



Resultaten en bevindingen van project

PEMFC Efficiency

Dit rapport is onderdeel van de projectencatalogus energie-innovatie. Tussen 2005 en 2011 kregen ruim 1000 innovatieve onderzoeks- en praktijkprojecten subsidie. Ze delen hun resultaten en bevindingen, ter inspiratie voor nieuwe onderzoeks- en productideeën. De subsidies werden verleend door de energie-innovatieprogramma's Energie Onderzoek Subsidie (EOS) en Innovatie Agenda Energie (IAE).

Datum September 2009
Status Definitief

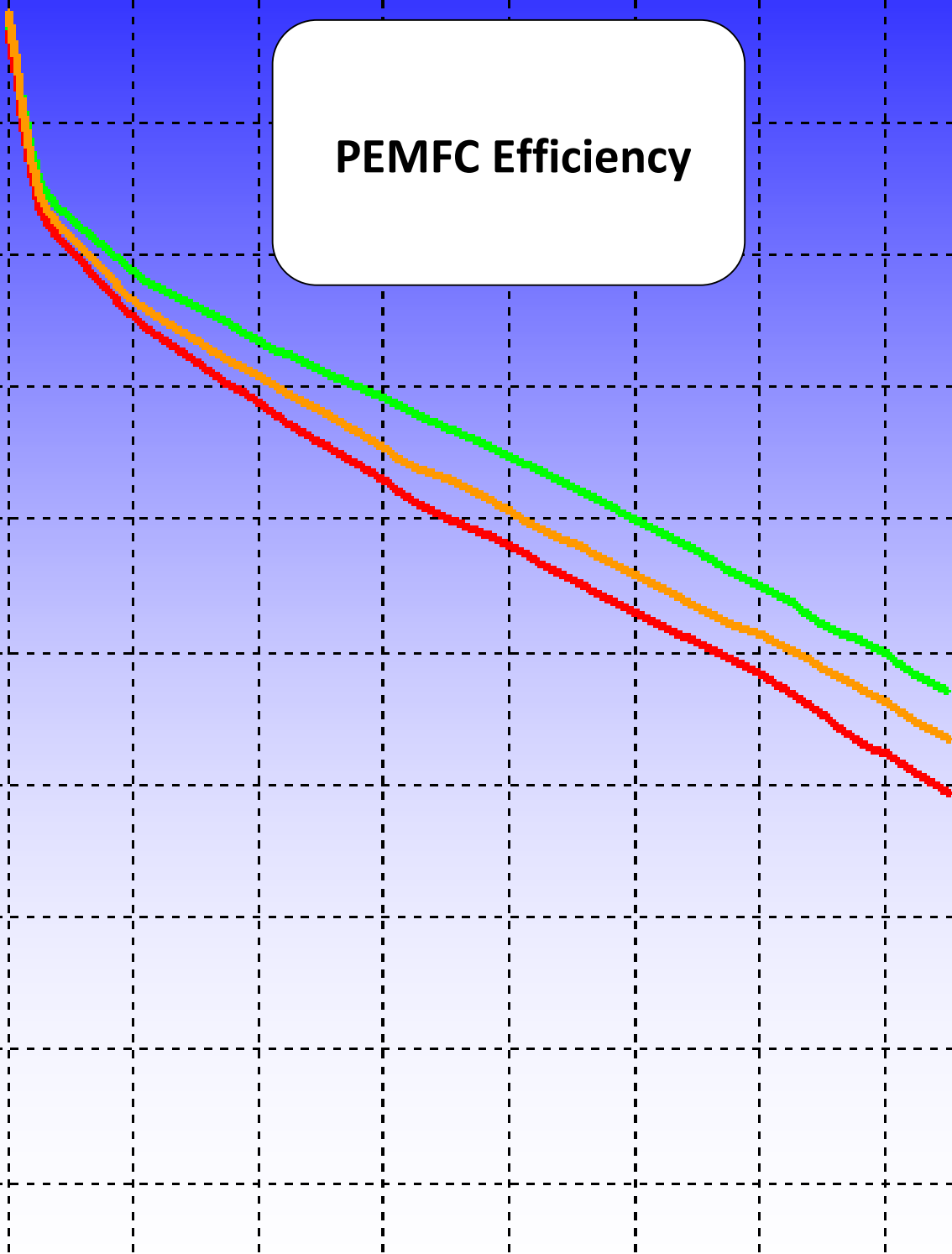
NedStack Fuel Cell Technology B.V., e.a.
in opdracht van Agentschap NL

Colofon

Projectnaam	PEMFC Efficiency
Programma	Energie Onderzoek Subsidie
Regeling	Lange Termijn
Projectnummer	EOSLT03006
Contactpersoon	NedStack Fuel Cell Technology B.V.

*Hoewel dit rapport met de grootst mogelijke zorg is samengesteld kan
Agentschap NL geen enkele aansprakelijkheid aanvaarden voor eventuele fouten.*

PEMFC Efficiency



Inhoudsopgave

Samenvatting	3
Inleiding en doelstelling	4
Resultaten en discussie	7
Vaststellen huidige efficiency verliezen	7
Verhogen elektrochemisch actief Pt oppervlak	8
Bedrijfscondities	8
Katalysatortype	9
Membraantype	9
Conclusies	10
Literatuurlijst	11

Samenvatting

De efficiëntie van een Proton Exchange Membrane brandstofcel hangt van de prestatie van zijn componenten: kathode, membraan, anode, gasdiffusielagen en celplaten. Bij elektrische belasting daalt de celspanning: het totale prestatieverlies, de overpotential, bestaat uit activering van anode en vooral kathode, de Ohmse verliezen in de cel en de concentratie-overpotential, veroorzaakt door massatransportlimitering (vooral H^+ , O_2). Doel van het project is inzicht krijgen in de oorzaken van prestatieverlies in de NedStack MEA (membrane electrode assembly).

Met behulp van impedantiemetingen is het mogelijk om de interne weerstanden van een MEA te bepalen. Hiermee kan de achterliggende oorzaak van een beter/slechter presterende MEA bepaald worden.

Bedrijfscondities bepalen in grote mate de prestatie van de PEM brandstofcel. Vooral bij hogere elektrische belasting is de temperatuurgevoeligheid van de NedStack MEA groter. Lagere temperatuur zorgt dan voor verminderde omzettingsskinetiek van de electrochemische reacties en hogere temperatuur zorgt dan voor verminderde protongeleiding in het membraan. De vochtuithouding is kritisch voor die protongeleiding. Bij de huidige membraandikte kan, bij 80% RH aan kathodezijde en 65 °C bedrijfstemperatuur de anodebevochtiging vrijwel achterwege blijven, met behoud van de efficiency van de MEA.

Elektrische efficiency hangt sterk af van de hoeveelheid beschikbaar platina katalysatoroppervlak in een MEA. Er is gewerkt aan het ongedaan maken van de natuurlijke agglomeratie van Pt/koolstof katalysatordeeltjes. Een optimale verkleiningsduur is gevonden. Ook is gekeken naar de prestatie van een Platina legering. Deze blijkt een 30% hogere katalytische activiteit te hebben dan puur Pt.

Er is ook onderzoek verricht naar de optimale hoeveelheid protongeleidend polymeer in de katalysatorlaag.

De membraanfuncties, protongeleiding, gassenafscheiding en elektrische isolatie bepalen ook sterk de efficiency van een MEA. Er is gekeken naar een prototype verstevigd membraan. In het verstevigde membraan is het polymeer versterkt met een polymeervezel matrix, die voor verhoogde x-y stabiliteit zorgt in het vlak van het membraan. Deze modificaties, die in principe voor een verhoogde levensduur zorgen, hebben niet geleid tot een significant verminderde prestatie van de MEA.

Resumerend is het inzicht in de efficiency-bepalende parameters van de PEM brandstofcel bij NedStack toegenomen, mede dankzij de in het project ontwikkelde diagnostische tools. Er is kennis opgebouwd over hoe die prestatie te verbeteren, door modificatie van katalysator en membraan, waarbij de rol van bedrijfscondities als temperatuur en vochtigheid in ogenschouw zijn genomen.

NedStack is met deze kennis in staat een ontwikkelingstraject te doorlopen, om uiteindelijk prototypen van PEM brandstofcel te vervaardigen die bij een gegeven set bedrijfscondities optimale prestatie/elektrische efficiency leveren.

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, regeling EOS: Lange Termijn uitgevoerd door SenterNovem, onder nummer EOSLT03006.

Inleiding en doelstelling

De efficiëntie van een Proton Exchange Membrane brandstofcel hangt van de prestatie van zijn componenten: kathode, membraan, anode, gasdiffusielagen en celplaten

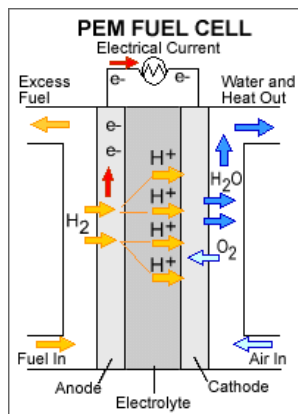
Aan de anode vindt de oxidatie van waterstof plaats:



Aan de kathode vindt de reductie van zuurstof plaats



De protonen diffunderen hierbij door het gasdichte en elektrisch isolerende membraan van anode naar kathode (figuur 1).



Figuur 1: werking van een PEM brandstofcel

(Bron: http://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_fuel_cell)

De celspanning van een brandstofcel bij een bepaalde stroomdichtheid is als volgt te beschrijven:

$$E_{cell} = E_{rev(p\text{H}_2, p\text{O}_2, T)} - \eta_{ORR} - \eta_{HOR} - iR_{\Omega}$$

De reversibele celspanning bij 65 °C en atmosferische gasdruk ligt rond de 1.17 V. De celspanning bij een bepaalde stroomdichtheid komt overeen met de thermodynamische, reversibele celspanning verminderd met de overpotentialen η_{ORR} en η_{HOR} voor respectievelijk de activering van de zuurstofreductie (ORR) aan de kathode (+massatransportverlies) en de waterstofoxidatie (HOR) aan de anode (+massatransportverlies) en met Ohmse verliezen iR_{Ω} door inwendige weerstanden (membraan en katalytische laag; contactweerstand tussen cel en bipolairplaat).

Anode

In het algemeen wordt de anode, indien puur waterstof gebruikt wordt en geen reformaat gas, als een redelijk probleemloze elektrode gezien. De kinetiek van de waterstofoxidatie is

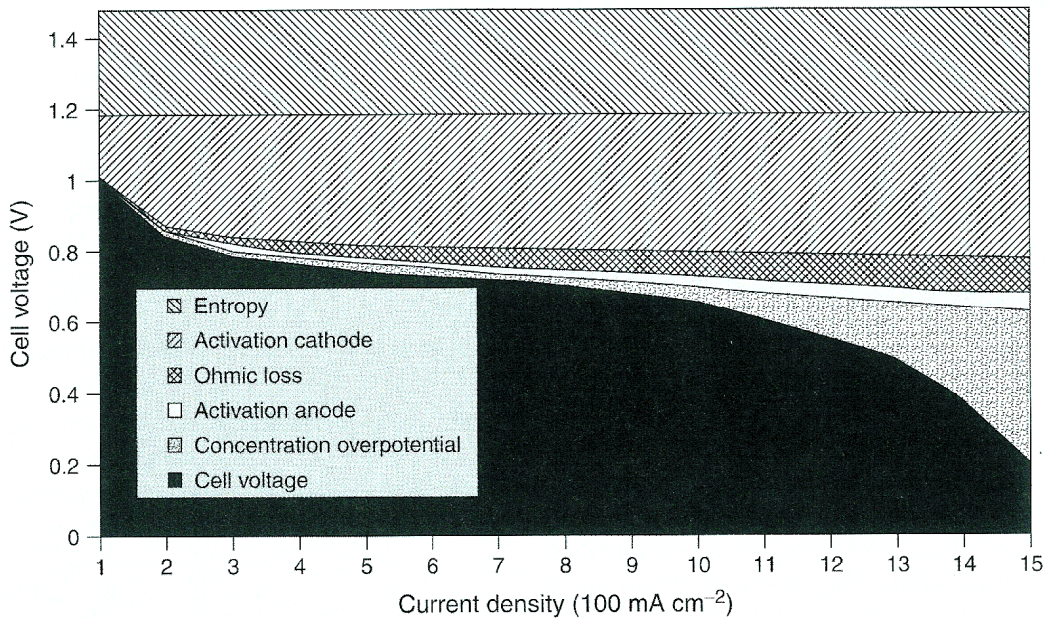
10^6 maal hoger dan de zuurstofreductie aan kathode-zijde (Hoogers 2003). Kritisch hier is vooral het watergehalte in de katalytische laag en in het membraan aan anode-zijde. De anode-prestatie hangt af van de katalytische reactie, die een zeer goede kinetiek heeft, en de protongeleiding, die ionomeer (iongeleidend polymeer)/water gehalte afhankelijk is.

Membraan

Het membraan heeft als functie protonen te geleiden en de gassen van kathode en anode gescheiden te houden. Hoe dunner het membraan is, hoe minder protonweerstand er is, maar ook, hoe meer oversteek er is van waterstof van anode naar kathodezijde, hetgeen de efficiëntie verlaagt. De uitdaging is hier een zo dun mogelijk membraan te gebruiken, met zo laag mogelijke protonweerstand, zonder dat gasoversteek voor significante prestatievermindering van de cel zorgt.

Kathode

De kathode wordt in het algemeen gezien (Wind et al. 2003) als de elektrode waar de meeste efficiency-verliezen optreden. Dit is zichtbaar gemaakt in onderstaande j-V curve die een polarisatiekarakteristiek van een PEM brandstofcel toont.



Figuur 2: j-V curve met efficiency verliezen opgedeeld naar brandstofcelcomponent; overgenomen uit (Wind 2003)

Het totale prestatieverlies (figuur 2), de overpotentiaal, bestaat uit activering van anode en vooral kathode, de Ohmse verliezen in de cel en de concentratie-overpotentiaal, veroorzaakt door massatransportlimitering (vooral H^+ , O_2).

Zuurstofreductiekinetiek

De gekatalyseerde reductie van zuurstof heeft een veel lagere (10^6 maal) kinetiek dan de waterstofoxidatie van de anode. De kathode is in grote mate verantwoordelijk voor het exponentiele verval van de celspanning bij lage stroomdichtheden, in de buurt van de open-

circuitspanning. De reductie van zuurstof tot water in de kathode kan alleen plaatsvinden als zowel zuurstof, protonen en elektronen aan het oppervlak van de katalysator samenkomen. De grootte van het 3-fasen oppervlak tussen Nafion/katalysator/O₂ is een van de kritische parameters voor de kinetiek van de zuurstofreductie. Verhoging van het specifieke Pt oppervlak wordt verkregen door hogere dispersie van het Pt op de kooldrager. Hiervoor wordt een kooldrager met hoger specifiek oppervlak gebruikt.

In onderzoek ter verhoging van de intrinsieke katalytische activiteit van de katalysator zijn inmiddels veel Pt legeringen onderzocht (Ralph 2002). Gebruik in NedStack MEAs zou tot verbetering van de MEA prestaties moeten leiden.

Voorts is ook het massatransport van H⁺ en O₂ in de katalytische laag van belang. Die hangt sterk af van de hoeveelheid en distributie van het meegemengde Nafion (H⁺ fase) en de porositeit (O₂ fase) van de katalytische laag.

Protongeleiding in elektrode:

Het Nafiongehalte en de manier waarop het in de Pt/koolstofdeeltjeslaag verdeeld zit bepalen het totale electroactieve oppervlak van de katalysator. Het Nafiongehalte moet zodanig groot zijn dat een percolerend netwerk ontstaat dat in staat is de protonen van het membraan door de gehele elektrodel laag naar het katalysatoroppervlak te leiden. De verdeling en laagdikte van het Nafion op het Pt/kooloppervlak is sterk afhankelijk van het gekozen oplosmiddel (Nafion moleculair opgelost of colloïdaal), de oppervlaktechemie van de koolstof drager van de katalysator (adhesie Nafion / kool) en de manier van drogen van de inktlaag.

Zuurstoftransport in elektrode

De poriën in de elektrodel laag moeten een percolerend netwerk vormen die zuurstof van de gaskanalen in de bipolairplaat naar het (met Nafion bedekte) katalysatoroppervlak kan leiden. Indien de Nafionlaagdikte te groot is, zullen er diffusiebeperkingen van het zuurstof optreden en kunnen er zelfs gasporiën geblokkeerd worden. Er is dus een optimum in Nafion- en gasporiegehalte in de elektrode-laag die voor ieder nieuw katalysatormateriaal en oplosmiddel in de inkt bepaald dient te worden.

Watermanagement

Protongeleiding in Nafion is sterk afhankelijk van het watergehalte in het Nafion. Er is om die reden een minimale waterhoeveelheid nodig in de elektrode, om de protongeleiding te behouden. Om die reden worden de gassen bevochtigd. Water is natuurlijk ook een reactieproduct bij de kathode. Echter, bij teveel water in vloeibare vorm kunnen gasporiën vollopen, waardoor zuurstoftransport gehinderd wordt.

Doelstelling

Doel van het project is inzicht krijgen in de oorzaken van prestatieverlies in de NedStack MEA.

Resultaatverwachting

De volgende resultaten worden verwacht als uitkomst van het project:

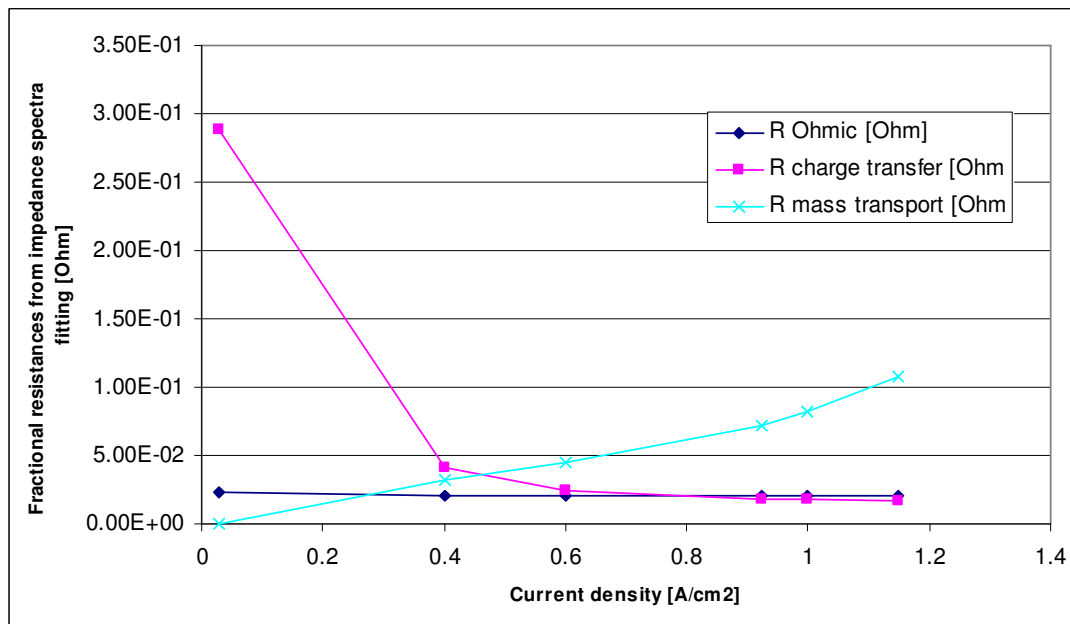
- inventarisatie van bekende en tot op heden onbekende verliezen in PEM brandstofcellen.

- Verdieping van de kennis van NedStack op het gebied van katalysatoren en membranen, en diffusie van deze nieuwe kennis naar de Nederlandse kennis infrastructuur, in het bijzonder ECN.
- Uiteindelijk, een brandstofcel met een betere prestatie, d.w.z. een hogere celspanning bij een bepaalde stroomdichtheid. Een hogere celspanning betekent een evenredig hogere efficiency.

Resultaten en discussie

Vaststellen huidige efficiency verliezen

De drie belangrijkste processen die de prestatie van een PEM brandstofcel bepalen zijn de proton geleiding in het membraan en de elektron geleiding, de omzetting van zuurstof naar water aan de kathode en het transport van zuurstof van buiten de brandstofcel naar het katalysatoroppervlak in de kathode. Optimalisatie van ieder van deze processen kan soms leiden tot vermindering van een van de andere processen. Het is dus van belang bij verbetering van een van die processen, de andere twee te meten. Dit gebeurt bij NedStack met behulp van impedantiespectroscopie. Bij deze techniek wordt een kleine sinusoïde verstoring van de lopende elektrische stroom opgelegd aan de brandstofcel. Hierbij wordt de frequentie gevarieerd. Bij de verschillende frequenties komen de verschillende frequenties in resonantie. Deze respons als functie van de frequentie geeft informatie over de individuele efficiëntie van deze processen. Hoge (1 kHz), midden (100 Hz) en lage frequentie (1 Hz) komen achtereenvolgens de elektron/protonbeweging, de elektrochemische omzettingssnelheid en de gasconcentratie bepaald door gastransport in resonantie. De efficiëntie van deze processen is omgekeerd evenredig met de gemeten impedantie van ieder proces. Deze impedanties veranderen met de elektrische stroom die gevraagd wordt van de brandstofcel. Onderstaande figuur laat het verband zien.



Figuur 3: fractionele weerstanden na fitten impedantiespectra.

Dit overzicht dient als base-line voor toekomstige ontwikkeling ter verbetering van de MEA.

Verhogen elektrochemisch actief Pt oppervlak

Voor de kathode, waar de omzetting van zuurstof, protonen en elektronen naar water plaatsvindt, presteert snel beter bij verhoging van het beschikbare Platina katalysatoroppervlak.

De platinakatalysator bestaat uit koolstofdeeltjes waarop nanodeeltjes platina zijn afgezet. Dit katalysatorpoeder heeft sterk de neiging te agglomereren waardoor het totaal beschikbare Pt oppervlak afneemt. Bij de bereiding van de elektrode, waarbij de katalysator gemengd wordt met het protongelegend polymeer dat ook in het membraan zit, is het noodzakelijk de agglomeraten weer te verkleinen. Dit is met een bepaalde verkleiningstechniek uitgevoerd. Te kort of te lang verkleinen leidt tot suboptimale deeltjesgrootte. NedStack heeft een optimale duur gevonden waarbij de beschikbare hoeveelheid katalysatoroppervlak maximaal is.

Voor de omzetting van zuurstof aan de kathode zijn ook protonen nodig, die hun herkomst vindend aan de anode-zijde, door het protongelegend membraan, via het protongelegend polymeer (ionomeer) in de anode katalysatorlaag, uiteindelijk het Pt-oppervlak aan kathodezijde vinden. De interface tussen Pt-oppervlak en ionomeer moet maximaal zijn. Dit betekent dat er een bepaalde hoeveelheid ionomeer in de katalysatorlaag aanwezig moet zijn, die een laag op het Pt-koolstof katalysatordeeltje vormt. Een te dikke laag zorgt dan weer voor een te grote transportweerstand van het zuurstofmolecuul. Er is dus een optimum waarbij de interface maximaal is en de laagdikte minimaal. NedStack heeft na het testen van MEA's met verschillende ionomeer : katalysator massaverhoudingen in de kathode-laag een optimale verhouding gevonden waarmee zowel protongeleiding als zuurstoftransport naar de Pt-deeltjes zich zo verhouden, dat er een optimale prestatie is.

Bedrijfscondities

Naast de materiaalkeuze en combinatie van materialen in de brandstofcel zijn ook de bedrijfscondities belangrijk voor een goede prestatie. Met de huidige technologie is de aanwezigheid van water in het membraan en de katalysatorlaag van belang voor het protontransport. Vooralsnog moeten gassen bevochtigd worden om een optimale prestatie te garanderen. Op systeemniveau is het echter aantrekkelijk minimaal aan gasconditionering te hoeven doen. NedStack heeft met enkele tests vastgesteld dat de bevochtiging van de gassen van 80% RH naar 50% RH kan zakken, zonder significante prestatievermindering.

Als de kathode-bevochtiging op 80% RH blijft, kan de anodebevochtiging zelfs zakken tot 20% RH zonder prestatievermindering, bij een bedrijfstemperatuur van 65 °C. Een waarschijnlijke verklaring is de teruggdiffusie van water van kathode-zijde naar anode-zijde, door het zeer dunne membraan. Variatie van bedrijfstemperatuur laat een vrij constante prestatie in het temperatuurgebied 60-70 °C zien. Bij hogere belasting wordt de variatie in prestatie groter.

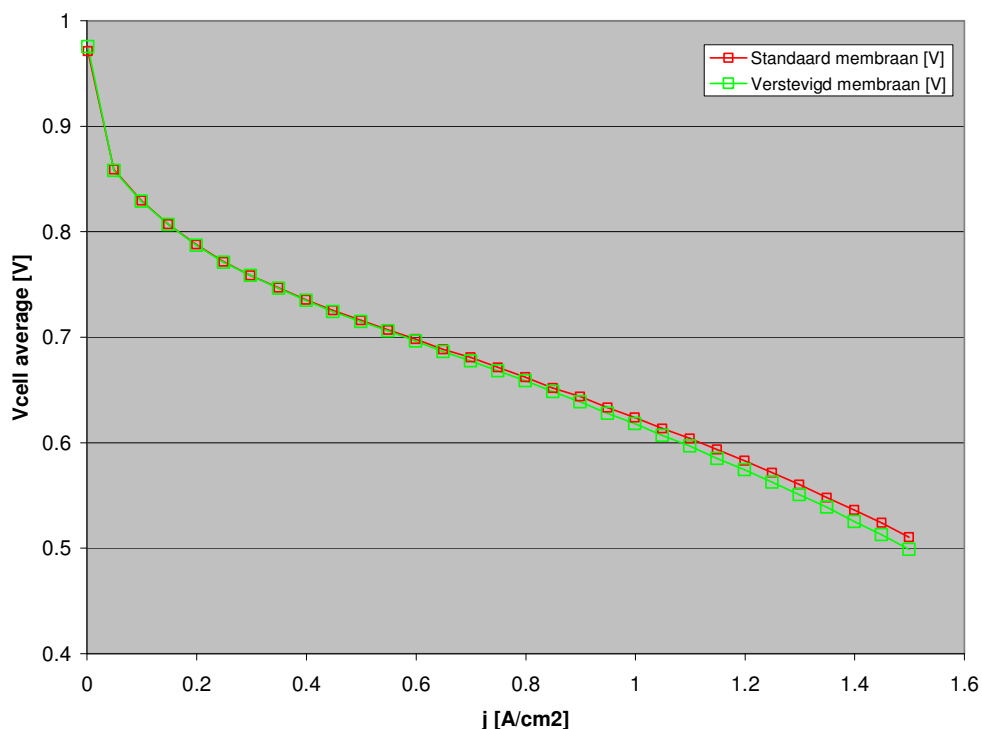
Soortgelijk robuustheidsonderzoek zal door NedStack ook in de toekomst uitgevoerd worden.

Katalysatortype

Naast het gebruik van puur Pt zijn er door wetenschappers veel legeringen getest op katalytische activiteit van de zuurstof-reductiereactie (ORR in afgekort Engels). NedStack heeft een veelbelovende legering getest. Deze katalysator blijkt zowel robuuster als een 30% betere elektrokatalytische activiteit voor de ORR te hebben. Deze tests zijn uitgevoerd op laboratoriumschaal. NedStack zal deze katalysator ook in full size MEA's gaan testen.

Membraantype

Het polymeermembraan heeft als functie de gassen van anode en kathode te scheiden, een elektrisch isolerende laag te vormen tussen de twee elektrodes en de protonen die aan anode gevormd worden door te laten richting kathode. Deze laatste functie kan minder efficiënt worden, als gekozen wordt voor een mechanisch versterkt membraan. NedStack heeft brandstofcellen getest met een membraan met vezelversterking. Deze vezelversterking moet het membraan een langere levensduur geven. Het is hierbij wenselijk dat de prestatie daarbij gelijk blijft. De vezelstructuur mag de protongeleiding niet verminderen. De resultaten tonen een nauwelijks veranderde prestatie.



Figuur 4: iV curves van MEA's met standaard en met verstevigd membraan

Hiermee is aan duurzaamheid gewonnen zonder dat daarbij de beginprestatie lager is geworden, hetgeen helemaal niet evident is bij levensduurverbetering.

Conclusies

Met behulp van impedantiemetingen is het mogelijk om de interne weerstanden van een MEA te bepalen. Hiermee kan de achterliggende oorzaak van een beter/slechter presterende MEA bepaald worden.

Bedrijfscondities bepalen in grote mate de prestatie van de PEM brandstofcel.

De vochtthuishouding is kritisch voor die protongeleiding. Bij de huidige MEA kan, bij 80% RH aan kathodezijde en 65 °C bedrijfstemperatuur de anodebevochtiging vrijwel achterwege blijven, met behoud van de efficiency van de MEA.

Elektrische efficiency hangt sterk af van de hoeveelheid beschikbaar Platina katalysatoroppervlak in een MEA. Er is gewerkt aan het ongedaan maken van de natuurlijke agglomeratie van de geleverde Pt/koolstof katalysatordeeltjes. Ook is gekeken naar de prestatie van een Platina legering. Deze blijkt een 30% hogere katalytische activiteit te hebben dan puur Pt.

De membraanfuncties, protongeleiding, gassenafscheiding en elektrische isolatie bepalen ook sterk de efficiency van een MEA. In een verstevigde membraan is het polymeer versterkt met een polymeervezel matrix, die voor verhoogde x-y stabiliteit zorgt in het vlak van het membraan. Deze modificatie, die in principe voor een verhoogde levensduur zorgen, heeft niet geleid tot een significant verminderde prestatie van de MEA.

Resumerend is het inzicht in de efficiency-bepalende parameters van de PEM brandstofcel bij NedStack toegenomen, mede dankzij de in het project ontwikkelde diagnostische tools. Er is kennis opgebouwd over hoe die prestatie te verbeteren, door modificatie van katalysator en membraan, waarbij de rol van bedrijfscondities als temperatuur en vochtigheid in ogenschouw zijn genomen.

NedStack is met deze kennis in staat een ontwikkelingstraject te doorlopen, om uiteindelijk prototypes van PEM brandstofcel te vervaardigen die bij een gegeven set bedrijfscondities optimale prestatie/elektrische efficiency leveren.

Literatuurlijst

Dupont, Technical Information Note NAE303(Nov2002), Conductivity Measurements of Nafion PFSA Membrane,

G. Hoogers, in *Fuel Cell Technology Handbook* Ed.: G. Hoogers), CRC Press, Boca Raton **2003**, Chpt.4, pp. 1-27.

T. R. Ralph, M. P. Hogarth, *Platinum Metals Rev.* **2002**, 46 3-14.

J. Wind, A. LaCroix, S. Baeuninger, P. Hedrich, C. Heller and M. Schudy in *Handbook of Fuel Cells; Fundamentals Technology and Applications*, (Eds. W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm), Vol. 3, Chapter 25, p. 294-307. John Wiley & Sons, New York, **2003**,

Meer informatie

Voor meer informatie over dit project kan contact opgenomen worden met

NedStack Fuel Cell Technology B.V.

Martijn Mulder

Martijn.mulder@nedstack.com

Tel: 026 3197 675

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, regeling EOS: Lange Termijn uitgevoerd door SenterNovem, onder nummer EOSLT03006.