, før partiklen er fuldstændigt tømt for lithium.

## Arbejdsark om brændselsceller.

Dette arbejdsark er koncentreret om oxygen – hydrogen brændselsceller med platin som elektrodemateriale. Ud over at belyse baggrunden for de katalytiske egenskaber af nanopartikler og deres betydning for prisen af en brændselscelle er også de generelle tabsmekanismer og deres betydning for prisen behandlet. Opbygningen af brændselscellestakke ud fra enkeltceller behandles ligeledes. Også højtemperaturbrændselsceller med keramisk elektrolyt behandles og en udvidelse af brændselscelleprincippet til at omfatte elektrokemiske gassensorer til forbrændingskontrol og membranreaktorer til konvertering af naturgas behandles. I forbindelse med membranreaktorer som et redskab til fremstilling af hydrogen ud fra naturgas introduceres grundlæggende petrokemisk procesteknik.

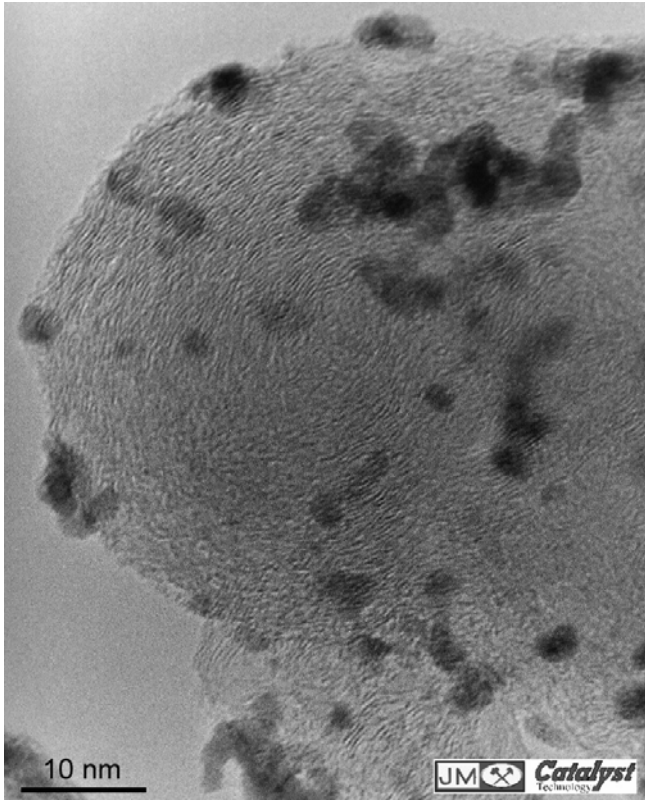
Nedefor er yderligere beskrevet de begreber, som du bør være blevet fortrolig med såvel som de færdigheder, du bør have tilegnet dig, når du har været igennem arbejdsarket:

### Du bør være blevet fortrolig med:

- Energibegrebet, herunder enheder for energi, effekt og effekttæthed.
- Oxidationstrin og ioners ladninger.
- Hvilespændingen af en elektrokemisk celle – kontra klemspændingen.
- At reaktionshastigheden af en reaktion i ligevægt ikke er nul – blot lige stor i begge retninger.

### Du bør være blevet sikker i at:

- Opskrive og afstemme kemiske og elektrokemiske reaktioner, når reaktanter og produkter er kendte.
- Omregne fra stofomsætning til ladningsomsætning for en given elektrokemisk proces, d.v.s. kende og kunne anvende Faradays tal.
- Beregne hvilespændingen af en elektrokemisk celle ved hjælp af Nernst' ligning når koncentrationerne af de indgående kemiske forbindelser kendes.
- Beregne koncentrationen af en komponent i en elektrokemisk reaktion ved hjælp af Nernst' ligning, når hvilespændingen og koncentrationen af de øvrige komponenter kendes.
- Beregne hvilespændinger eller koncentrationsforhold ved hjælp af Nernst' ligning ved forskellige temperaturer.
- Beregne overfladeaktiviteten og den specifikke aktivitet af en katalysator når mængde og gennemsnitlig partikelstørrelse kendes.
- Anvende Ohms lov til at beregne spændingsforskel, strøm eller modstand når to af de tre parametre er kendte.
- Omregne mellem strøm og strømtæthed - modstand og specifik modstand – ledningsevne og specifik ledningsevne.



**Figur fc1:** Elektronmikroskopibillede af en moderne platinbaseret brændselscelle-elektrode (kilde: Johnson-Matthey). Billedet er optaget i et transmissions-elektronmikroskop og viser platinpartikler (de mørke klatter) udfældet på kulpartikler (de lysere klatter). Opløsningsevnen er så høj, at de enkelte atomer i kulpartiklerne kan anes.

### Opgave fc1

Udmål en cirkaværdi for platinpartiklernes diameter og beregn hvor stor en brøkdel af platinatomerne, der sidder i det yderste lag, hvor de vil kunne være katalytisk aktive.

**Hjælp:** Antag at partiklerne er kugleformede og beregn først, hvor mange platinatomer, der kan rummes i kuglen. Dette kan gøres ved at beregne rumfanget af et platinatom, som om den var en kugle med diameteren 2,75 Å. Divideres dette volumen op i platinpartiklens volumen fås en værdi for det totale antal platinatomer i partiklen. Dernæst beregnes antallet af atomer i en kugle med en radius 2,75 Å mindre end partiklen. Dette vil være de platinatomer, der befinder sig i partiklens indre. De resterende atomer må så befinde sig på overfladen.

En vigtig parameter ved beskrivelsen af katalysatorer er overfladearealet pr gram, idet den beskriver hvor meget aktiv katalysator "man får for pengene".

### Opgave fc2

Beregn overfladearealet af platinkatalysatoren i  $\text{m}^2/\text{gram Pt}$ . Platins molarmasse er 195 g/mol. Benyt til beregningen overfladeareal og antal platinatomer pr. partikel beregnet ovenfor

En moderne hydrogen/oxygen brændselscelle vil typisk kunne levere en strømtæthed på  $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$  brændselscelletværsnit.

### Opgave fc3.

Beregn hvor mange hydrogenatomer et platinatom i gennemsnit omsætter pr sekund.



**Figur fc2:** 2,5 kW hydrogen-oxygen-brændselscellestak med polymerelektrolyt produceret af firmaet IRD Fuel Cells A/S. Den indeholder 52 serieforbundne celler, og hver celle har et aktivt areal på  $156 \text{ cm}^2$ .

Den viste brændselscelle vil typisk kunne indeholde  $2 \text{ mg}$  platin pr  $\text{cm}^2$  aktivt areal. Platin er et meget anvendt katalysatormateriale og markedsprisen kan variere en del afhængigt af efterspørgslen. Den vil dog ofte ligge på ca.  $400 \text{ kr}$  pr gram.

### Opgave fc4.

Beregn ud fra denne pris værdien af den mængde platin brændselscellen indeholder

Når der trækkes strøm af en brændselscelle vil spændingen falde. Dette skyldes, at der er en indre modstand,  $R_i$ , med bidrag fra både elektrolytten og elektroderne. Når der løber en strøm,  $I$ , igennem brændselscellen, vil der derfor være et indre spændingsfald, som kan beregnes ved hjælp af Ohm's lov:  $\Delta U_{\text{indre}} = R_i \cdot I$ . Den spænding,  $U$ , der er til rådighed (pol- eller klemspændingen) vil derfor være dette beløb mindre end spændingen af den ubelastede celle,  $U_{\text{hvile}}$ :  $U = U_{\text{hvile}} - R_i \cdot I$ .

Hver enkelt celle i den viste brændselscellestak opereres ved en spænding på  $0,7 \text{ Volt}$ .

### Opgave fc5.

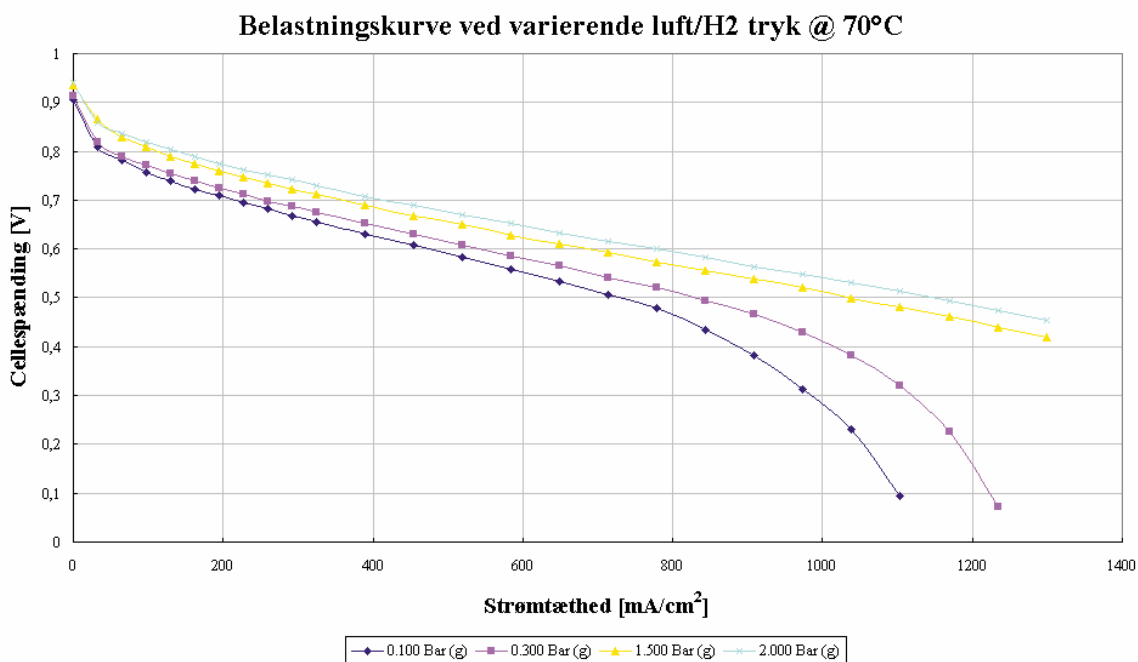
Beregn cellestakkens polspænding,  $U$ , strømstyrken, strømtætheden samt den indre modstand  $R_i$  i en celle (antag at den ubelastede celle vil have en spænding på  $1,23 \text{ Volt}$ ).

Brændselscellers pris opgives ofte i kroner pr kilowatt. Da effekten beregnes som strøm gange polspænding vil den indre modstand have stor betydning for brændselscellens kilowattpris.

### Opgave fc6

- Hvis den indre modstand kan halveres, hvad vil brændselscellestakkens effekt da blive?
- Hvilken indflydelse vil det have på cellestakkens kilowattpris?





**Figur fc3.** Belastningskurver for en brændselscelle (kilde: IRD Fuel Cells A/S). Kurven er fremkommet ved at brændselscellen er belastet med en forudbestemt strøm, og den tilhørende spænding er samtidigt målt. For at kunne sammenligne forskellige celler er strømmen dernæst omregnet til den strøm, der løber igennem en enkelt kvadratcentimeter (strømtætheden).

Kurven i figur fc3 kan opdeles i tre karakteristiske områder.

Ved lave strømbelastninger afviger spændingen ikke meget fra hvilespændingen (spændingen af den ubelastede celle, åbencellespændingen eller ligevægtpotentialet). Modstanden i cellen er her næsten udelukkende bestemt af den ”modstand”, elektrodereaktionerne yder. Denne modstand skyldes at en elektrokemisk reaktion også er en kemisk reaktion, og den må nødvendigvis foregå med en endelig hastighed. Modstanden mod reaktionen viser sig som et bidrag til den indre modstand. Hastigheden af den elektrokemiske reaktion afhænger af den spændingsforskel, der ligger over grænsefladen mellem elektroden og elektrolytten. Den tilhørende strøm vokser kraftigt med denne spændingsforskel (se nedenfor). Det betyder at jo længere cellespændingen er fra hvilespændingen, jo højere vil reaktionshastigheden være, hvilket medfører at modstanden mod reaktionen falder og den tilsvarende elektriske modstand vil falde. Dette viser sig i diagrammet ved at kurven flader ud (bemærk, at hvis kurven er vandret vil en lille ændring i spændingen betyde at strømmen kan gå mod uendeligt, d.v.s. modstanden er blevet 0 (se spm fc7)

Ved større strømbelastninger vil cellespændingen afvige så meget fra hvilespændingen at modstanden overvejende bestemmes af modstanden i elektrolytten, og der vil optræde et lineært stykke i belastningskurven.

Ved meget høje strømstyrker kan der ske det, at brændsel og oxidationsmiddel ikke kan tilføres elektroden i den takt, hvormed de bliver forbrugt. Det kan gå så galt, at koncentrationen ved elektrodeoverfladen i praksis bliver nul, og det vil ikke være muligt at trække yderligere strøm. Dette viser sig i belastningskurven ved, at kurven ved de lave tryk (og dermed lave koncentrationer) afbøjes kraftigt og eventuelt går mod nul.

Den strøm, som elektroderne kan levere vokser eksponentielt med elektrodepotentialets afstand fra hvilespændingen,  $U_{\text{hvile}}$ :

$$i = i_0 \exp(b \cdot (U - U_{\text{hvile}})) \quad \dots(1)$$

hvor  $i_0$  er den såkaldte udvekslingsstrøm. Når en elektrodereaktion er i ligevægt er totalstrømmen nul. Det betyder ikke, at der ikke sker nogen reaktion, blot at reaktionens hastighed er den samme i begge retninger (oxidation og reduktion). Denne "skjulte" strøm kaldes udvekslingsstrømmen. Konstanten  $b$  afhænger både af temperaturen og elektrodereaktionens art. Ledet  $U - U_{\text{hvile}}$  skyldes at spændingerne måles relativt til hvilespændingen (hvor nettostrømmen jo er nul). Den angivne formel gælder kun for den ene af reaktionerne (oxidation eller reduktion), men kan med god tilnærmelse bruges for en belastet brændselscelle.

Når man beskriver belastningskurver opererer man både med den totale indre modstand, som er  $R_i$  i udtrykkene ovenfor og med den lokale indre modstand, som er hældningen af belastningskurven. Mens den totale indre modstand er summen af alle tabene er den lokale indre modstand et mål for det tab, der er dominerende ved den pågældende belastning.

### Opgave fc7

Vis, ved at betragte udtrykket for elektrodestrømmen givet ovenfor (lign. (1)), at hvis  $U$  er meget forskellig fra hvilespændingen, vil det bidrag til modstanden, der skyldes elektrodereaktionen (den lokale modstand), gå mod nul.

I tabellen nedenfor er anført sammenhørende værdier af spænding og strømtæthed for det lineære stykke i belastningskurven i figur fc3 optaget med et tryk af gasserne på 2 bar. Det lineære stykke er domineret af modstanden i elektrolytten og den lokale modstand afspejler derfor elektrolyttens modstand.

Strømtæthed/ (mA/cm <sup>2</sup> )	390	455	520	584	649	714	779	844	909	974
Spænding/V	0,708	0,689	0,671	0,652	0,633	0,615	0,601	0,583	0,563	0,549

### Opgave fc8

- Brug de anførte data til at beregne en tilnærmet værdi for modstanden pr. cm<sup>2</sup> i elektrolytten.
- Beregn ligeledes "effekttætheden" (enhed W/cm<sup>2</sup>) ved strømtætheden 520 mA/cm<sup>2</sup>.

I tabellen nedenfor er anført sammenhørende værdier af spænding og strømtæthed for belastningskurven optaget med et tryk af gasserne på 0,1 bar.

Strømtæthed/ (mA/cm <sup>2</sup> )	32,5	97,4	162	227	292	390	519	649	779	909	1038	1104
Spænding V	0,808	0,757	0,722	0,695	0,668	0,630	0,583	0,534	0,478	0,382	0,232	0,095

### Opgave fc9

- Konstruer effekttæthedskurven (effekttæthed som funktion af strømtæthed).
- Prøv at forklare hvorfor maksimal effekt ikke opnås ved maksimal strøm (som en hjælp kan sammenlignes med den effekttæthedskurve der kan konstrueres for celledataene optaget ved 2 bar).

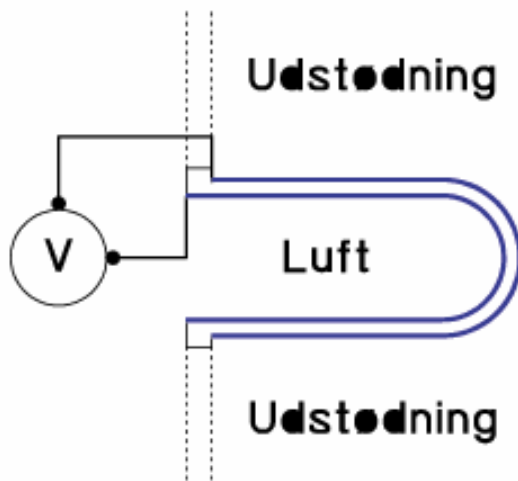
### Opgave fc10

Vis, ved brug af Nernst' ligning, at hvis den oxiderede form af et redoxpar forsvinder, går elektrodepotentialet teoretisk mod minus uendelig.

Når det betænkes, at klemspændingen beregnes som elektrodepotentialet af den positive elektrode minus elektrodepotentialet af den negative elektrode, vil det i praksis betyde, at celledspændingen går mod nul. Situationen kan f. eks. optræde, når oxygen forbruges så hurtigt ved elektrodeoverfladen, at gastransporten i den porøse elektrodestruktur ikke kan følge med..

Belastningskurver som de viste kan også optages med en eksperimentel laboratoriecelle. En sådan kan forholdsvis enkelt opbygges ved hjælp af generelt laboratorieudstyr (se f.eks. Morten Brydensholt m. fl.: Orbit 1 CD, forsøg nr. 398: Brændselscellen. Systime 1996.), men kan også købes gennem forhandlere af undervisningsudstyr (en beskrivelse af den type udstyr kan bl.a. ses på [www.h-tec.com](http://www.h-tec.com)). En vejledning til et forsøg af denne type er vedhæftet som appendiks.

I en benzinmotor forbrændes en blanding af luft og benzindamp til carbondioxid og vanddamp. Den varme forbrændingsgas driver motoerns stempel, hvorved den udvides og afkøles. Temperaturen i forbrændingszonen er så høj, at der kan dannes nitrogenoxider, NO og NO<sub>2</sub>, fra forbrændingluftens nitrogen og oxygen. Afhængigt af forbrændingens effektivitet vil der også være rester af uforbrændte carbonhydrider samt mindre mængder carbonmonooxid. For at fjerne de uønskede komponenter i udstødningsgassen anvendes i moderne bilmotorer en platin-rhodiumkatalysator i udstødningsystemet. Katalysatoren katalyserer både oxidationen af carbonhydrider og carbonmonooxid til carbondioxid og reduktionen af nitrogenoxider til frit nitrogen og kaldes derfor også for en trevejskatalysator. For at katalysatoren skal fungere er forholdet, Lambda, mellem luft og brændstof kritisk. Er forholdet for lille forbrændes brændstoffet ikke ordentligt. Er forholdet for stort bliver motorens forbrænding ujævn, og nitrogenoxiderne vil heller ikke blive fjernet.



**Figur fc4.** Principskitse af Lambdasonde.

Til at overvåge forbrændingen anvendes en Lambdasonde i udstødningen. Lambdasonden måler oxygenindholdet i udstødningsgassen og værdien bruges af motorens styrecomputer til at regulere luft-brændstofforholdet. Opbygningen af en Lambdasonde er vist i figur fc4. Den består af en cylinder af yttrium substitueret zirkoniumoxid (YSZ), der ud over at være et stærkt keramisk materiale også har en høj oxygenionledningsevne ved høj temperatur. Cylinderen er lukket i den ene ende og er anbragt sådan, at den lukkede del rager ind i udstødningsgassen, mens der er adgang for atmosfærisk luft til det indre af cylinderen gennem den åbne ende. På både yderside og inderside af cylinderen er der påført platinelektroder, og der er kontakt til de to elektroder, så spændingsforskellen mellem dem kan måles.

Da YSZ indeholder oxygenioner vil redoxparret oxygen/oxygenioner være tilstede ved begge elektroder og Lambdasonden vil virke som en koncentrationscelle. Da den ene elektrode befinder sig i luft vil spændingsforskellen mellem elektroderne være et mål for oxygenindholdet i udstødningsgassen.

#### **Opgave fc11**

Vis, ved brug af Nernst' ligning, at den spændingsforskel Lambdasonden generer kan skrives som:

$$U_{\text{lambda}} = (RT/4F) \cdot \ln(P_{\text{O}_2, \text{udstødning}}/0,2)$$

hvis oxygens partialtryk i atmosfærisk luft sættes til 0,2 bar.

Lambdasondens signal er ca. 0,5 V når trevejskatalysatoren fungerer bedst.

### Opgave fc12

Antag at sondens temperatur er 300 °C og beregn partialtrykket af oxygen i udstødningsgassen.

En reaktor til partiel (dvs. delvis) oxidation af methan (naturgas) til hydrogen og carbondioxid kan tænkes udført efter samme princip som Lambdasonden d.v.s. som en højtemperaturbrændselscelle med oxygenelektroder på begge sider af en oxygenionledende membran af f.eks. yttrium substitueret zirkoniumoxid (YSZ). Luft ledes ind på den ene side af membranen, mens naturgas ledes ind på den anden side af membranen. Oxygen ekstraheres fra luften, vandrer gennem membranen som oxid-ioner og "afleveres" på den anden side, hvor det kan indgå i oxidationsreaktionen.

### Opgave fc13

Opskriv elektrodereaktionerne og vis, at totalprocessen bliver en transport af oxygen fra den ene side af membranen til den anden.

Ændringen i Gibbs' fri energi  $\Delta G$  for en sådan proces kan udtrykkes som:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

hvor  $p_1$  og  $p_2$  refererer til oxygens partialtryk på de to sider af membranen.

### Opgave fc14

Beregn hvor stort et arbejde (i Joule) der kræves for at oprense et mol oxygen fra luft ved 898 K. Dvs. flytte det fra 0,2 bar til 1 bar.

### Opgave fc15

- Opskriv bruttoreaktionsligningen for den partielle oxidation af methan til hydrogen og carbondioxid i membrancellen.
- Beregn den elektriske energi, der mindst kræves for at producere den oxygenmængde, der skal bruges til produktion af et mol hydrogen i membrancellen.

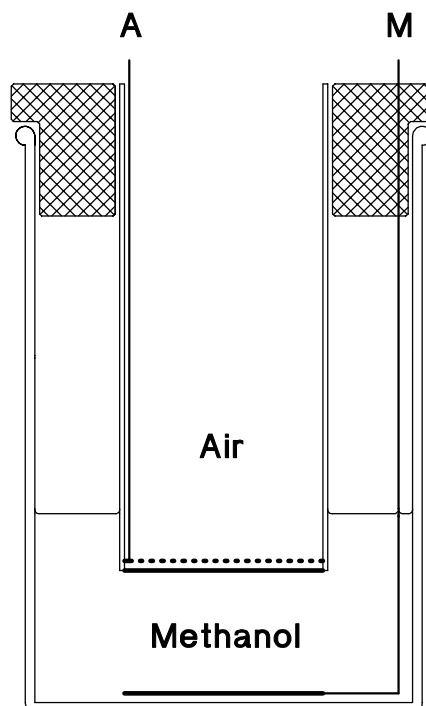
Membrancellen forventes at kunne opereres med en strømtæthed på 0,5 A/cm<sup>2</sup>, og der tænkes anvendt en elektrolyt, der har en tykkelse på 10 µm. Ved 898 K har elektrolytten en specifik ledningsevne (konduktans) på 3 ohm<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> (det betyder at en terning, der er en meter på hver led, vil have en modstand på 1/3 ohm mellem to af fladerne).

### Opgave fc16

- Beregn, hvor mange mol oxygen der produceres i membrancellen pr cm<sup>2</sup> pr sekund?
- Hvilken elektrisk effekt kræver denne produktion når man ser bort fra tab (modstand i elektrolytten)?
- Hvor stort er det ekstra effektforbrug, der er nødvendigt for at overvinde den elektriske modstand i elektrolytten?
- Beregn til slut hvor stort et areal, der er nødvendigt, for at kunne producere hydrogen til en 2,5 kW brændselscelle.

# Strøm-spændingskurver for brændselsceller

## Brændselscellen



Brændselscelleopstillingen brugt i denne øvelse er en direkte methanol brændselscelle med alkalisk elektrolyt<sup>1</sup> og består af et 250 ml plastikbægerglas med en cylindrisk indsats. Bunden af indsatsen er forsynet med en luftelektrode (katoden): En porrøs nikkelelektrode med en PTFE belægning der skal forhindre elektrolytten i at trænge igennem elektrodestrukturen. Dette sikrer fri adgang for luft til den aktive del af elektroden. I bunden af bægerglasset er an-

---

1. Den alkaliske brændselscelle er en meget robust brændselscelle-type (Baconcellen) og blev bl.a. brugt i de amerikanske rumprogrammer i 1960'erne. Demonstrationsbrændselsceller er i dag dog ofte af PEMFC typen (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) med en protonledende polymermembran som elektrolyt og med platin som elektrodemateriale. De kan anvendes som den i øvelsen beskrevne, men elektrodeprocesserne involverer nu protoner og detaljerne i forsøgsgangen må selvfølgelig tilpasses.

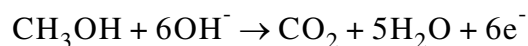
bragt endnu en porrøs nikkelelektrode. Denne elektrode er fuldstændigt mættet med elektrolyt og virker som methanoloxidationselektrode (anode). **Da nikkel opløses af stærke syrer er det vigtigt at der kun anvendes en alkalisk elektrolyt.**

## Elektrolytten

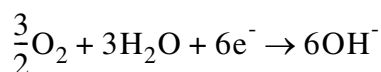
Elektrolyttens primære funktion er at sikre en tilstrækkelig høj ledningsevne så modstandstabene bliver mindst mulige. I denne øvelse bruges en 1 M opløsning af KOH i vand.

## Redoxsystemerne

Methanol oxideres til carbondioxid og vand ved anoden:



Oxygen i luft reduceres ved katoden:



Totalprocessen svarer til forbrænding af methanol med oxygen. Den kemiske energi der frigøres ved reaktionen omdannes direkte til elektrisk energi i brændselscellen hvorimod den omdannes til varme i en normal forbrændingsproces.

## Praktisk udførelse

75 ml af KOH opløsningen hældes i bægerglasset og 5 ml methanol tilsættes.

Den cylindriske indsats med luftelektroden placeres og cellen rystes forsigtigt for at fjerne eventuelle luftbobler fanget under katoden.

Spændingsforskellen mellem methanol og luftelektroderne måles og noteres (åbencellespændingen). Elektroderne forbindes nu gennem en variabel modstand og et amperemeter og modstanden justeres så celledspændingen er ca. 5 mV lavere end åbencellespændingen. Strømmen noteres. Tilsvarende målinger foretages ved spændinger 10, 20, 50, 75, 100, 200, 300 og 400 mV lavere end åbencellespændingen. For at vurdere stabiliteten af cellen kan der også måles ved stigende spændinger (d.v.s. efter målingen ved 400 mV måles igen ved 300 mV o.s.v.). Det er en fordel at afbilde strøm-potentialkuven mens der måles. Hvis en spændingssafvigelse på 400 mV ikke er nok til at drive cellen i masse-transport (kuven begynder at krumme nedad) kan der

måles ved 500 mV eller mere.

## Databehandling

Plot celledspændingen som funktion af strømmen (dette er standard for både batteri- og brændselscellebelastningskurver).

Identificer det område af belastningskurven der er domineret af elektrodereaktionerne, det område der er domineret af modstanden i elektrolytten samt det område, der er domineret af massetransport (hvis det optræder). Bestem en ca. værdi for modstanden i elektrolytten.

Beregn den ideale åbencelledspænding (spændingen uden belastning) ud fra termodynamiske data og sammenlign med den målte værdi. Diskuter mulige årsager til en forskel på de to værdier.

Beregn og afbild brændselscellens effekt som funktion af strømmen og find den belastning (strøm) hvor cellen vil afgive sin største effekt. Hvis dette ikke finder sted ved den største strøm diskuter da årsagen.