

MASTER

Modelling van de solid polymer fuel cell

van Bussel, H.P.L.H.

Award date:
1995

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

MODELLERING VAN DE SOLID POLYMER FUEL CELL

Bart van Bussel

Afstudeerverslag van de studie Technische Natuurkunde aan de Technische Universiteit Eindhoven. Het onderzoek beschreven in dit rapport is uitgevoerd bij de Business Unit Fossiele Brandstoffen, sectie Solid Polymer Fuel Cell van het Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN).

Supervisie tijdens het onderzoek:

| | |
|------------------|---|
| Ir. F.G.H. Koene | Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) Business Unit Fossiele Brandstoffen Sectie Solid Polymer Fuel Cell |
|------------------|---|

| | |
|---------------------|--|
| Dr. ir. D.C. Schram | Technische Universiteit Eindhoven Faculteit Technische Natuurkunde Vakgroep Deeltjesfysica |
|---------------------|--|

SAMENVATTING

De Solid Polymer Fuel Cell (SPFC) is een brandstofcel, waarin een vast polymeer als electrolyt wordt toegepast. Om de processen die in de cel plaatsvinden goed te kunnen beschrijven is een model opgesteld. De belangrijkste fysische processen die plaatsvinden zijn de zuurstofdiffusie, het protontransport in het polymeer, de halfreacties aan het platina en de waterhuishouding. Deze processen zijn in een twee-dimensionaal model verwerkt.

De zuurstofdiffusie is beschreven aan de hand van gasdiffusie in de poreuze electrodemat. Hieruit volgt een maximale stroomdichtheid m.b.t. de diffusie. Diffusie van zuurstof in de actieve laag is vooralsnog buiten beschouwing gelaten.

Uit de opgestelde theorie voor de protonverdeling en -transport in het membraan volgt een verklaring voor het ontstaan van de celspanning en de activeringsverliezen, inclusief de transfer-coëfficiënt α . De protonconcentratie blijkt alleen vlak bij het platina af te wijken van de SO_3^- -concentratie (de concentratie waarbij het electrolyt geen netto ruimtelading heeft). De laag waar de protonconcentratie afwijkt (de dubbellaag) heeft een dikte van circa 20 Å.

De activeringsverliezen als functie van de stroomdichtheid zijn op twee manieren berekend. Deze verliezen zijn eerst berekend uitgaande van de macroscopische vergelijkingen voor protodiffusie en -geleiding. De activeringsverliezen blijken vooral bepaald te worden door de protodiffusie in de dubbellaag. Dit resulteert in een celspanning die in vergelijking met metingen zo'n 0.4 Volt te laag is. Hiervoor zijn een aantal mogelijke verklaringen. Omdat de processen zich in een laag met een dikte van ca. 20 Å afspelen, is het bijvoorbeeld de vraag in hoeverre de macroscopische theorie nog toepasbaar is.

Daarom is de berekening ook uitgevoerd uitgaande van een evenwichtsverdeling (de Boltzmann-verdeling) van de protonen in de dubbellaag. De activeringsverliezen worden dan bepaald door de reactiesnelheid aan het platina en de grootte van het actief oppervlak. Deze bepalen de uitwisselingsstroomdichtheid j_0 . De waarde van j_0 kan niet direct uit de theorie worden afgeleid. De transfer coëfficiënt α wordt volgens deze theorie bepaald door de reactiekinetiek van de halfreactie aan de cathode.

Om te kunnen bepalen welke aanname voor het protontransport in de dubbellaag de meest realistische is, moet meer bekend zijn over de aard van dit transport. Hiervoor is bijvoorbeeld de gemiddelde vrije weglengte van de protonen bij zeer lage protonconcentraties van belang. Om de activeringsverliezen in het model realistisch te kunnen beschrijven worden waarden voor j_0 en α aangenomen die verkregen zijn uit een fit van een gemeten VJ-curve.

De waterhuishouding in het membraan wordt vooral bepaald door het aantal watermoleculen dat een proton meevoert van anode naar cathode (electroosmotische drag) en door de diffusiecoëfficiënt van water in het membraan. Door een netto transport van water kunnen het anodegas en de anodezijde van het membraan uitdrogen. Hierdoor neemt de weerstand van het membraan toe. Om dit proces te kunnen modelleren zijn een aantal aannames m.b.t. onder meer de drag, de diffusiecoëfficiënt van water in het membraan en de

protongeleidbaarheid nodig. Deze zijn alle drie afhankelijk van het watergehalte in het membraan. Verder moet een verband tussen het watergehalte van het membraan en de vochtigheid van het aangrenzende gas worden aangenomen.

De bovengenoemde processen zijn verwerkt in een twee-dimensionaal model. Uit vergelijking van de modelresultaten met metingen, is gebleken dat met name de waterhuishouding een belangrijke rol speelt bij hoge stroomdichtheden. Verder blijkt naast gasdiffusie van zuurstof ook diffusie in de actieve laag van belang te zijn. Het model kan de invloed van de zuurstoffractie van de oxidant redelijk tot goed modelleren. De invloed van de druk en de flow aan de anode blijkt in de praktijk veel minder groot te zijn dan volgens het model.

Het model kan in de toekomst verder worden verbeterd door meer onderzoek te doen naar de eigenschappen van het membraan m.b.t. de waterhuishouding. Verder kan de temperatuurhuishouding in de cel nog invloed hebben op de celprestatie en degradatie. Ook de processen in de actieve laag verdienen nog aandacht, omdat daarover nog veel onduidelijk is vanwege de complexe structuur.

VOORWOORD

De ruim negen maanden die ik op het ECN-terrein heb doorgebracht heb ik als zeer prettig ervaren. De vaste polymeer brandstofcel herbergt genoeg geheimen om je er lang over te kunnen verbazen. Ik herinner me de vele terloopse discussies met Ton Ruiten als er in het lab weer een cel precies het tegenovergestelde deed van wat werd verwacht. Ook met mijn begeleider Frans Koene heb ik talloze discussies gevoerd. Gelukkig waren we het niet snel eens, zodat de aandacht niet verslaptte. Ik wil hem dan ook bedanken voor de intensieve en kundige begeleiding. Daarnaast zorgde het hoge stagiairerehalte voor een goede sfeer. Ik ben met name mijn kamergenoten Gerard de Weerd en René van der Velde zeer erkentelijk voor de huiselijke sfeer die ze wisten te creëren. Tenslotte wil ik iedereen bedanken die bijgedragen heeft aan een vlot verloop van het onderzoek.

INHOUDSOPGAVE

| | |
|---|----|
| 1. INLEIDING | 7 |
| 2. DE WERKING VAN DE SPFC | 9 |
| 3. ENERGIEVERLIEZEN IN DE SPFC | 13 |
| 3.1 Reversibele thermodynamica | 13 |
| 3.2 Activeringsverliezen | 14 |
| 3.3 Ohmse verliezen | 15 |
| 3.4 Diffusieverliezen | 16 |
| 3.4.1 gasfractie in de electrode | 17 |
| 3.4.2 Diffusie van O ₂ in actieve laag | 18 |
| 3.5 Vergelijking theorie en experiment | 18 |
| 4. PROTONTRANSPORT IN MEMBRAAN | 21 |
| 4.1 Basisvergelijkingen | 22 |
| 4.2 Protonverdeling voor $j=0$ | 23 |
| 4.3 Protonverdeling voor $j>0$ | 25 |
| 4.3.1 berekening uitgaande van basisvergelijkingen | 25 |
| 4.3.2 alternatieve berekening uitgaande van evenwicht | 30 |
| 4.4 Energiebalans aan de cathode | 31 |
| 4.5 Verliezen aan de anode | 32 |
| 5. WATERHUISHOUDING IN MEMBRAAN (1-DIMENSIONAAL) | 35 |
| 5.1 Metingen met waterdruppels in het anodekanaal | 35 |
| 5.2 Aannames voor het model | 37 |
| 5.3 Waterprofiel in het membraan | 39 |
| 6. HET 2D-MODEL | 43 |
| 6.1 Opzet van het computermodel | 43 |
| 6.2 Aannames voor het model | 45 |
| 7. EXPERIMENTELE OPSTELLING | 47 |
| 7.1 De celbehuizing | 47 |
| 7.2 Het teststation | 47 |
| 7.3 De PC | 48 |
| 8. RESULTATEN & DISCUSSIE | 51 |
| 8.1 Metingen bij verschillende O ₂ -fracties | 51 |
| 8.2 Modelresultaten | 52 |
| 9. CONCLUSIES & AANBEVELINGEN | 59 |
| BIJLAGE A: Afleiding van de Nernstpotentiaal | 61 |
| BIJLAGE B: Gasdiffusie in de electrodemat | 65 |
| BIJLAGE C: Reactiekinetiek | 69 |
| BIJLAGE D: Afschatting tijdschaal van diverse processen | 71 |
| BIJLAGE E: Theorie van protongeleiding in het membraan | 73 |
| BIJLAGE F: Base Case | 75 |
| BIJLAGE G: Samenvatting van de aannames in het 2D-model | 77 |
| BIJLAGE H: Beschadiging door hoge stroomdichtheid | 79 |
| LITERATUURLIJST | 81 |
| NOMENCLATUUR | 83 |

1. INLEIDING

Brandstofcellen bieden de mogelijkheid om de energie die bij oxidatie (verbranding) van waterstof vrijkomt, rechtstreeks om te zetten in elektrische energie, waarbij warmte en water de enige bijproducten zijn. Het rendement is hoog in vergelijking met andere processen waarbij directe verbranding plaatsvindt, zoals bij interne verbrandingsmotoren en gasturbines. De naam van de verschillende brandstofcellen verwijst naar het gebruikte elektrolyt. Bij de vaste polymeer brandstofcel (SPFC, ofwel Solid Polymer Fuel Cell) is dit een protongeleidend vast polymeer. Samen met de alkalische brandstofcel behoort deze cel tot de zgn. lage temperatuur brandstofcellen. De werkt temperatuur ligt rond de 80°C, maar ook bij kamertemperatuur wordt reeds een behoorlijk vermogen geleverd. Daardoor zijn deze typen bij uitstek geschikt voor toepassing in elektrische voertuigen. Een andere toepassingsmogelijkheid is kleinschalige electriciteitsproductie.

Zonder inzicht in de fysische en electrochemische processen die plaatsvinden in de brandstofcel, is het niet mogelijk om de cellen doelgericht te verbeteren. Daarom is een kwantitatief model opgesteld. Daarbij is in eerste instantie gekeken wat de belangrijkste fysische processen zijn die plaatsvinden, waarna deze in een twee-dimensionaal model zijn verwerkt.

2. DE WERKING VAN DE SPFC

De werking van de SPFC staat schematisch weergegeven in figuur 2.1. De 'Membrane Electrode Assembly' (MEA) bestaat uit een protongeleidend polymeer, met aan weerszijden een electrode. Aan de anode wordt waterstof langs de electrode geleid en aan de cathode de oxidant (lucht of zuurstof)

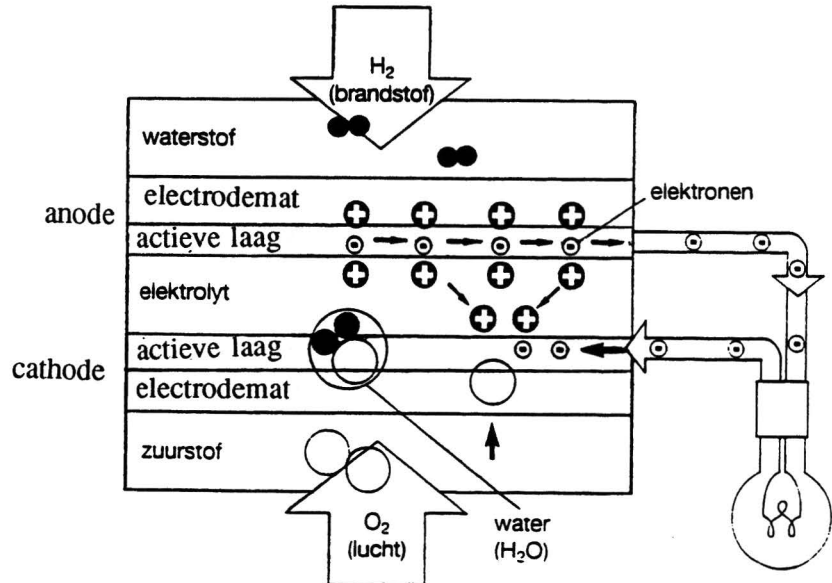


Fig 2.1: Schema van de MEA

Het waterstof stroomt door de poreuze electrode naar de actieve laag, op de grens tussen electrode en elektrolyt, alwaar het waterstof onder de katalytische werking van platina wordt opgesplitst in protonen en electronen. De protonen bewegen door het elektrolyt naar de actieve laag aan de cathode. Het elektrolyt is een isolator voor electronen, zodat deze via een belasting van de anode naar de cathode stromen.

Aan de cathodezijde van het membraan beweegt het zuurstof door de electrode naar de actieve laag. Als lucht als oxidant wordt gebruikt, kan dit diffusieverliezen opleveren, omdat het zuurstof door een stilstaande laag van stikstof moet diffunderen. Hier reageert het zuurstof, aan het platina, met de protonen uit het elektrolyt en de electronen, zodat water gevormd wordt.

De elektroden bestaan uit een mat van koolstofvezels, die hydrofoob gemaakt is door impregnatie met teflon. Dit om te voorkomen dat de poriën gevuld raken met vloeibaar productwater, waardoor de diffusie van zuurstof bemoeilijkt wordt. De electrodemat is verder aan weerszijden bedekt met een gasdiffusielaag bestaande uit een mengsel van koolstofpoeder en teflon. Deze laag is in feite een overblijfsel van de toepassing in de PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Er is voornamelijk geen invloed van deze laag op de prestatie van de SPFC aangetoond.

In fig 2.2 zijn opnamen van de MEA weergegeven, die gemaakt zijn met een SEM electronenmicroscop. De effectieve porositeit ϵ_{gas} (het gedeelte van de mat dat nog gasvormig is, rekening houdend met aanwezig vloeibaar water) bedraagt ca. 0.15 à 0.3. [1,2]

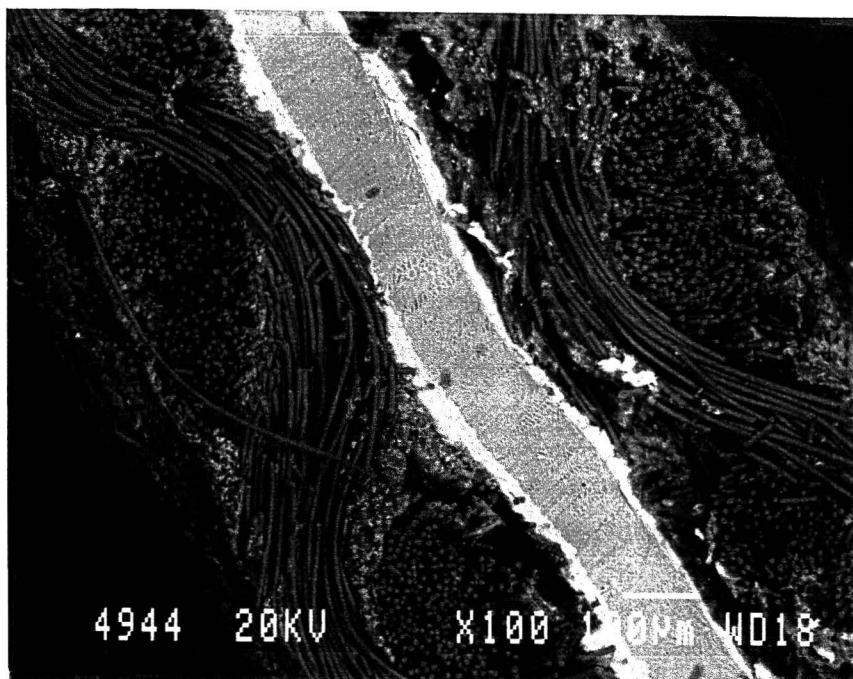


Fig 2.2: *Electronenmicroscopie-opname van de MEA*

Het electrolyt heeft een drieledige functie. Het dient als fysieke barrière tussen het waterstof en de oxidant, het verhindert electronengeleiding tussen de elektroden en het is een geleider voor protonen. Als electrolyt wordt meestal Nafion 117 gebruikt. Nafion is een op teflon lijkend polymeer dat HSO_3^- -groepen bevat. Het getal 11 in 117 geeft het zogenaamde 'equivalent weight' gedeeld door 100 aan. Een 'equivalent weight' van 1100 betekent dat er 1 mol H^+ aanwezig is in 1100 gram Nafion. De 7 geeft de dikte van het membraan in mills (1 mill $\approx 25 \mu\text{m}$). Nafion 117 is dus $175 \mu\text{m}$ dik.

Het Nafion 117 is een membraan dat al langere tijd voor diverse toepassingen gebruikt wordt. Voor de SPFC zijn speciale membranen ontwikkeld, die dunner zijn en een hogere protonendichtheid hebben (dus een lager equivalent weight). Voorbeelden hiervan zijn Nafion 105 en de DOW membranen.

De lading van de H^+ -ionen wordt gecompenseerd door SO_3^- -groepen. Als het membraan vochtig is, vormt er zich een watermantel om de SO_3^- -groepen, waardoor een proton aan de rand van de watermantel zich makkelijk los kan maken van de SO_3^- -groep. Dit is de reden waarom het membraan alleen in vochtige toestand goed geleidend is voor protonen. [3]

Hiermee komt meteen een belangrijk compromis aan de orde. Voor een goede protonengeleiding moet het membraan goed vochtig zijn. Als de electrode, die op het membraan geperst is, echter te veel vloeibaar water bevat, is dat nadelig voor de zuurstofdiffusie. Er moet dus een optimum gevonden worden voor de bevochtiging van de aangevoerde gassen.

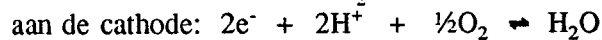
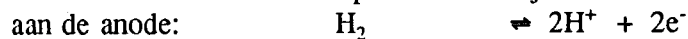
De actieve laag waar de halfreacties plaatsvinden, bevindt zich tussen de electrode en het electrolyt. Deze laag bestaat uit een "mengsel" van polymeer en platina op koolstof. De halfreacties vinden plaats aan het platina-oppervlak.

vlak, dat dienst doet als katalysator. De voorwaarden voor het verlopen van de halfreactie zijn dat:

- de gassen (H_2 of O_2) door diffusie kunnen worden aangevoerd
- de protonen kunnen worden aan- of afgevoerd
- de electronen kunnen worden aan- of afgevoerd

Het platina moet dus in contact staan met het polymeer (voor de aanvoer van protonen) en in elektrisch contact met de electrode (voor de afvoer van electronen). De platina-deeltjes zijn erg klein (circa 40 \AA), zodat het actief oppervlak groot is. Dit betekent dat verreweg de meeste actieve deeltjes geheel bedekt zijn met polymeer of water. Het zuurstof moet dus behalve door de poreuze electrode, ook door een (dun) laagje polymeer diffunderen, voordat het platina bereikt wordt.

De reacties die in de SPFC plaatsvinden zijn:



+

3. ENERGIEVERLIEZEN IN DE SPFC

3.1 Reversibele thermodynamica

De gangbare manier om elektrische energie te produceren, maakt gebruik van verbranding van fossiele brandstoffen. Deze heeft een intrinsieke beperking van het rendement, dat wordt bepaald door de Carnot-cyclus. Het theoretisch maximaal haalbare rendement wordt bepaald door de hoge temperatuur T_h van de warmtebron en de lage temperatuur T_l van het reservoir waaraan de afvalwarmte wordt afgegeven:

$$\epsilon_{Carnot} = \frac{T_h - T_l}{T_h}$$

Als bijvoorbeeld $T_h = 1000$ K en $T_l = 300$ K, dan is $\epsilon_{Carnot} = 70\%$. Door irreversibele processen is het maximale rendement van de warmtemotor in de praktijk meestal niet groter dan 40%. Een voordeel van de brandstofcel is dat deze niet gebaseerd is op de Carnot-cyclus, zodat deze geen beperking voor het rendement vormt.

De reversibele celspanning E_r voor de totale reactie volgt uit de maximale hoeveelheid arbeid, de Gibbs vrije energie ΔG :

$$E_r = -\frac{\Delta G}{2F}$$

Hier is F de Faraday constante ($F = N_A \cdot e = 96485$ [C/mol]). De waarde van ΔG volgt uit:

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

Voor de reactie $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_{liq}$ geldt $\Delta H^0 = -285.83$ [kJ mol⁻¹] en $\Delta S^0 = -0.16317$ [kJ K⁻¹ mol⁻¹], waarbij het superscript 0 aangeeft dat dit geldt voor standaardcondities (1 bar en 25°C). De waarde van ΔH voor de reactie waarbij vloeibaar water wordt gevormd is de 'Higher Heating Value' (HHV). Als dampvormig water wordt gevormd is ΔH de 'Lower Heating Value' (LHV). Het verschil is de verdampingswarmte van water. Als we de aannemen dat de temperatuursafhankelijkheid van ΔH en ΔS verwaarloosbaar is voor de gebruikelijke temperaturen van de SPFC (25 tot 100°C), kunnen we direct een formule voor de reversibele celspanning bij standaard drukken (E_{p_0}) afleiden:

$$H_2O_{liq}: \quad E_{p_o} = 1.223 - 8.456 \cdot 10^{-4} (T - 25^\circ C) \quad (3.1)$$

In brandstofcellen met een veel hogere bedrijfstemperatuur, zoals de MCFC en de SOFC, wordt dampvormig water geproduceerd. De reversibele celspanning wordt dan:

$$H_2O_g: \quad E_{p_o} = 1.181 - 2.3 \cdot 10^{-4} (T - 25^\circ C)$$

Dit geldt nog steeds alleen voor standaard partiële druk van waterstof en zuurstof. Voor andere drukken geldt:

$$E_r = E_{p_o} + \frac{kT}{2e} \ln(p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}) \quad (3.2)$$

waarbij p_{H_2} en p_{O_2} zijn uitgedrukt in bar (ofwel in de standaard druk p_0). Dit is de Nernstpotentiaal. Deze kan worden afgeleid uit de Boltzmann-factor (zie Bijlage A). De waterconcentratie komt in de formules niet voor. Deze is weggelaten omdat deze in een waterige oplossing altijd constant is, en dus een constante bijdrage levert aan de spanning. Deze constante bijdrage is verwerkt in E_{p_o} . De waterconcentratie in het bevochtigde Nafion is echter lager dan in een waterige oplossing en kan zelfs voor anode en cathode verschillen. Het is niet duidelijk wat precies de invloed hiervan is op de reversibele celspanning. Wellicht kan uitdroging aan de anode een negatieve invloed hebben op de halfcelspanning. De gevormde protonen kunnen dan minder gemakkelijk een watermantel vormen [4]. Protonen met een kleinere watermantel hebben een hogere energie, zodat het evenwicht meer naar de waterstofkant ligt. De totale celspanning is dan lager.

Voor een bepaling van de orde van grootte van de invloed van partiële druk en de temperatuur, rekenen we een voorbeeld uit. Een verhoging van T met $20^\circ C$ betekent een afname van E_r met 0.017 V. Een verhoging van p_{H_2} met een factor 5 betekent een toename van E_r met 0.025 V. Een verhoging van p_{O_2} met een factor 5 geeft slechts een toename van 0.012 Volt. We zien dat een aanzienlijke verandering van T of p slechts weinig invloed heeft. Het is dan ook uitgesloten dat de celprestatie significant verbetert door een drukopbouw t.g.v. een waterdruppel in het gaskanaal, zoals soms gesuggereerd wordt. Voor de gangbare toepassingen kunnen we meestal uitgaan van een reversibele celspanning van 1.2 V.

De temperatuur heeft echter wel een aanzienlijke invloed op de verschillende verliezen die optreden als we de cel stroom laten leveren. Een brandstofcel produceert alleen een bruikbare hoeveelheid energie als deze een redelijke stroom levert ($P = V \cdot I$). Hierdoor zal echter de celspanning beneden de reversibele celspanning zakken door irreversibele verliezen. Dit zijn de volgende 3 typen: (i) activeringsverliezen η_{act} , (ii) ohmse verliezen η_{ohm} en (iii) diffusieverliezen η_{dif} . Deze worden nu kort besproken.

3.2 Activeringsverliezen

Activeringsverliezen worden veroorzaakt door het feit dat een deel van de celspanning moet worden opgeofferd om de halfreactie aan de cathode te

versnellen. Voor de reactie aan de cathode zijn zowel protonen als zuurstof nodig, terwijl aan de anode alleen waterstof nodig is. Bovendien kost het relatief veel energie om de zuurstofbinding te verbreken. De reactie aan de cathode zal daarom minder makkelijk verlopen.

Als de cel geen stroom levert is de halfreactie $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ in evenwicht. Dit betekent dat de reactie naar links even snel verloopt als de reactie naar rechts. De heengaande en teruggaande reactie vertegenwoordigen beiden een stroomdichtheid j_0 , die even groot maar tegengesteld gericht zijn (zodat de netto stroom nul is). Deze j_0 is zeer laag, omdat het opbreken van H_2O -moleculen erg traag verloopt. De waarde van j_0 ligt in de orde van 10^{-4} [mA cm^{-2}], terwijl de stroomdichtheid van een cel meestal tussen de 500 en 1000 [mA cm^{-2}] ligt. Dit betekent dat de reactiesnelheid naar rechts met een factor 10^7 verhoogd moet worden! Dit kan door de protonconcentratie aan de katalysator te verhogen. Laten we in eerste instantie aannemen dat de reactiesnelheid naar rechts evenredig is met de protonconcentratie. Dit betekent dat de protonconcentratie met een factor 10^7 moet worden verhoogd. Dit kan alleen door de halfcelspanning te verlagen. De verlaging die hiervoor nodig is vormt de activeringsverliezen. De activeringsverliezen hebben de volgende vorm [5]:

$$\eta_{act} = \frac{kT}{2e\alpha} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (3.3)$$

De activeringsverliezen worden over het algemeen toegeschreven aan een trage reactie aan de cathode, terwijl de waarde van α meestal op 0.5 wordt gesteld.

Uit de theorie in hoofdstuk 4 volgt (afhankelijk van de gebruikte aannames) ook een verklaring voor de activeringsverliezen. Volgens de theorie in §4.3.1 worden deze verliezen veroorzaakt door een beperkt protontransport in de dubbellaag. De waarde van α is dan inderdaad ongeveer 0.5.

Volgens de theorie in §4.3.2 wordt de waarde van α bepaald door de macht waarmee de reactiesnelheid naar rechts, afhangt van de protonconcentratie aan het platina. Afhankelijk van de reactiekinetiek kan de waarde van α dan tussen 0.5 en 1 liggen.

3.3 Ohmse verliezen

Ohmse verliezen worden voornamelijk veroorzaakt door de weerstand die de protonen ondervinden in het polymeer. De elektrische weerstand van de elektrodematten en de grafieten separatorplaten is verwaarloosbaar ten opzichte van de weerstand van het polymeer. De ohmse verliezen hebben de volgende vorm:

$$\eta_{ohm} = j \cdot r \quad (3.4)$$

waarbij r oppervlakteweerstand is: $r = d_m/\sigma$, waarbij d_m de dikte van het membraan is en σ de geleidbaarheid voor protonen (die afhangt van het soort polymeer en de vochtigheid).

3.4 Diffusieverliezen

Bij hoge stroomdichtheden (>800 [mA/cm²]) neemt de netto celspanning sterk af. Dit wordt over het algemeen toegeschreven aan extra verliezen door zuurstofdiffusie in de cathode-electrode. Als lucht als oxidant gebruikt wordt, bestaat het grootste deel van het gas uit stikstof. De zuurstof moet in de poriën van de electrode door het stilstaande stikstof diffunderen, voordat de actieve laag wordt bereikt.

De diffusie van waterstof aan de anode speelt geen rol van betekenis. Het anodegas bestaat namelijk alleen uit waterstof en klein deel waterdamp. Verder zijn de oplosbaarheid en diffusiecoëfficiënt van waterstof in water, groter dan die van zuurstof [6], zodat het waterstof ook makkelijker in de actieve laag kan doordringen.

In Bijlage B wordt een vergelijking afgeleid voor de limiting current j_L m.b.t. de gasdiffusie. Er is uitgegaan van de Stefan-Maxwell vergelijkingen [7], voor een mengsel van O₂, N₂ en H₂O, waarbij de diffusiecoëfficiënt van water gelijk gesteld is aan die van stikstof:

$$j_L = \epsilon_{gas}^{1.5} (1 - y_{H_2O}) \frac{4FpD_{O_2-N_2}}{RTd_e} \ln(1 - y_{O_2}^{droog})^{-1} \quad (3.5)$$

Hierbij stelt p de druk voor, $D_{O_2-N_2}$ de diffusiecoëfficiënt van zuurstof in stikstof en d_e de dikte van de electrodemat. Verder is $y_{O_2}^{droog}$ de molfractie van zuurstof in een droog gas. De term ϵ_{gas} is de fractie van de electrodemat dat in de gasfase is (rekening houdend met aanwezig vloeibaar water, zie §3.4.1) en $\epsilon_{gas}^{1.5}$ dient als correctie hiervoor [8].

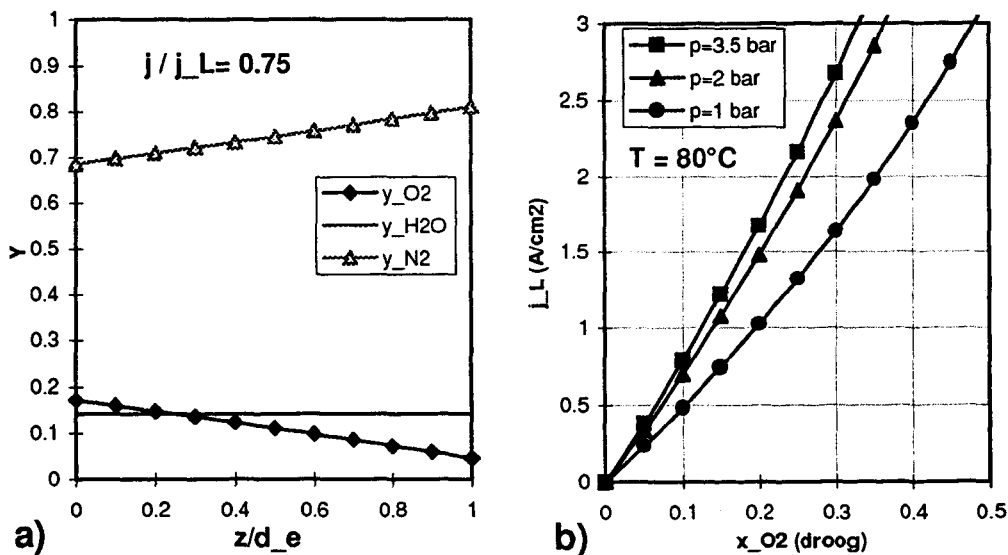


Fig 3.1: a) het concentratieprofiel van de verschillende gassen in de electrodemat ($z=0$ is het gaskanaal, $z=d_e$ is de actieve laag). b) de limiting current als functie van de zuurstoffractie.

De term $p \cdot D$ is nagenoeg onafhankelijk van de druk (voor de gebruikte gassen bij drukken lager dan 10 bar) [7]. Namelijk, bij een hogere druk neemt de concentratie en dus (bij gelijke fracties) de gradiënt toe, maar de diffusiecoëfficiënt neemt evenredig af (omdat de moleculen vaker botsen), zodat het product $p \cdot D$ constant blijft. Een verhoging van de druk heeft dus alleen invloed op de gasdiffusie omdat de term $(1-y_{\text{H}_2\text{O}})$ kleiner wordt. In figuur 3.1 is de het concentratieprofiel van de verschillende gassen weergegeven en de limiting current als functie van de zuurstofconcentratie. Voor de berekening van figuur 3.1 b) is aangenomen dat $\epsilon_{\text{gas}}=0.15$.

Uit de diffusieberekeningen volgt verder dat de concentratie van zuurstof nagenoeg lineair afneemt met de stroomdichtheid voor de in de praktijk van de SPFC voorkomende zuurstofconcentraties en stroomdichtheden. Voor de verliezen ten gevolge van diffusie kan worden afgeleid (zie §4.3.2):

$$\eta_{\text{dif}} = -\frac{kT}{2e\alpha} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) \quad (3.6)$$

Hieruit volgt dat de gasdiffusieverliezen pas belangrijk worden als j_L bijna bereikt is.

Als de zuurstoffractie voor het droge gas naar 100% nadert gaat j_L naar oneindig, maar in de praktijk blijkt de celspanning ook voor zuivere zuurstof op een gegeven moment af te wijken van het lineaire gedrag. Bovendien komt de vorm van de gasdiffusieverliezen niet overeen met de metingen (zie §3.5). Gasdiffusie is dus zeker niet de enige oorzaak van deze afwijking. Andere mogelijke oorzaken worden genoemd in §3.5.

3.4.1 gasfractie in de electrode

De meest onzekere factor in de gasdiffusie is de gasfractie in de electrode ϵ_{gas} . De porositeit van een droge mat is nog wel goed te meten, bijvoorbeeld met kwikporosimetrie. De hoeveelheid water in de mat is echter veel lastiger te bepalen. Deze zal waarschijnlijk ook afhangen van de stroomdichtheid van de cel, omdat bij een hogere stroomdichtheid meer water wordt geproduceerd aan de cathode. De mat is weliswaar hydrofoob gemaakt door impregnatie met teflon, maar dan is er nog altijd geen actief mechanisme om het water door de mat te stuwen. Als de mat niet geheel gevuld is met water kan er geen drukgradiënt worden opgebouwd (het gas heeft namelijk overal dezelfde druk). Het enige mechanisme van watertransport is dan capillaire werking. In figuur 2.2 is te zien dat het teflon zich voornamelijk tussen de bundels koolstofvezels bevindt. Dat zullen uiteindelijk de plaatsen zijn waar gas aanwezig kan zijn. Verder is de invloed van de gasdiffusielaag aan de kanaalzijde van de mat niet geheel duidelijk. Deze laag kan namelijk als extra barrière voor het vloeibaar water fungeren. Tenslotte moet het vloeibaar water met de gasstroom worden meegevoerd. Deze invloed kan worden geïllustreerd met het feit dat de cel gedurende een korte periode iets beter presteert nadat er een waterdruppel door het cathodekanaal is gepasseerd (zie §5.1). Mogelijk voert deze druppel door cohesiekrachten wat water uit de mat mee.

Er is kortom nog veel onduidelijk over de precieze invloed van de samenstelling van de electrodemat, maar het is wel duidelijk dat een verbetering van de electrode, gunstig kan zijn voor de celprestatie, met name als lucht als oxidant wordt gebruikt.

3.4.2 Diffusie van O₂ in actieve laag

Naast de gasdiffusie van zuurstof in de electrodemat, kan ook de diffusie van zuurstof in de actieve laag van belang zijn. Dit vermoeden wordt gesterkt door metingen (zie Hoofdstuk 8). Om dit effect te modelleren, moet de balans worden opgesteld voor de plaatsafhankelijke zuurstofdiffusie en het verbruik (als functie van de plaatselijke concentratie). De grootste moeilijkheid hierbij is dat er, door de complexe, poreuze structuur van de actieve laag, niet zomaar een diffusiecoëfficiënt kan worden aangenomen. Verder zullen ook de protonen een deel van de actieve laag moeten overbruggen voordat ze met zuurstof kunnen reageren. De actieve laag is weliswaar dun (circa 10 µm), maar de protongeleidbaarheid van de actieve laag zal ook lager zijn dan die van het membraan. Tenslotte kan er op de actieve laag een laagje water ontstaan. Volgens de literatuur [1] is dit laagje echter niet dikker dan 81 [nm].

Een goed model van de zuurstofdiffusie in de actieve laag kan het mogelijk maken om de samenstelling en dikte van de actieve laag te optimaliseren. Zo zou bijvoorbeeld kunnen blijken dat het de moeite loont om in de actieve laag geen Nafion, maar een ander polymeer te gebruiken (in tegenstelling tot het membraan zijn de mechanische eigenschappen in de actieve laag vrij onbelangrijk en geleiding van electronen is juist wenselijk).

Als de zuurstofdiffusie in de actieve laag een rol van betekenis speelt, wordt de cathodedruk nog belangrijker. De diffusiecoëfficiënt van gassen in een vloeistof of vaste stof is namelijk niet afhankelijk van de gasdruk. De snelheid van de diffusie is dan evenredig met de absolute concentratie van zuurstof (ofwel de partiële druk).

3.5 Vergelijking theorie en experiment

Als we de verschillende verliezen van de reversibele celspanning aftrekken, krijgen we de uiteindelijke celspanning:

$$V_{cel} = E_r - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{dif}$$

Met vergelijkingen 3.3, 3.4 en 3.6 wordt dit:

$$V_{cel} = E_r - \frac{kT}{2e\alpha} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) - jr + \frac{kT}{2e\alpha} \ln\left(1 - \frac{j}{j_L}\right) \quad (3.7)$$

De verschillende verliezen zijn weergegeven in fig 3.2. Hierin is te zien dat de activeringsverliezen sterk toenemen voor kleine j . De ohmse verliezen veroorzaken een lineaire term in de verliezen, terwijl de diffusieverliezen pas significant worden als j_L al bijna bereikt is. De volgende waarden zijn in de figuur gebruikt: $\alpha=0.5$, $j_0=2 \cdot 10^{-3}$ [mA cm⁻²], $r=0.3$ [ohm cm²] en $j_L=1150$

[mA cm⁻²]. In de figuur is ook een meting weergegeven, gedaan met 20% O₂, 80% N₂. We zien dat het model voor de diffusieverliezen niet voldoet, omdat de spanning veel minder abrupt instort dan de theorie voorspelt. Bovendien speelt de gasdiffusie geen rol als zuivere zuurstof wordt gebruikt. Uit metingen blijkt echter dat de celspanning dan bij hoge j toch instort. Hiervoor bestaan verschillende mogelijke oorzaken. Naast de in §3.4.2 genoemde onzekerheden in het model van de zuurstofdiffusie blijkt de waterhuishouding een belangrijke rol te spelen. Als er veel water wordt geproduceerd (hoge j) kan er meer vloeibaar water in de electrode zitten, waardoor ϵ_{gas} afneemt. Op de waterhuishouding in het membraan wordt in Hoofdstuk 5 uitgebreid ingegaan.

Voor een betere begripsvorming van het proces van protontransport in het membraan zal dit eerst besproken worden (Hoofdstuk 4).

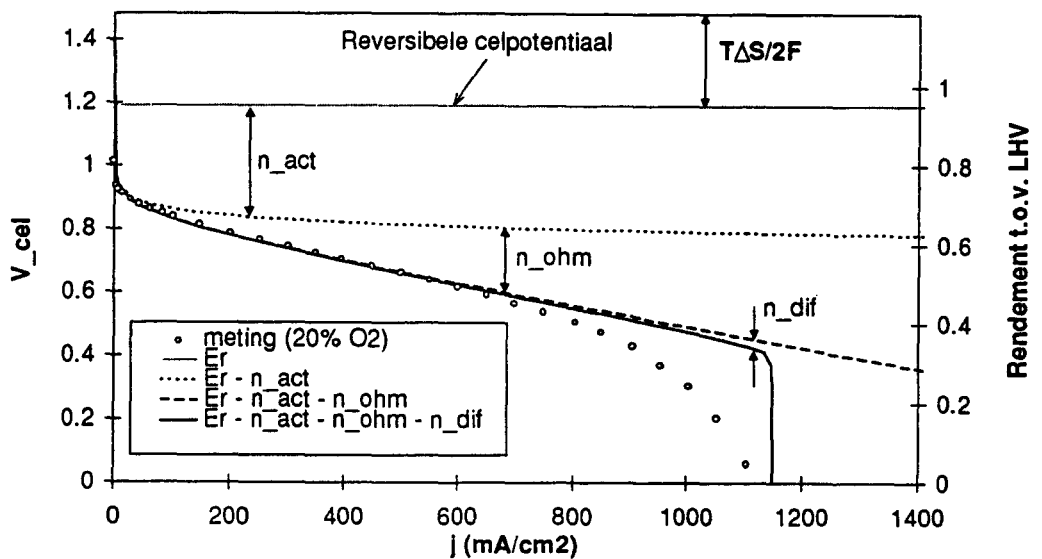


Fig 3.2: Verschillende verliezen volgens 1D-model.

4. PROTONTRANSPORT IN MEMBRAAN

In dit hoofdstuk wordt nagegaan hoe de protonen in het membraan verdeeld zijn en hoe ze getransporteerd worden. Bij de berekeningen wordt ervan uitgegaan dat de hele celspanning aan de cathode ontstaat, zodat de halfcelspanning aan de anode nul is. Met de reactie aan de anode is namelijk veel minder energie gemoeid dan met de cathodereactie.

Als de brandstofcel stroom levert, bewegen de protonen van anode naar cathode. Dit betekent dat ze van een lage naar een hoge potentiaal gaan. Voor de positief geladen protonen wordt de energie daarbij dus hoger (ze bewegen netto tegen een elektrisch veld in). Het lijkt voor de hand te liggen dat de protonen dit potentiaalverschil kunnen overwinnen door diffusie t.g.v. een concentratiegradiënt.

Uit preliminaire berekeningen blijkt echter dat de netto ruimtelading in het overgrote deel van het membraan (de bulk) nul moet zijn. De ruimteladingen die ontstaan als een concentratiegradiënt bestaat, (door een tekort of overschot aan protonen, terwijl de SO_3^- -concentratie constant is omdat deze vast zitten aan de polymeerketens) zouden namelijk een enorm elektrisch veld veroorzaken, dat de protonen naar de evenwichtsverdeling toe drijft. Alleen vlak bij de rand van het membraan (aan het platina) kan de protonconcentratie significant afwijken van de SO_3^- -concentratie (zie fig 4.1 a).

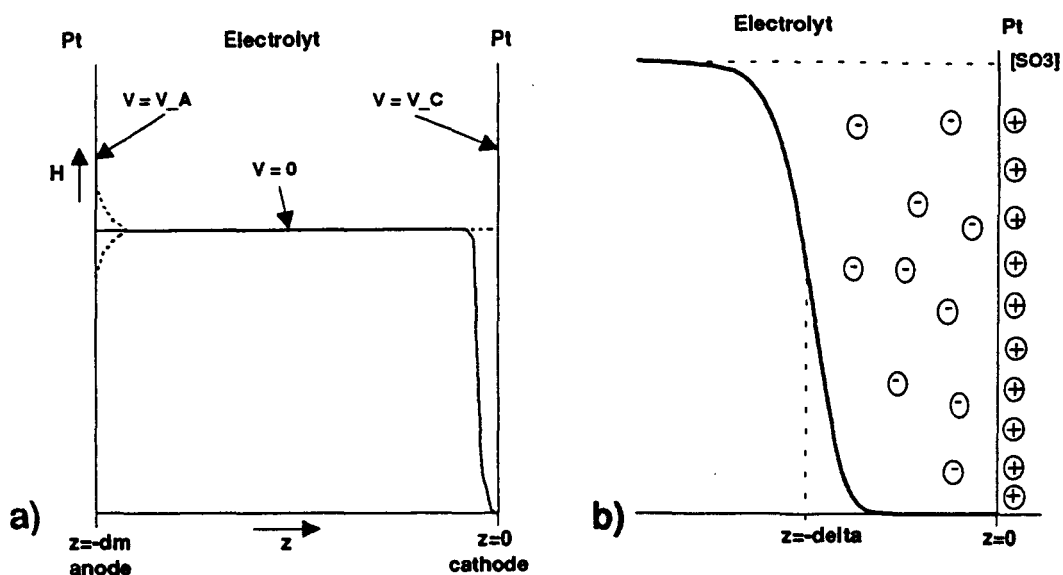


Fig 4.1:a) Schematische voorstelling van de protonconcentratie H in het membraan. De concentratie wijkt alleen vlak bij de cathode af van de evenwichtsconcentratie. Omdat $V_A=0$ is de concentratie aan de anode gelijk aan de evenwichtsconcentratie.

b) De protonconcentratie vlak bij de cathode. In de dubbellaag bestaat een dynamisch evenwicht tussen de molstroom t.g.v. het E -veld (van het interface af gericht) en diffusie. In de bulk zijn beiden nagenoeg nul (voor $j=0$). Door het tekort aan protonen ontstaat een negatieve ruimtelading, die gecompenseerd wordt door een even grote positieve lading aan het platina-oppervlak.

De drijvende kracht voor het protontransport in de bulk van het electrolyt is daarom niet diffusie, maar alleen een elektrisch veld. Dit veld is de oorzaak van de ohmse verliezen in het membraan. Alleen in de dunne laag nabij de cathode blijkt diffusie een rol van betekenis te spelen.

Vlak bij het platina-oppervlak aan de cathode bevindt zich door het protonen-tekort een negatieve ruimtelading. In het platina bevindt zich dan een oppervlaktelading (oneindig dun verondersteld) die even groot maar tegengesteld is aan de lading in het electrolyt (zie fig 4.1 b). Deze ladingen vormen samen de zogenaamde dubbellaag en veroorzaken de halfcelspanning.

4.1 Basisvergelijkingen

Om te berekenen hoe de protonen precies in het polymeer verdeeld zijn worden in deze paragraaf de vergelijkingen opgesteld voor de protonenstroom t.g.v. diffusie enerzijds en het elektrisch veld t.g.v. de protonverdeling (de ruimtelading) anderzijds. Bij de berekening wordt ervan uitgegaan, dat het polymeer een continuüm is, zodat effecten op atomaire of moleculaire schaal geen rol spelen. Verder wordt aangenomen dat het interface vlak is. De berekeningen kunnen dan één-dimensionaal worden uitgevoerd.

De elektrische stromen t.g.v. diffusie resp. het aanwezige elektrisch veld zijn:

$$j_{Diff} = -FD \frac{dH}{dz} \quad j_{E\text{-veld}} = \sigma E$$

$$j = \sigma E - FD \frac{dH}{dz} \quad (4.1)$$

Hierin is σ de geleidbaarheid van de protonen, D de diffusiecoëfficiënt van de protonen in het membraan, H de plaatselijke protonconcentratie en H_0 de evenwichtsconcentratie (gelijk aan de SO_3^- -concentratie n_0 zodat er geen netto ruimtelading is). Het elektrisch veld kan worden berekend uit de ladingsverdeling in het membraan en de electrode.

De maxwellvergelijking voor het een-dimensionale geval is:

$$\frac{dE}{dz} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

Waarbij ϵ_0 de diëlectrische constante in vacuüm en ϵ_r de relatieve diëlectrische constante is. Voor de ladingsdichtheid geldt: $\rho = F(H - H_0)$:

$$\frac{dE}{dz} = - \frac{F(H - H_0)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (4.2)$$

Om de potentiaal te kunnen berekenen is verder nodig:

$$E = - \frac{dV}{dz} \quad (4.3)$$

Voor evenwicht ($j=0$) kan verder de Boltzmann-factor worden gebruikt [9]. Deze geeft de protonconcentratie als functie van de elektrische energie $e \cdot V(z)$ t.g.v. het E-veld en de thermische energie kT die de diffusie veroorzaakt:

$$H(z) = H_0 e^{\left(-\frac{eV(z)}{kT}\right)} \quad (4.4)$$

De potentiaal is hierbij op nul gesteld op de plaats waar $H=H_0$, ofwel waar de protonconcentratie in evenwicht is met de SO_3^- -concentratie. Dit betekent dat de potentiaal nul is in de bulk van het membraan.

We hebben aangenomen dat de halfcelspanning aan de anode V_A nul is. Volgens de Boltzmann-factor is de protonconcentratie aan het anode-interface H_A dan gelijk aan de bulkconcentratie. Als V_A ongelijk nul is, ziet de verdeling aan de anode er schematisch uit zoals met de stippelijnen is aangegeven in figuur 4.1 a). Als V_A kleiner dan nul is (ofwel als de anode elektrische energie levert, omdat $V_{cel}=V_C-V_A$), dan is H_A groter dan H_0 en omgekeerd.

4.2 Protonverdeling voor $j=0$

We bekijken de cathode, waar de halfreactie $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$ plaatsvindt. Voor de plaats van het interface kiezen we $z=0$, met links het electrolyt en rechts het platina. We gaan even uit van een open stroomkring ($j=0$) en een beginsituatie waarbij de ladingsdichtheid overall nul is. Omdat het evenwicht voor de halfreactie sterk naar rechts neigt, zullen in eerste instantie protonen aan het membraan en electronen aan de electrode onttrokken worden. Het platina krijgt hierdoor een positieve (oppervlakte)lading, en het membraan, door het tekort aan protonen, een negatieve ruimtelading (zie fig 4.1 b). Hierdoor ontstaat er in de buurt van het interface in het membraan een elektrisch veld dat de protonen afstoot. Hierdoor wordt de protonconcentratie aan het platina lager, zodat de halfreactie minder snel gaat verlopen. Dit proces verloopt totdat de protonconcentratie aan het interface zo laag is dat de reacties naar links en rechts even snel verlopen (zodat $j = j_r - j_l = 0$).

Voor $j=0$ kunnen we de protonconcentratie berekenen m.b.v. vergelijkingen 4.2, 4.3 en 4.4. [9]:

$$\frac{d^2V}{dz^2} = \frac{FH_0}{\epsilon_0\epsilon_r} \left[1 - e^{\left(-\frac{eV}{kT}\right)} \right]$$

Hiervan kunnen we een eerste orde differentiaal vergelijking maken door gebruik te maken van

$$\frac{d^2V}{dz^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dV} \left(\frac{dV}{dz} \right)^2$$

zodat we een keer kunnen integreren:

$$\left(\frac{dV}{dz}\right)^2 = \frac{2FH_0}{\epsilon_0\epsilon_r} \int \left[1 - e^{-\frac{eV}{kT}}\right] dV = \frac{2FH_0}{\epsilon_0\epsilon_r} \left(V + \frac{kT}{e} e^{-\frac{eV}{kT}}\right) + C_1$$

Met de randvoorwaarde op grote afstand van de electrode ($V=0$ en $dV/dz=0$) [9], krijgen we uiteindelijk de volgende differentiaalvergelijking:

$$\left(\frac{dV}{dz}\right)^2 = \frac{2FH_0}{\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{kT}{e} \left(e^{-\frac{eV}{kT}} - 1\right) + V(z)\right]$$

Bij 80 °C geldt voor water $\epsilon_r = 61$ [10]. Voor goed bevochtigd Nafion is het watergehalte ongeveer $2.0 \cdot 10^4$ [mol m⁻³] ($\lambda=16.8$ [11], zodat het watergehalte $16.8 \cdot 1200$ [mol m⁻³] is), terwijl gewoon vloeibaar water $5.6 \cdot 10^4$ [mol m⁻³] water bevat. Het Nafion bevat dan dus ongeveer 36 vol% water. We stellen daarom ϵ_r op $0.36 \cdot 61 = 22$. Deze waarde komt goed overeen met de literatuur [12]. Als we aannemen dat de SO₃⁻-groepen vast zitten in het polymeer, is de diëlectrische constante van het Nafion zelf veel lager (≈ 1) en daarom verwaarloosbaar.

De differentiaalvergelijking is numeriek opgelost voor de cathode. Omdat $V_A=0$ is verondersteld, is V_C gelijk aan de reversibele celspanning ofwel 1.2 Volt. Dit is de RVW voor $z=0$, ofwel de startwaarde van de numerieke oplossing. De potentiaal als functie van de plaats wordt van daaruit voor kleiner wordende z berekend.

Als de potentiaal als functie van de plaats bekend is, kan de protonconcentratie m.b.v. de Boltzmann-factor berekend worden. De oplossing voor V en de bijbehorende protonconcentratie zijn weergegeven in figuur 4.2. In deze figuur is tevens de stroomdichtheid door diffusie ($j_{\text{Diff}} = -FD \, dH/dz$) logaritmic weergegeven als functie van de plaats. Verder is $j_{E\text{-veld}}$ overal even groot als, maar tegengesteld aan j_{Diff} , zodat $j=0$.

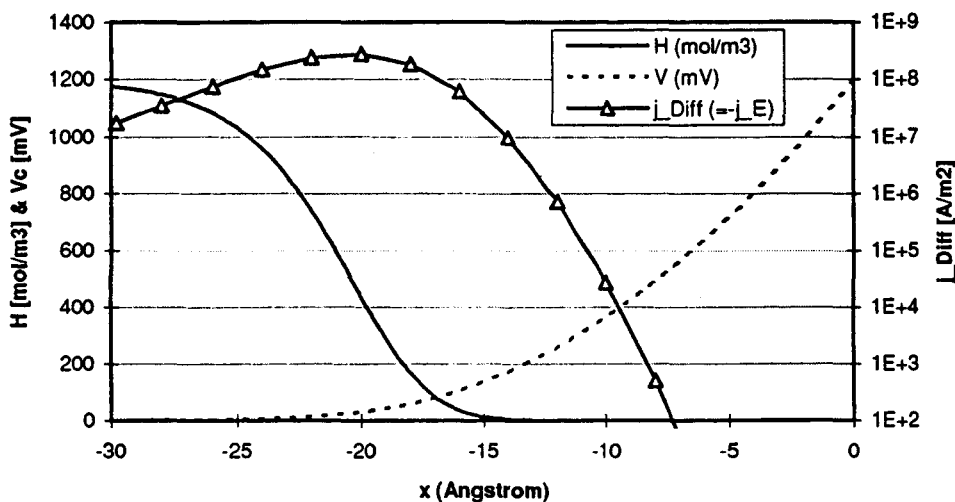


Fig 4.2: De oplossing van de eerste orde d.v. bij een temperatuur van 80°C, $H_0=1200$ mol/m³, $\epsilon_r=22$ en randvoorwaarde $V_C=1.2$ Volt voor $z=0$.

We zien dus dat de protonconcentratie maar over een zeer klein gebied afwijkt van de evenwichtsconcentratie H_0 , namelijk slechts over zo'n 20 Å. We kunnen deze laagdikte δ eenvoudig benaderen als we aannemen dat H abrupt van H_0 naar nul afneemt. In dat geval is de ladingsdichtheid constant, zodat het E-veld en de potentiaal eenvoudig te berekenen zijn. Voor δ geldt dan:

$$\delta = \sqrt{\frac{2V_C \epsilon_0 \epsilon_r}{H_0 F}} \quad (4.5)$$

Voor de genoemde waarden van V_C , H_0 en ϵ_r levert dit $\delta = 18$ Å. Dit is overigens nog altijd duizenden keren kleiner dan de dikte van de actieve laag (circa 10 μm), zodat de aanname dat de protonconcentratie in de bulk gelijk is aan H_0 zeker gerechtvaardigd is.

4.3 Protonverdeling voor $j > 0$

De protonverdeling voor $j > 0$ wordt op twee manieren berekend. Eerst wordt de verdeling berekend, gebruik makend van de macroscopische vergelijkingen (§4.3.1). Het is echter maar de vraag of de geleidbaarheid en diffusie zich op zo'n kleine schaal nog op dezelfde manier manifesteren. Daarom wordt verdeling ook berekend, met de aanname dat de evenwichtsverdeling niet wordt verstoort door het feit dat er een stroom loopt (§4.3.2).

Dit kan bijvoorbeeld het geval zijn als de gemiddelde vrije weglengte van de protonen groter is dan 10 Å, zodat sommige protonen in een keer over de laag met de lage protonconcentratie kunnen 'springen' zonder te botsen. Hierdoor blijft de evenwichtsverdeling beter in stand. Als we aannemen dat vorm van de verdeling helemaal niet verandert als er een stroom gaat lopen, is alleen de randvoorwaarde bepalend voor de uiteindelijk halfcelspanning. Om deze randvoorwaarde te kunnen bepalen, moet de reactiekinetiek aan de cathode bestudeerd worden (Bijlage C).

Voor beide benaderingen krijgen we een verklaring voor het optreden van de activeringsverliezen, inclusief het voorkomen van de transfer-coëfficiënt α , maar de interpretatie is totaal verschillend.

4.3.1 berekening uitgaande van basisvergelijkingen

Als we de verdeling willen bepalen voor j ongelijk nul, kunnen we vgl. 4.4 in principe niet meer gebruiken, omdat er geen thermisch evenwicht bestaat. Vgl. 4.1 is wel bruikbaar, maar dan moeten we eerst een uitdrukking voor σ vinden. Deze uitdrukking kunnen we vinden voor $j=0$. Uit vergelijking 4.4 ($j=0$) volgt:

$$V = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{H_0}{H} \right)$$

zodat met vgl 4.3:

$$E = -\frac{dV}{dz} = -\frac{kT}{e} \frac{d}{dz} \ln \left(\frac{H_0}{H} \right) = \frac{kT}{e} \frac{1}{H} \frac{dH}{dz}$$

Als we dit invullen in vgl. 4.1 met $j=0$ krijgen we:

$$0 = \frac{\sigma kT}{eH} \frac{dH}{dz} - FD \frac{dH}{dz}$$

$$\sigma = \frac{FDeH}{kT} \quad (4.6)$$

Dit is de Nemst-Einstein vergelijking. We nemen aan dat deze vergelijking ook geldt voor $j>0$.

De differentiaalvergelijking

Substitutie van vgl. 4.6 in vgl. 4.1 geeft:

$$E = \frac{kT}{eH} \left(\frac{dH}{dz} + \frac{j}{FD} \right)$$

Differentiëren geeft:

$$\frac{dE}{dz} = \frac{kT}{e} \frac{d}{dz} \left[\frac{1}{H} \left(\frac{dH}{dz} + \frac{j}{FD} \right) \right] = \frac{kT}{e} \left[-\frac{1}{H^2} \frac{dH}{dz} \left(\frac{dH}{dz} + \frac{j}{FD} \right) + \frac{1}{H} \frac{d^2H}{dz^2} \right]$$

Als we dit gelijkstellen met vgl. 4.2, krijgen we een tweede orde d.v. voor H:

$$\frac{d^2H}{dz^2} = \frac{1}{H} \frac{dH}{dz} \left(\frac{dH}{dz} + \frac{j}{FD} \right) + \frac{eF}{kT\epsilon_0\epsilon_r} (H-H_0)H \quad (4.7)$$

Als we de Boltzmann-factor en de voorwaarde $j=0$ hierin invullen krijgen we weer de tweede orde d.v. voor de potentiaal als functie van de plaats. Vergelijking 4.7 kan worden oplost als de startvoorwaarden bekend zijn. Als startvoorwaarde kiezen we $H = H_0$ in de bulk. De oplossing wordt nu dus vanuit de bulk naar het interface toe berekend. Dit in tegenstelling tot de oplossing van de d.v. voor de potentiaal V.

Voor $dH/dz = 0$ zou de d.v. een constante waarde voor H geven, zodat de RVW aan het platina nooit bereikt wordt. Daarom moeten we de startvoorwaarde voor dH/dz negatief kiezen. Deze moet echter wel zodanig klein zijn dat de startvoorwaarde $H=H_0$ nog in goede benadering geldt.

De plaats van het interface (waar de halfreactie plaatsvindt) is dan de plaats waar de randvoorwaarde H_C bereikt is. De z-coördinaat wordt dan zodanig

aangepast dat $z=0$ overeenkomt met de plaats van dit interface. Als H als functie van z bekend is, kan V met vergelijkingen 4.2 en 4.3 worden berekend door twee keer te integreren.

De differentiaalvergelijking is opgelost met behulp van de Runge-Kutta methode. Een test voor de nauwkeurigheid van deze oplossing is te verkrijgen voor $j=0$. Uit de Boltzmann-factor volgt dan de protonconcentratie aan het interface ($H_C = 8.85 \cdot 10^{-15}$ mol/m³ bij $V_C = 1.2$ Volt). De rand is dus bereikt (en daarmee de halfcelspanning) als de oplossing deze waarde voor H geeft. Op die manier is de fout in de berekende spanning voor $j=0$ kleiner dan 1% als we de oplossing in meer dan 1000 stappen berekenen over een gebied van 30 Å (een stapgrootte van 0.03 Å). Dit is een indicatie dat de numerieke methode voldoet. De hier volgende resultaten zijn berekend met een stapgrootte van 0.01 Å.

Oplossingen van de d.v. voor verschillende j

De oplossing van 4.7 voor verschillende j , staat uitgezet in figuur 4.3. Omdat H op een gegeven punt naar nul gaat neemt de logaritme van H sterk af. Op dit punt wordt de randvoorwaarde (en daarmee het interface) bereikt. In de figuur is te zien dat de dubbellaag hierdoor dunner wordt. Daardoor wordt de geproduceerde celspanning lager. De berekende celspanning als functie van de stroomdichtheid is uitgezet in figuur 4.4. Hierbij is $T = 353$ [K], $\epsilon_r = 22$, $H_0 = 1200$ [mol/m³] en $D = 1.5 \cdot 10^{-9}$ [m²/s].

De berekende halfcelspanning in figuur 4.4 kunnen we fitten met de formule:

$$V = 0.673 - 0.0314 \ln(j + 5.236 \cdot 10^{-8})$$

ofwel, anders geschreven:

$$V = 1.2 - 0.0314 \ln\left(\frac{j}{5.2 \cdot 10^{-8}} + 1\right)$$

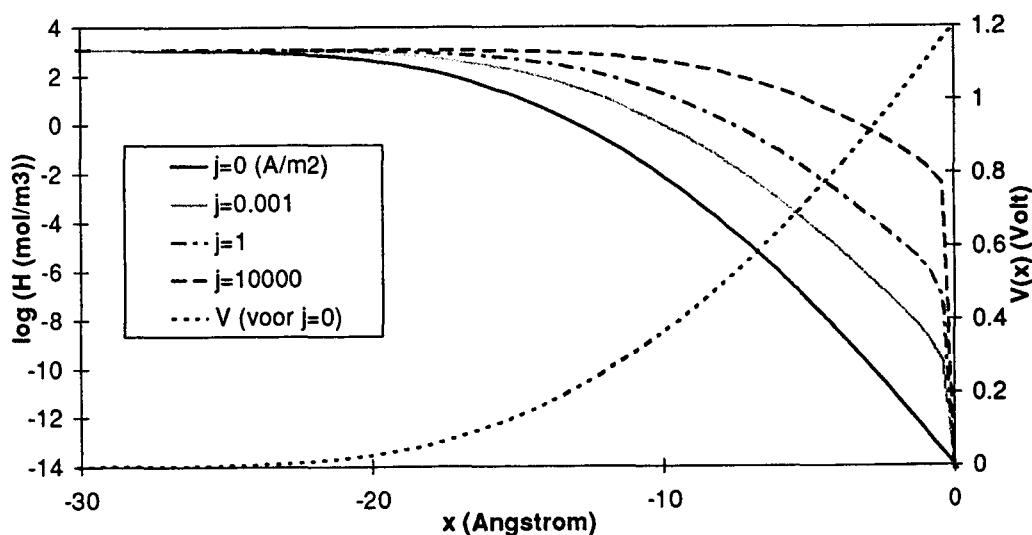


Fig 4.3: De berekende protonconcentratie in de dubbellaag voor verschillende waarden van j . Het electrolyt-platina interface ligt bij $z=0$.

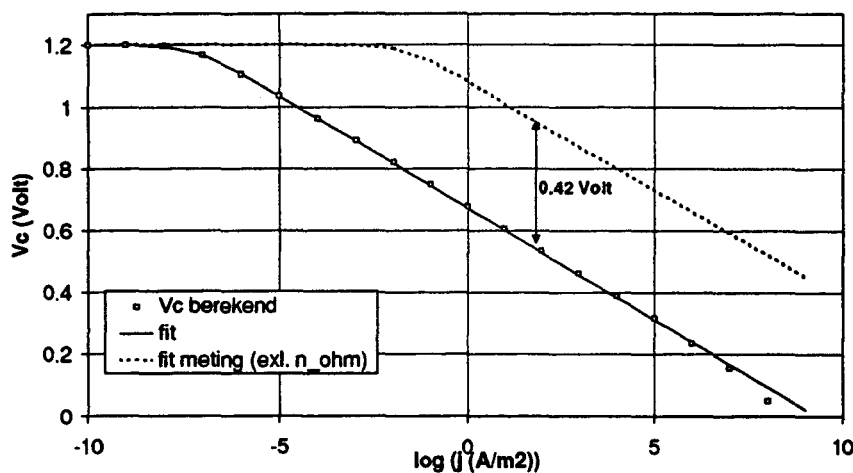


Fig 4.4: De halfcelspanning, berekend uit de protonverdeling als functie van j . De vorm van de curve is hetzelfde als die van gemeten activeringsverliezen (met $\alpha=0.5$), maar ligt over de hele linie 0.42 Volt te laag. $T=353$ [K], $\epsilon_r=22$, $H_0=1200$ [mol/m³] en $D=1.5 \cdot 10^{-9}$ [m²/s]

Dit komt vrijwel overeen met de vergelijking voor de reversibele celspanning vermindert met de activeringsverliezen:

$$V = E_r - \frac{kT}{2e\alpha} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right)$$

De term 1 in de fit voorkomt dat de celspanning naar oneindig gaat als j naar nul gaat. In feite representeert deze term de halfreactie naar links $j_1 (= j_0)$. Deze term zal in het vervolg ook in de vergelijking voor de activeringsverliezen worden gebruikt.

De waarde van α is niet erg nauwkeurig te bepalen uit een fit van een gemeten V_j -curve. Als α als parameter in de fit wordt meegenomen heeft deze meestal een waarde die ligt tussen 0.5 en 0.9, maar meestal wordt α op 0.5 gesteld. Volgens de fit van de berekende V_j -curve heeft α een waarde van 0.48, zodat nagenoeg hetzelfde resultaat verkregen wordt.

Het belangrijkste verschil is dat de waarde van j_0 in ons geval veel kleiner is, namelijk $5.2 \cdot 10^{-8}$ [A/m²] i.p.v. de gebruikelijke waarde van zo'n $2 \cdot 10^{-2}$ [A/m²] voor een gemeten V_j -curve (waarbij $\alpha=0.5$ is gekozen). Dit heeft tot gevolg dat in het model de celspanning ongeveer 0.42 Volt lager ligt dan uit metingen blijkt. Dit is te zien in figuur 4.4 waar ook de grafiek van $E_r - \eta_{act}$ is weergegeven, bepaald uit een fit van een meting (de ohmse verliezen zijn buiten beschouwing gelaten omdat deze voor de dunne dubbellaag verwaarloosbaar zijn).

De reden dat de hierboven beschreven aanpak een lage celspanning oplevert, kan kwalitatief duidelijk gemaakt worden aan de hand van figuur 4.2. In deze figuur zien we dat de stroomdichtheid t.g.v. diffusie j_{Diff} voor de oplossing bij $j=0$, afneemt in de buurt van het interface. Deze diffusiestroom moet de netto stroom leveren en de tegenstroom t.g.v. het elektrisch veld opheffen

($j_{\text{Diff}} = j + j_{\text{E-veld}}$). (Dit in tegenstelling tot de situatie in de bulk, waar j_{Diff} nul is en j geheel wordt geleverd door $j_{\text{E-veld}}$. Het elektrisch veld in de bulk is namelijk naar de cathode toe gericht, terwijl het E-veld in de dubbellaag van de cathode af gericht is.) Voor lage protonconcentraties is $j_{\text{E-veld}}$ vlak bij het interface weliswaar klein (omdat σ klein is, zie vgl. 4.6), maar de waarde van j_{Diff} moet desalniettemin minimaal even groot zijn als de netto stroomdichtheid j . Als de cel bijvoorbeeld een stroom levert van $1000 \text{ [A/m}^2\text{]} (= 100 \text{ [mA/cm}^2\text{]})$, dan moet j_{Diff} dus minimaal hieraan gelijk zijn. Aan deze voorwaarde kan aan de rand alleen voldaan worden als de hele verdeling zo'n 8.5 \AA naar het interface opschuift. Hierdoor wordt de dubbellaag dunner en de halfcelspanning lager.

Omdat j_{Diff} en $j_{\text{E-veld}}$ beiden sterk toenemen met de afstand tot het interface, blijft de vorm van de verdeling tot vlak bij het interface nagenoeg gelijk (de term met j in vgl. 4.7 is dan verwaarloosbaar), maar is verschoven t.o.v. de verdeling bij $j=0$. Het blijkt dat de halfcelspanning ook nauwkeurig bepaald kan worden door in de evenwichtsverdeling de voorwaarde $j_{\text{Diff}}=j$ (ofwel $dH/dz = -j/FD$) in te vullen. Op die manier hoeft de d.v. niet voor elke j opnieuw te worden opgelost.

Omdat H zo snel naar nul gaat, heeft de randvoorwaarde van de d.v. nagenoeg geen invloed op de dikte van de dubbellaag (zie fig 4.3) en de halfcelspanning.

Mogelijke verklaringen voor te lage berekende celspanning

Een mogelijke oorzaak van het verschil van 0.42 Volt tussen de berekende en gemeten celspanning kan liggen in het feit dat we uitgaan van een vlak interface waar de reactie plaatsvindt. In werkelijkheid vindt de reactie plaats in een gebied met eindige dikte, de zogenaamde actieve laag, waarin het platina fijn verdeeld is. Hierdoor is het actieve oppervlak veel groter, en de waarde van j in de d.v. veel kleiner dan j in de bulk van het membraan (omdat de dubbellaag veel dunner is dan de actieve laag mogen we in de d.v. de 'microscopische j ' gebruiken). Als we aannemen dat het actieve oppervlak zo'n $4 \cdot 10^5$ ($2 \cdot 10^{-2}/5.2 \cdot 10^{-8}$) maal zo groot is als het vlakke interface (en daardoor j in de d.v. $4 \cdot 10^5$ maal zo klein) komen de resultaten precies overeen. De grootte van het actieve oppervlak wordt op zijn beurt bepaald door de grootte van de platina-deeltjes en de bereikbaarheid daarvan voor protonen en zuurstof.

De gevonden waarde van het platina-oppervlak van $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$ per cm^2 celoppervlak wordt in de praktijk echter bij lange na niet gehaald. Als we uitgaan van bolvormige platinadeeltjes, waarvan de helft van het oppervlak als katalysator kan dienen (de andere helft staat in contact met het koolstof), een boldiameter van de deeltjes van $40 \text{ [\AA]} [1]$ en een Pt-belading van $0.4 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$, dan komen we op slechts 140 cm^2 platina per cm^2 celoppervlak. Omdat de cellen beter presteren dan uit het model volgt, zijn de verliezen in de dubbellaag blijkbaar minder groot. Dit kan wellicht worden verklaard door het feit dat geleiding en diffusie zich op een kleine schaal (enkele Angströms) anders manifesteren dan op macroscopische schaal. Daarom zullen we in de volgende paragraaf kijken hoe de verliezen eruit zien als we aannemen dat de evenwichtsverdeling in de dubbellaag niet veranderd als er een stroom loopt.

Een andere verklaring voor de slechte prestatie die op deze manier berekend wordt, is dat de halfcelspanning aan de anode niet nul is, maar een negatieve

waarde heeft van enkele tienden van een volt. Hierdoor is V_C bij $j=0$ kleiner (bij gelijke E_r , waarbij $E_r = V_C - V_A$), en zakt daardoor minder als er een stroom gaat lopen (het deel van de V_j -curve waar de celspanning afneemt als functie van j blijft gelijk!). Het is echter, voor zover bekend, niet mogelijk om V_A direct te meten. De potentiaal aan de anode wordt namelijk gemeten t.o.v. een stroomloze referentie-electrode (V_{ref}), die voor $j=0$ dezelfde potentiaal V_A heeft t.o.v. de bulk van het polymeer. V_{ref} is dus niet gelijk aan V_A , maar aan het verschil tussen V_A bij $j=0$ en V_A bij j ongelijk nul.

De activeringsverliezen worden over het algemeen toegeschreven aan een trage reactie aan de cathode. Volgens de bovenstaande berekeningen, worden deze echter veroorzaakt door de beperkte protondiffusie in de dubbellaag. De halfcelspanning hangt niet af van de zuurstofconcentratie aan de cathode, maar wel van de waarden van T , ϵ_r , H_0 en D in de actieve laag. Wellicht heeft de berekende slechte prestatie ook te maken met een fout in de aannames voor deze parameters. (Voor volledig bevochtigd Nafion kan bijvoorbeeld D oplopen tot circa $5 \cdot 10^{-9}$ [m²/s].)

Nog een andere mogelijkheid is, dat door het sterke elektrische veld in de dubbellaag de SO_3^- -groepen naar het platina worden 'getrokken'. Dit geeft een nog grotere negatieve ladingsdichtheid in de dubbellaag, waardoor deze laag bij dezelfde halfcelspanning dunner is. Hierdoor is de concentratiegradiënt van de protonen hoger, en daarmee ook j_{Diff} en zullen de activeringsverliezen lager uitvallen. Dit zou ook een verklaring geven voor een opstartverschijnsel van de cellen. Het blijkt namelijk dat nieuwe cellen in eerste instantie een lage stroomdichtheid leveren. Pas na een aantal OCV's (Open Cell Voltages), waarbij de stroom nul is en de spanning maximaal, wordt de prestatie beter. Door de OCV wordt de halfcelspanning hoger, dus de dubbellaag dikker en het elektrische veld in deze laag sterker. Hierdoor kunnen meer SO_3^- -groepen naar het platina toe 'getrokken' worden, zodat de dubbellaag daarna dunner wordt en blijft (SO_3^- -groepen die eenmaal in de dubbellaag zitten kunnen daar niet makkelijk meer uit).

4.3.2 alternatieve berekening uitgaande van evenwicht

De berekeningen in deze paragraaf zijn gebaseerd op de aanname dat de protonverdeling vlakbij het interface niet veranderd als er een stroom gaat lopen. Dit komt erop neer dat de Boltzmann-factor blijft gelden voor de verdeling protonen in de dubbellaag. Om na te kunnen gaan of deze aanname te rechtvaardigen is, moet meer bekend zijn over de aard van het protontransport op moleculaire schaal en bij zeer lage concentraties.

Met deze aanname verandert alleen de RVW aan het platina-interface. Deze RVW kunnen we dan direct invullen in de Boltzmann-factor. Uit de Boltzmann-factor volgt voor de halfcelspanning aan de cathode:

$$V_C = -\frac{kT}{e} \ln \left(\frac{H_C}{H_0} \right) = -\frac{kT}{e} \ln \left(\frac{[H_C]_0}{H_0} \right) - \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{H_C}{[H_C]_0} \right)$$

De eerste term hierin is de Nernstpotentiaal E_r (als $V_A = 0$):

$$V_C = E_r - \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{H_C}{[H_C]_0} \right) \quad (4.8)$$

Met behulp van de reactiekinetiek (Bijlage C) kunnen we de RVW voor H bepalen. Uit vgl. C.1 volgt een uitdrukking voor $H_C/[H_C]_0$, waarbij $[H_C]_0$ de waarde van H_C bij $j=0$ voorstelt:

$$\frac{H_C}{[H_C]_0} = \left(\frac{j}{j_0} + 1 \right)^{\frac{1}{2\alpha}} \left(\frac{[O_2]_0}{[O_2]} \right)^{\frac{1}{2\alpha}}$$

Uit diffusieberekeningen blijkt dat $[O_2]$ aan de actieve laag nagenoeg lineair afneemt tot nul voor $j=j_L$ (de limiting current voor diffusie), zodat in zeer goede benadering geldt: $[O_2] = [O_2]_0 \cdot (1-j/j_L)$, waaruit volgt:

$$\frac{H_C}{[H_C]_0} = \left(\frac{j}{j_0} + 1 \right)^{\frac{1}{2\alpha}} \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)^{-\frac{1}{2\alpha}}$$

Invullen in vgl. 4.8 geeft voor de halfcelspanning:

$$V_C = E_r - \frac{kT}{e} \ln \left[\left(\frac{j}{j_0} + 1 \right)^{\frac{1}{2\alpha}} \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)^{-\frac{1}{2\alpha}} \right]$$

$$V_C = E_r - \frac{kT}{2e\alpha} \ln \left(\frac{j}{j_0} + 1 \right) + \frac{kT}{2e\alpha} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)$$

Op deze manier zijn de activerings- en diffusieverliezen beschreven. De term voor de diffusieverliezen is in de literatuur [5] anders beschreven, namelijk $kT/4e$. Deze term is verkregen door de zuurstofconcentratie aan de actieve laag in te vullen in de Nernstpotentiaal, waarbij de factor 4 bepaald wordt door het feit dat elk O_2 4 electronen afstaat. De Nernstpotentiaal is de celspanning voor $j_r=j_l$ (zodat $j=0$). De celspanning wordt dan bepaald door het evenwicht van de totaalreactie. Dit heeft echter maar weinig te maken met de situatie waarbij de cel stroom levert, omdat dan $j_r \gg j_l$ en de celspanning hoofdzakelijk wordt bepaald door de snelheid van de reactie naar rechts. De zuurstofconcentratie kan voor $j>0$ daarom niet zomaar in de Nernstvergelijking worden ingevuld.

De transfer coëfficiënt α wordt bepaald door de exponent waarmee j_r afhangt van de protonconcentratie aan het platina. Volgens de beschouwingen over de reactiekinetiek in Bijlage C ligt α tussen 0.5 en 1.

4.4 Energiebalans aan de cathode

Als een proton de dubbellaag aan de cathode oversteekt, moet deze de half-celspanning overwinnen. Hierbij wordt de elektrische energie geproduceerd (de beweging van een positief geladen deeltje tegen een elektrisch veld in betekent productie van elektrische energie). Het systeem (het electrolyt, inclusief de protonen en het platina) verliest hierbij een hoeveelheid kinetische (ofwel thermische) energie van V_C [eV]. Het maakt hierbij niet uit of het proton in één keer, zonder te botsen, van de bulk naar het platina 'springt', of dat dit via een aantal botsingen gebeurt. Het netto thermisch effect blijft gelijk. Als er meer protonen van de bulk naar het platina gaan dan andersom (ofwel als er een netto stroom loopt), is het netto effect dus dat er thermische energie wordt omgezet in elektrische.

De oxidatie van waterstof levert een energie (ΔH) van $2.86 \cdot 10^5$ [J/mol] als er vloeibaar water wordt gevormd (de Higher Heating Value, HHV) en $2.42 \cdot 10^5$ [J/mol] als er dampvormig water wordt geproduceerd (Lower Heating Value). Dit komt overeen met 2.96 resp. 2.51 [eV] per gevormd watermolecuul, ofwel 1.48 resp. 1.25 [eV] per proton. Als we ervan uitgaan dat de opsplitsing van waterstof aan de anode geen energie kost of levert, wordt er bij de vorming van vloeibaar water aan het platina van de cathode dus 1.48 [eV] per proton aan warmte geproduceerd.

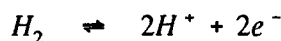
Rekening houdend met de afkoeling door het protontransport in de dubbellaag, wordt er dus per proton netto $1.48 - V_C$ [eV] aan warmte in de actieve laag van de cathode geproduceerd. Door activerings- en diffusieverliezen neemt V_C af (zie Bijlage C). De warmte t.g.v. deze verliezen komt dus vrij in de actieve laag van de cathode, evenals de warmte door het verschil in ΔH en ΔG ($\Delta G - \Delta H = -T\Delta S$). Het totale vermogen van de warmteproductie per oppervlakte-eenheid in de actieve laag is dan:

$$P_{w,c} = j \left(\frac{-T\Delta S}{2F} + \eta_{act} + \eta_{dif} \right)$$

waarbij ΔS voor de reactie negatief is. De warmte door de ohmse verliezen ($j \cdot r$) komt verdeeld over het membraan vrij. Deze resultaten kunnen in de toekomst gebruikt worden voor de bepaling van de temperatuurhuishouding in de cel.

4.5 Verliezen aan de anode

Aan de anode kunnen we op dezelfde manier de protonconcentratie berekenen. De halfreactie ziet er als volgt uit:



Omdat voor de heengaande reactie alleen een waterstofmolecuul nodig is, zal j_r evenredig zijn met $[H_2]$. Na normering voor $j=0$ ($j_r = j_{0,A}$ en $[H_2] = [H_2]_0$), op dezelfde manier als in Bijlage C, geeft dit:

$$j_r = j_{0,A} \cdot \frac{[H_2]}{[H_2]_0} \quad (4.9)$$

Voor de reactie naar links zijn twee protonen nodig, zodat voor j_l geldt (na normering voor $j=0$):

$$j_l = j_{0,A} \cdot \left(\frac{H_A}{[H_A]_0} \right)^2 \quad (4.10)$$

De reactiesnelheid naar rechts is niet afhankelijk van de protonconcentratie en dus niet van de halfcelspanning. De netto reactiesnelheid kan dus alleen verhoogd worden door de reactiesnelheid naar links te verlagen. (Hierbij is, net als in Bijlage C, aangenomen dat de reactieconstante niet afhangt van de oppervlaktelading aan het platina, dus in dit geval niet van V_A !) Dit kan door de halfcelspanning te verhogen zodat H_A wordt verlaagd. De maximum stroomdichtheid is dus de uitwisselingsstroomdichtheid aan de anode ($j_{0,A}$) en wordt bereikt als H_A nul is.

We zijn ervan uitgegaan dat de reversibele halfcelspanning aan de anode nul is voor $j=0$, zodat uit de boltzmann-factor volgt dat $[H_A]_0 = H_0$. Voor de halfcelspanning geldt dan voor j ongelijk nul:

$$V_A = -\frac{kT}{e} \ln \left(\frac{H_A}{H_0} \right)$$

Voor constante waterstofconcentratie volgt uit vgl. 4.9 dat j_r gelijk is aan $j_{0,A}$. Uit vergelijking 4.10 volgt dan met $[H_A]_0 = H_0$:

$$\frac{H_A}{H_0} = \left(1 - \frac{j}{j_{0,A}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$V_A = -\frac{kT}{2e} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{0,A}} \right) \quad (4.11)$$

In figuur 4.5 staat het spanningsverlies aan de anode (V_A) als functie van $j/j_{0,A}$. In deze figuur zien we dat het verlies beperkt blijft tot minder dan 0.05 Volt als $j < 0.95 j_{0,A}$. Als j echter verder naar $j_{0,A}$ nadert, stijgt het verlies zeer snel naar oneindig. De stroom wordt dus begrensd door de waarde van $j_{0,A}$ aan de anode. De reactie aan de anode kan echter veel makkelijker verlopen (zie Bijlage C). De waarde van j_0 aan de anode is dus in elk geval groter dan de maximale stroom die de cel kan leveren, ofwel groter dan enkele ampères per vierkante centimeter, zodat de verliezen altijd minimaal zijn. Verder is $j_{0,A}$ evenredig met de waterstofconcentratie, dus met de partiële waterstofdruk aan de anode.

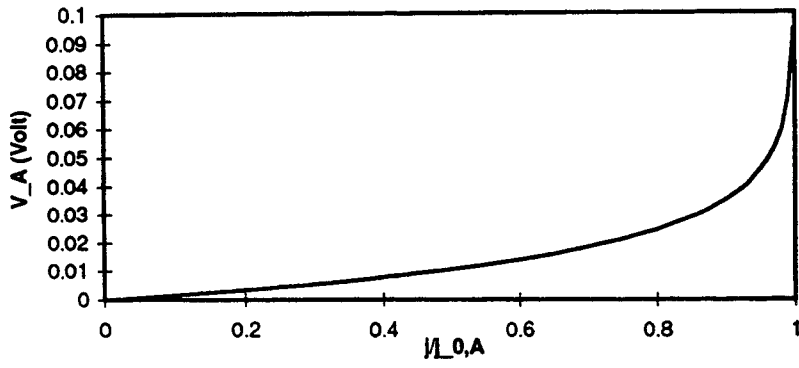


Fig 4.5: *De verliezen aan de anode als functie van de stroomdichtheid.*

5. WATERHUISHOUDING IN MEMBRAAN (1-DIMENSIONAAL)

De waterhuishouding in het membraan is bepalend voor de weerstand die de protonen in het membraan ondervinden. Om voor een goede bevochtiging van het membraan te zorgen, worden de gassen vooraf bevochtigd. Verder zijn er nog een tweetal processen die invloed hebben op de waterhuishouding. De protonen die van anode naar cathode bewegen, hebben een watermantel, die ze deels door het membraan meevoeren. Dit verschijnsel wordt electro-osmotische drag genoemd. Door de drag kan het membraan aan de anode uitdrogen, zodat een concentratiegradiënt ontstaat. Dit heeft teruggdiffusie van water tot gevolg, die de uitdroging gedeeltelijk tegengaat. Deze effecten resulteren in een concentratieprofiel van water tussen anode en cathode. Omdat de protongeleidbaarheid van de waterconcentratie afhangt, bepaalt dit profiel de weerstand van het membraan.

In dit hoofdstuk worden metingen gepresenteerd, die aantonen dat uitdroging aan de anode de celprestatie nadelig kan beïnvloeden. Daarna worden de verschillende aannames gemaakt, die nodig zijn om dit proces te kunnen modelleren. Daarmee kunnen het waterprofiel en de weerstand van het membraan analytisch worden bepaald.

5.1 Metingen met waterdruppels in het anodekanaal

Tijdens tijdsduurmetingen waarbij een constante stroomdichtheid was ingesteld, bleek dat de celspanning op gezette tijden sterk toenam (zie fig 5.1). Deze toename duurt circa een minuut.

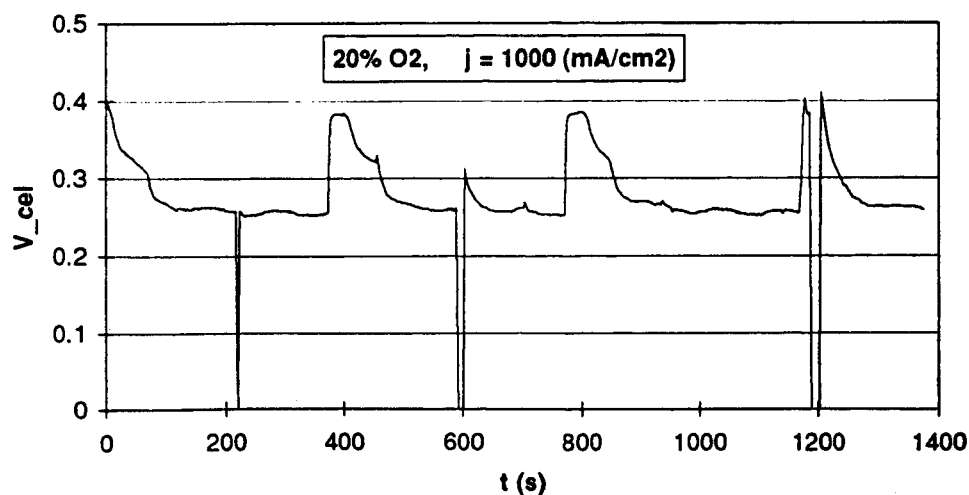


Fig 5.1: *Meting bij een constante stroomdichtheid. De toename in de celspanning blijkt gepaard te gaan met een waterdruppel in het anodekanaal. De sterke afname blijkt gepaard te gaan met een druppel in het cathodekanaal.*

Uit metingen met druppeldetectoren aan de aan en afvoerleidingen, blijkt dat de verhoging van de celspanning steeds wordt voorafgegaan door een waterdruppel in de aanvoerleiding van de anode. Deze is ontstaan door condensatie. Het water wordt gedeeltelijk opgenomen in de electrodemat, zodat het gas dat door de mat naar de actieve laag stroomt extra wordt bevochtigd.

In de grafiek zijn ook scherpe afnames van de celspanning zichtbaar, gevolgd door een kleine en kortstondige verhoging. Dit verschijnsel wordt veroorzaakt door een druppel in het cathodekanaal. De druppel verhindert de aanvoer van zuurstof. Als lucht als oxidant wordt gebruikt, is de tijd die nodig is om het zuurstof dat nog in de mat aanwezig is te verbruiken slechts 0.04 seconde (zie Bijlage D). Een korte onderbreking van zuurstofaanvoer door het water in het kanaal leidt dus vrijwel onmiddellijk tot een dip in de celspanning. De kleine toename van de celspanning net nadat de druppel is gepasseerd, wordt mogelijk veroorzaakt door onttrekking van water aan de electrodemat als gevolg van cohesie-krachten. De zuurstofdiffusie wordt hierdoor vergemakkelijkt, totdat het water in de mat weer is aangevuld met productwater. Een druppel aan de anode veroorzaakt soms ook een dip in de celspanning, maar minder vaak omdat de electrodemat veel minder water bevat, zodat er meer gas in de mat zit. Bovendien is dit zuiver waterstofgas, zodat het minder snel is uitgeput.

Andere metingen waaruit de invloed van de waterdruppel blijkt staan in figuur 5.2. Deze zijn gedaan met zuivere zuurstof aan de cathode, om de invloed van zuurstofdiffusie-verliezen te minimaliseren. Tijdens de eerste meting is er geen waterdruppel door het anodekanaal gepasseerd. Ondanks het feit dat er met zuivere zuurstof wordt gewerkt, wijkt de celspanning toch af van het lineaire gedrag vanaf een j van circa $800 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$. Tijdens de tweede meting passeerde er wel een waterdruppel en we zien dat het lineaire gedrag beter wordt gehandhaafd. Omdat een druppel aan de anode geen enkele invloed heeft op de (diffusie aan de) cathode, kunnen we dus concluderen dat de afwijking van het lineaire gedrag wordt veroorzaakt door uitdroging van het membraan aan de anode, hetgeen een toename van de protonenweerstand van het polymeer tot gevolg heeft.

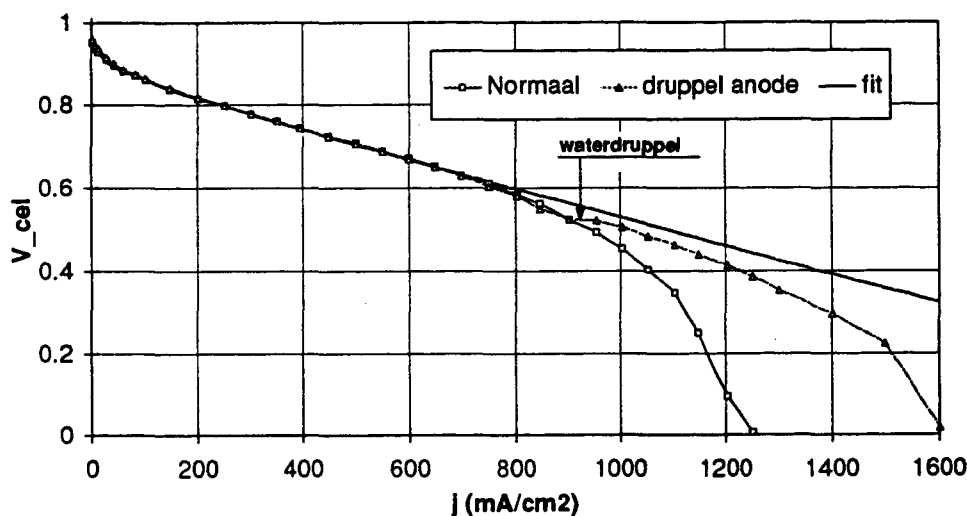


Fig 5.2: Twee Vj -metingen bij 100% zuurstof. Tijdens de tweede meting passeerde een waterdruppel door het anodekanaal (bij $j = 950 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$). Hierdoor bleef het lineaire gedrag bij hoge j beter gehandhaafd.

Bij een lagere druk is de waterfractie van een verzadigd gas hoger (omdat de partiële waterdruk constant blijft). Het anodegas zal dan dus minder snel uitdrogen. Ook het verhogen van de stochiometrie aan de anode zal uitdrogen tegengaan.

5.2 Aannames voor het model

Het watergehalte in het membraan wordt uitgedrukt in het aantal watermoleculen per SO_3^- -groep (λ). Voor de waterconcentratie c geldt dan $c = \lambda n_0$, met n_0 de SO_3^- -concentratie in het membraan. Bij 80°C kan de waarde van λ in Nafion variëren van 3 (voor een droog membraan) tot 9.2 (voor een membraan in contact met een verzadigd gas) of zelfs 15 à 20 (voor een membraan in contact met vloeibaar water) [13].

Om te kunnen modelleren hoe de weerstand van het membraan afhangt van de waterhuishouding, hebben we een aantal aannames nodig:

- 1) De drag-coëfficiënt (r_d). Dit is het aantal H_2O -moleculen dat een H^+ meevoert.
- 2) De diffusiecoëfficiënt van water ($D_{\text{H}_2\text{O}}$) in het electrolyt.
- 3) De protongeleidbaarheid van het electrolyt (σ).
- 4) Het watergehalte λ aan de rand van het membraan als functie van de relatieve vochtigheid van het aangrenzende gas.

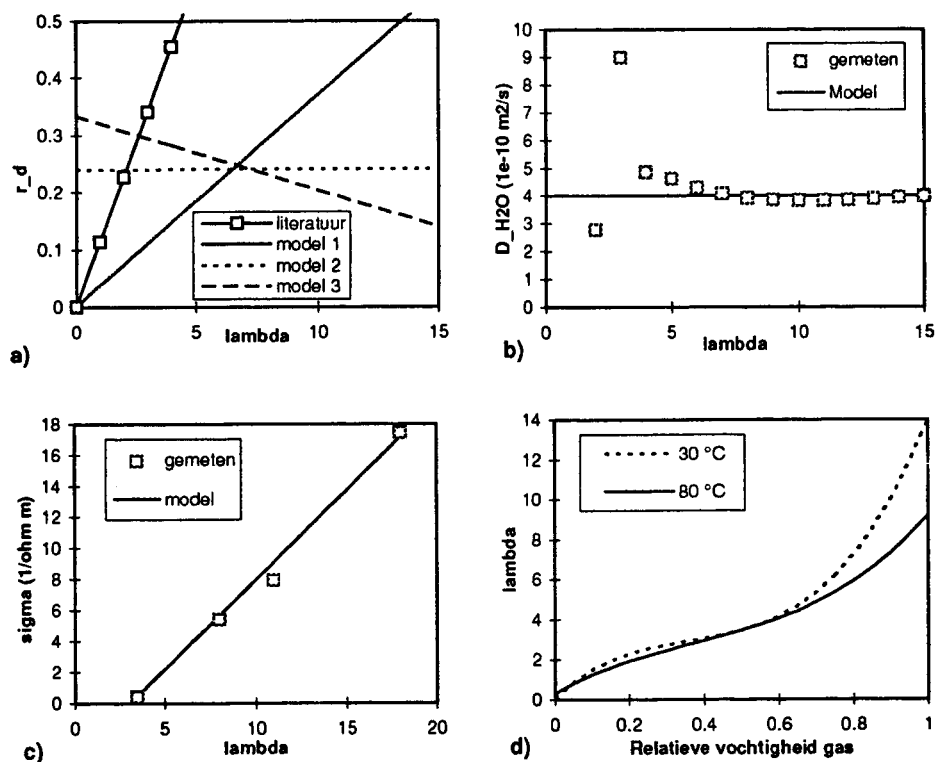


Fig 5.3: De verschillende coëfficiënten voor het model:

- a) De drag als functie van λ .
- b) De diffusiecoëfficiënt van water als functie van λ .
- c) De protongeleidbaarheid als functie van λ .
- d) Het watergehalte aan de rand van het membraan als functie van de relatieve vochtigheid van het aangrenzende gas.

Deze aannames worden hieronder kort besproken. In figuur 5.3 zijn de waarden van deze coëfficiënten bij 80°C uitgezet, zoals ze in de literatuur te vinden zijn en zoals ze in het model worden gebruikt. Het model wordt vooralsnog alleen gebruikt bij een temperatuur van 80°C. Er worden verder geen temperatuurseffecten meegenomen.

De drag-coëfficiënt r_d is het minst goed bekend. In de literatuur [11] wordt de drag alleen gemeten voor een volledig bevochtigd membraan ($r_d = 2.5$ voor een volledig bevochtigd membraan (aangenomen: $\lambda = 22$, bij 30 of 50°C). Voor de afhankelijkheid van r als functie van λ wordt vervolgens een recht-evenredig verband aangenomen. Het blijkt echter dat het anodegas zeer snel uitdroogt als we deze aanname gebruiken, zodat de berekende prestatie bijzonder slecht is. De drag is daarom veel kleiner verondersteld, zodanig dat de maximale stroomdichtheid een realistische waarde geeft. Dit lijkt verantwoord, zolang de drag de enige variabele is die niet direct uit de literatuur of uit metingen is afgeleid. Het lijkt bovendien niet erg waarschijnlijk dat de drag recht-evenredig is met λ (zie Bijlage E). In een vochtig membraan is namelijk de 'waterdichtheid' hoog genoeg voor een proton om vaak van het ene watermolecuul naar het volgende te springen (Grotthus hopping). Een proton in een droog membraan moet daarentegen veel meer 'gedragen' worden door een watermolecuul. Het blijkt namelijk dat de energiebarrière voor het hopping mechanisme erg hoog wordt, als de watermoleculen verder uit elkaar zitten (zie Bijlage E). Het precieze mechanisme is erg complex. De afstand tussen de watermoleculen wordt namelijk niet alleen bepaald door het watergehalte, maar ook door de manier waarop de SO_3^- -groepen in het membraan verdeeld zijn (homogeen of gegroepeerd in clusters en kanalen). Om deze reden is de afhankelijkheid van de drag als functie van λ moeilijk theoretisch te bepalen en daarom is deze in het model gevarieerd. In de figuur staan de drie aannames zoals ze in het model gebruikt zijn.

De diffusiecoëfficiënt van het water in Nafion is eveneens in de literatuur [14] gevonden. Deze is gemeten m.b.v. NMR-experimenten. De metingen zijn gecorrigeerd voor de uitzetting van het membraan. Waarschijnlijk is hierdoor de scherpe piek bij kleine λ (≈ 4) ontstaan. Verder is $D_{\text{H}_2\text{O}}$ nagenoeg constant, zodat we de constante waarde voor $D_{\text{H}_2\text{O}}$ van $4 \cdot 10^{-10}$ [m^2/s] kunnen gebruiken. (In andere literatuur [15] wordt echter ook soms een $D_{\text{H}_2\text{O}}$ gegeven die wel van λ afhangt.)

De geleidbaarheid is nodig om aan de hand van het waterprofiel de weerstand van het membraan te kunnen berekenen. Ook deze is uit de literatuur gehaald [4] en blijkt nagenoeg lineair met λ . Als we de fit gebruiken die in figuur 5.3 c) is weergegeven ($\sigma = 1.15\lambda - 3.55$ [1/ohm m]), blijkt bovendien dat de oppervlakteweerstand voor kleine j (waar uitdroging nog geen rol speelt) gelijk is aan de waarde die uit de fit van de V_j -metingen volgt.

Het watergehalte λ aan de rand van het membraan is nodig als randvoorwaarde voor de differentiaalvergelijking voor het stationaire waterprofiel. De waarde van λ is in de literatuur [13] gevonden. Deze is gemeten door het watergehalte te bepalen van membranen die in evenwicht zijn met omringende lucht van een gecontroleerde luchtvochtigheid. In Bijlage F is de vergelijking van λ als functie van de relatieve vochtigheid van het gas (r_v) gegeven. We gaan er vooralsnog vanuit dat λ aan de anode (λ_A) in equilibrium is met de relatieve vochtigheid van het anodegas en dat λ aan de cathode (λ_C) overeenkomt met de waarde voor een verzadigd gas ($\lambda_C = 9.2$). Het is goed mo-

gelijk dat de waarde van λ_A kleiner is dan aangenomen omdat het gas en membraan niet in equilibrium zijn (in equilibrium vindt namelijk per definitie geen netto transport plaats). Verder is de waarde van λ_C wellicht groter, omdat het niet alleen met een verzadigd gas in contact staat, maar ook met vloeibaar productwater.

Omdat r_d en σ lineair met λ verondersteld zijn en D_{H_2O} constant, kunnen het waterprofiel en de protonenweerstand analytisch worden bepaald. Dit heeft verder als voordeel dat er niet al te veel parameters zijn waar de uiteindelijke celprestatie van afhangt. Hierdoor zou een gevoeligheidsanalyse van elke parameter afzonderlijk worden bemoeilijkt. In een later stadium kunnen de aannames, als dat nodig blijkt, verder worden aangescherpt.

5.3 Waterprofiel in het membraan

Om het waterprofiel te berekenen wordt de massabalans voor het water opgesteld. De tijdsafhankelijke d.v. voor de waterconcentratie is (de indices worden voorlopig weggelaten):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial z} \quad (5.1)$$

waarbij c de waterconcentratie voorstelt en f de netto waterflux ten gevolge van de drag en teruggdiffusie. De z -coördinaat staat loodrecht op het membraanoppervlak ($z=0$ is de anode, $z=d_m$ is de cathode, zie fig 5.4). Voor de netto waterflux kunnen we schrijven:

$$f = f_{drag} + f_{diff} = \frac{j}{F} r_d - D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (5.2)$$

Combinatie van vergelijkingen 5.1 en 5.2 en substitutie van $c=n_0 \cdot \lambda$ geeft:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \lambda}{\partial z^2} - \frac{j}{F n_0} \frac{\partial r_d(\lambda)}{\partial z} \quad (5.3)$$

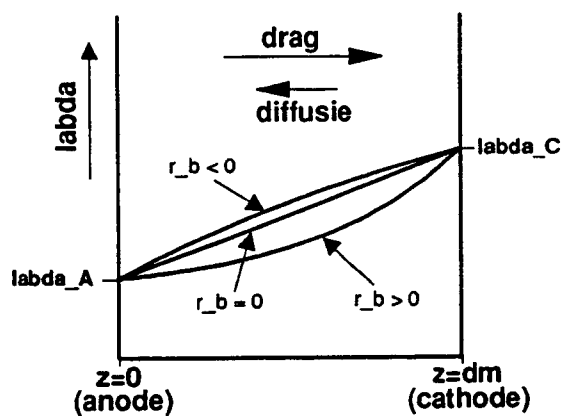


Fig 5.4: Het watertransport in het membraan door drag en diffusie, met bijbehorend waterprofiel in het membraan (voor verschillende waarden van r_b).

Als we het dynamische gedrag van de cel willen bestuderen, moeten we deze d.v. numeriek oplossen. We kunnen dan bijvoorbeeld nagaan hoe snel de celspanning toeneemt als er een druppel door het anodekanaal gaat (waarbij aangenomen wordt dat de RVW voor λ aan de anode (λ_A) vrijwel instantaan wordt verhoogd tot 9.2, ofwel de waarde voor een verzadigd gas). Een vergelijking van dit dynamische gedrag met metingen geeft dit een indicatie voor de waarde van D_{H_2O} . De waarde van D_{H_2O} die een realistisch gedrag geeft (tussen $2 \cdot 10^{-10}$ en $6 \cdot 10^{-10}$ [m²/s]), komt goed overeen met de waarde uit de literatuur.

Om het stationaire profiel uit te rekenen wordt D_{H_2O} constant en r_d lineair met λ veronderstelt (voor het dynamisch gedrag is dit niet per se nodig, omdat de d.v. toch numeriek opgelost moet worden):

$$r_d(\lambda) = r_a + r_b \cdot \lambda \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial r_d(\lambda)}{\partial z} = r_b \frac{d\lambda}{dz}$$

waarbij r_a en r_b constanten zijn. Invullen in vgl. 5.3, met $\partial\lambda/\partial t=0$ geeft:

$$\frac{d^2\lambda}{dz^2} = \frac{j r_b}{F n_0 D} \frac{d\lambda}{dz}$$

Dit heeft als oplossing:

$$\lambda(z) = k_1 + k_2 e^{\left(\frac{j r_b}{F n_0 D} z\right)}$$

Met de randvoorwaarden $z=0, \lambda=\lambda_A$ en $z=d_m, \lambda=\lambda_C$ geeft dit:

$$\lambda(z) = \lambda_A + \frac{\lambda_C - \lambda_A}{\exp\left(\frac{j r_b}{F n_0 D} d_m\right) - 1} \left[\exp\left(\frac{j r_b}{F n_0 D} z\right) - 1 \right] \quad (5.4)$$

In figuur 5.4 is het waterprofiel schematisch weergegeven. Hier is te zien dat het profiel hol is voor $r_b > 0$ en bol voor $r_b < 0$ (j gaat van anode naar cathode en is dus groter dan nul). De vorm van het profiel is niet afhankelijk van r_a .

Uit vergelijking 5.4 voor het waterprofiel kan ook de overall drag-coëfficiënt $r_{d,ov}$ bepaald worden. Dit is het aantal watermoleculen dat een proton netto meesleurt, rekening houdend met de terugdiffusie. Met deze definitie geldt: $r_{d,ov} = f \cdot F/j$. Deze kan bepaald worden door de netto flux f te berekenen uit vgl. 5.4 m.b.v. 5.2. Omdat het niet uitmaakt op welke plaats f wordt berekend (in een stationaire toestand is f onafhankelijk van de plaats), gebeurt dit gemakshalve aan de anode. Deze grootte is samen met de stroomdichtheid bepalend voor de mate van uitdroging van het anodegas.

$$r_{d,ov} = r_a + r_b \left[\lambda_A - \frac{\lambda_c - \lambda_A}{\exp\left(\frac{j r_b}{F n_0 D} d_m\right) - 1} \right] \quad (5.5)$$

De waarde van $r_{d,ov}$ hangt wel af van r_a . Voor de geleidbaarheid van het Nafion gebruiken we het lineaire verband:

$$\sigma(\lambda) = \sigma_a + \sigma_b \lambda \quad (5.6)$$

met σ_a en σ_b constant. Voor de oppervlakteweerstand r geldt:

$$r = \int_0^{d_m} \frac{dz}{\sigma(z)}$$

Als vergelijkingen 5.4 en 5.6 in deze integraal worden gesubstitueerd, volgt na enig rekenwerk voor r :

$$r = \left[\sigma_a + \sigma_b \lambda_A - \frac{\sigma_b (\lambda_c - \lambda_A)}{\exp\left(\frac{j r_b}{F n_0 D} d_m\right) - 1} \right]^{-1} \left[d_m + \frac{F n_0 D}{j r_b} \ln \left(\frac{\sigma_a + \sigma_b \lambda_A}{\sigma_a + \sigma_b \lambda_c} \right) \right] \quad (5.7)$$

Hiermee is de oppervlakteweerstand van het membraan bekend bij de verschillende aannames. De enige parameters die hierbij in een cel variëren als functie van de plaats zijn λ_A (afhankelijk van de relatieve vochtigheid van het anodegas) en j . Deze variaties worden meegenomen in het 2D-model.

6. HET 2D-MODEL

Aan de cathode wordt zuurstof omgezet in water. Hierdoor neemt de zuurstofconcentratie in de loop van het gaskanaal af. Aan de anode wordt waterstof geconsumeerd en kan het waterstofgas uitdrogen, door het netto watertransport van anode naar cathode. Om de invloed van deze effecten op de uiteindelijke celprestatie te kunnen modelleren, is een tweede dimensie in het model nodig. De eerste dimensie in het model is de richting loodrecht op het membraan (de z-coördinaat). Deze wordt gebruikt voor de gasdiffusie (§3.4) en de waterhuishouding in het membraan (Hoofdstuk 5). De tweede dimensie is de richting evenwijdig aan het membraan (de x-coördinaat) en wordt gebruikt om de samenstelling van de gassen in de loop van het kanaal te kunnen monitoren.

6.1 Opzet van het computermodel

Het flowschema van het 2D-computermodel is weergegeven in figuur 6.1. Het programma is als volgt opgezet: Het gaskanaal wordt opgedeeld in een aantal (40) elementen. In het eerste element zijn de gassamenstellingen gelijk aan de begincondities (de drukken, flows, waterconcentraties en de zuurstofconcentratie). Aan de hand hiervan worden de plaatselijke stroomdichtheid j_{lok} en het netto watertransport van anode naar cathode bepaald. Vervolgens kan de verandering van de gassamenstelling worden berekend uit het verbruik van H_2 en O_2 en de productie en het transport van water. Het tweede element wordt met de nieuwe gassamenstelling doorgerekend. Dit wordt herhaald tot het einde van het gaskanaal is bereikt.

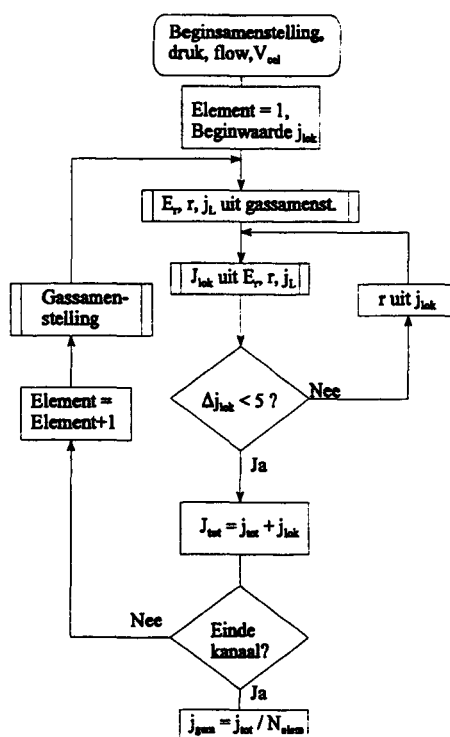


Fig 6.1: Het flowschema van het 2D-computermodel.

Door dit hele proces te herhalen voor verschillende waarden van V_{cel} , kan de Vj-curve van de cel worden bepaald; de gemiddelde stroomdichtheid over de cel als functie van V_{cel} . Dit resultaat kan vervolgens worden vergeleken met metingen.

De celspanning V_{cel} wordt constant over de hele cel gekozen, omdat de electrodemat goed geleidend is (de stroomdichtheid kan over de cel variëren, omdat E_r , r en j_L veranderen bij een andere gassamenstelling). De lokale stroomdichtheid j_{lok} wordt berekend uit de lokale waarden van E_r , r en j_L , met de vergelijking V_{cel} (zie vgl. 3.7):

$$V_{cel} = E_r - \frac{kT}{2e\alpha} \ln\left(\frac{j}{j_0} + 1\right) - j \cdot r + \frac{kT}{2e\alpha} \ln\left(1 - \frac{j}{j_L}\right) \quad (7.1)$$

Omdat j niet expliciet als functie van V_{cel} kan worden geschreven, wordt j d.m.v. iteraties met de Newton-Raphson methode bepaald (niet weergegeven in het flowschema).

Een aantal parameters in vgl. 7.1 is constant over de hele cel, te weten α , j_0 en T . De waarden van α en j_0 worden bepaald uit een fit van het eerste deel van een gemeten Vj-curve (waar r constant is). Verder wordt T constant verondersteld en gelijk genomen aan T_{cel} .

Daarnaast zijn er nog parameters die wel kunnen variëren over de cel: E_r , r en j_L .

- De lokale waarde van E_r wordt bepaald met de Nernst-vergelijking 3.2 en 3.1 en verandert met wisselende gassamenstelling.
- De lokale limiting current j_L volgt uit vergelijking 3.5 en hangt uitsluitend van y_{O_2} af (ervan uitgaande dat het gas overal verzadigd is met water). Hierbij worden de volgende waarden gebruikt: $\epsilon_{gas}=0.15$, $pD_{O_2-N_2} = 0.280$ [atm cm² s⁻¹] = 2.84 [N s⁻¹], $T = 353$ [K] en $d_e = 0.25 \cdot 10^{-3}$ [m]. De waarde van ϵ_{gas} is zo gekozen omdat dat een realistische waarde van j_L geeft voor 20% zuurstof. Aldus krijgen we de formule voor de limiting current zoals die in Bijlage F is gegeven.
- De lokale waarde van r wordt bepaald met vergelijking 5.7. Deze is afhankelijk van λ_A en enigszins van j (als r_b ongelijk nul is). Omdat j zelf ook van r afhangt worden r en j in een aantal iteraties bepaald (twee iteraties is meestal al voldoende).

Om de verandering in de gassamenstelling te berekenen, wordt bepaald hoeveel zuurstof en waterstof worden verbruikt voor de lokale stroomdichtheid. Om de verandering in het watergehalte te kunnen bepalen is de overall drag-coëfficiënt $r_{d,ov}$ nodig (vgl. 5.5).

Met het model kan de celprestatie als functie van verschillende celparameters worden berekend. De drukken aan anode en cathode worden hierbij gelijk gekozen, om effecten van watertransport t.g.v. een verschil in druk over het membraan te voorkomen. De flows aan de ingang van de kanalen worden voor de hele Vj-curve constant gehouden. Dit betekent dat de stochiometrie lager wordt voor hogere j . Dit is gedaan omdat dit tijdens de metingen ook het geval is. Een hogere flow aan de anode betekent dat het gas minder snel uitdroogt en aan de cathode dat het zuurstofgehalte minder snel afneemt. De partiële waterdruk, p_{H_2O} wordt bepaald door de temperatuur van de bevochtigings-

gingsfles (T_{H_2} en T_{O_2}), waarbij wordt aangenomen dat het gas bij die temperatuur volledig verzadigd is met water. Als de celtemperatuur lager is dan die van de bevochtigingsfles, is het gas in de cel dus oververzadigd. In principe kan er dan water condenseren. Omdat het gas zeer korte tijd in het kanaal verblijft (zie Bijlage D), wordt echter aangenomen dat het water niet merkbaar condenseert. Van een oververzadigd gas in de electrodemat (aan de cathode) wordt aangenomen dat er wel water condenseert, omdat daar een intensief contact bestaat tussen gas en vaste stof.

6.2 Aannames voor het model

Omdat in het model erg veel aannames gebruikt zijn, zijn deze in Bijlage G nog eens op een rij gezet. Met name de aannames voor het watergehalte aan de randen van het membraan blijken bepalend te zijn voor het eindresultaat.

Zowel r als $r_{d,ov}$ zijn sterk afhankelijk van de watergehaltenes aan de rand van het membraan (λ_A en λ_C). Voor de anode is veronderstelt dat deze in equilibrium is met de relatieve vochtigheid, zodat λ_A met de formule in Bijlage F te berekenen is. Omdat aan de cathode water wordt geproduceerd en er bovendien water wordt aangevoerd door de drag, wordt λ_C gelijk gesteld aan 9.2, ofwel overeenkomend met een verzadigd gas.

De aannames voor λ_A en λ_C zijn beiden erg belangrijk voor het eindresultaat, maar helaas ook erg onzeker. Aan de anode zal het watergehalte lager zijn omdat er anders per definitie geen watertransport van gas naar membraan zal optreden. Het is echter vooralsnog niet bekend hoe de afwijking van het evenwicht afhangt van het netto watertransport. Het watergehalte aan de cathode is waarschijnlijk hoger dan aangenomen, omdat er vloeibaar water wordt geproduceerd en aangevoerd (in vloeibaar water kan λ oplopen tot 17 à 20!). Ook voor de cathode is echter geen verband bekend tussen het watergehalte, de stroomdichtheid en het netto watertransport. In de toekomst zal hier verder onderzoek naar gedaan moeten worden om het model te kunnen verbeteren. Nieuwe aannames kunnen op eenvoudige wijze in het model verwerkt worden, omdat deze alleen de RVW van de d.v. voor de waterhouding beïnvloeden.

7. EXPERIMENTELE OPSTELLING

Voordat het model verder besproken wordt, zal in dit hoofdstuk verder ingegaan worden op de behuizing van de MEA en de meetopstelling. Deze zijn onder meer bepalend voor zaken als gasflows en bevochtiging, die in het model zijn verwerkt.

7.1 De celbehuizing

In figuur 7.1 is een schematische weergave van de MEA en de behuizing daarvan te zien. De MEA is ingeklemd tussen twee separatorplaten, die de stroom afvoeren. In de separatorplaten zijn de gaskanalen uitgefreesd. De separatorplaten zijn meestal gemaakt van grafiet of roestvrij staal (RVS). Grafieten separatorplaten hebben het voordeel dat er weinig contactweerstand is tussen de electrodemat en de plaat. Ze zijn echter nogal duur omdat er speciaal grafiet van hoge dichtheid gebruikt moet worden. Verder zijn de bewerkingskosten nogal hoog. De RVS platen zijn goedkoper, maar hebben een vrij hoge contactweerstand vanwege de oxidehuid die minder goed geleidend is. Andere metalen, zoals koper zijn niet bruikbaar, omdat er metaalionen oplossen die het polymeer vergiftigen, zodat de protongeleidbaarheid binnen een aantal dagen snel afneemt. Behalve voor metalen is het polymeer ook gevoelig voor bijvoorbeeld silicium-ionen, zodat bij het ontwerp altijd moet worden nagegaan of de gebruikte materialen geschikt zijn voor de SPFC.

In het geval van een brandstofcelstapel (een stack) worden een aantal cellen in serie geschakeld. De potentiaal wordt dan in elke cel verhoogd, terwijl de totale stroom door elke cel gelijk is.

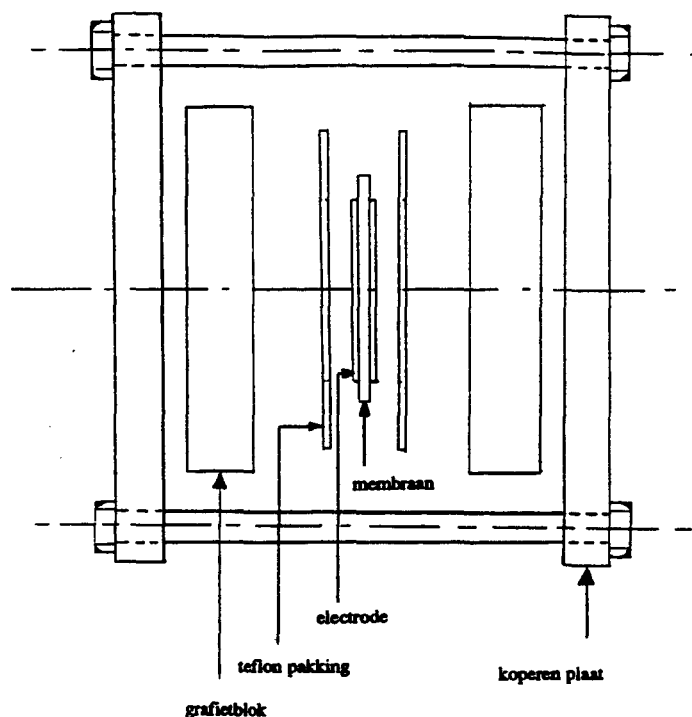


Fig 7.1: *Schema van de MEA en de behuizing.*

7.2 Het teststation

De celbehuizing wordt aan het teststation gekoppeld dat de volgende functies heeft:

- Het instellen van de celtemperatuur.
- Het instellen van de druk aan anode en cathode.
- Het instellen van de flows (H_2 en oxidant).
- Het bevochtigen van de gassen.
- Het instellen van een constante celspanning of -stroom.
- Dissipatie van de geproduceerde elektrische energie.

De tests die in dit verslag besproken worden, zijn allemaal uitgevoerd met grafieten separatorplaten. Deze zijn ingeklemd tussen twee koperen platen, waarin zich twee verwarmingselementen bevinden, die de cel op temperatuur brengen. De celspanning wordt gemeten op de grafietblokken, zodat de overgangswaerstand van het grafiet naar het koper geen invloed heeft. In het teststation bevinden zich twee flowcontrollers waarmee de flows kunnen worden ingesteld. Het is mogelijk om de flow tijdens een V_j -meting zodanig op te voeren dat de stochiometrie constant blijft, maar dit geeft vaak een kleine verandering van de druk. Door de buffercapaciteit van de bevochtigingsflessen en de aanvoerleidingen zal het daarom enige tijd duren voordat de werkelijke flow en stochiometrie in de cel zijn aangepast. De flows zijn daarom zowel tijdens de V_j -metingen als bij de modellering steeds constant gehouden (waardoor de stochiometrie afneemt voor hogere stroomdichtheden). Op die manier is een betere vergelijking tussen metingen en modelresultaten mogelijk.

Eén station is omgebouwd om metingen te kunnen doen bij verschillende O_2/N_2 verhoudingen. Beide flowcontrollers worden hiervoor gebruikt, één om de O_2 -flow in te stellen en de ander voor de N_2 -flow. Op dit station wordt daarom gebruik gemaakt van een rotameter om de H_2 -flow in te stellen.

De gassen worden door bevochtigingsflessen geleid. De bevochtigingstemperatuur kan ingesteld worden en als we aannemen dat de gassen in de fles verzadigd zijn, is hiermee het watergehalte van de gassen bekend. Om te voorkomen dat een aanzienlijk deel van het water in de aanvoerleidingen condenseert, is er een thermische deken om deze leidingen gewikkeld. Desondanks blijkt er toch nog water te condenseren, omdat er op gezette tijden (afhankelijk van de instellingen) een waterdruppel door de aanvoerleidingen stroomt. Omdat deze druppels soms een aanzienlijke invloed op de celprestatie blijken te hebben (zie §5.1), zijn er vier naderingssensoren op de aan- en afvoerleidingen gemonteerd, die de druppels detecteren.

De drukken in de gaskanalen worden afzonderlijk geregeld met zogenaamde back-pressure regulators, die zich aan de uitgang van de cel bevinden.

7.3 De PC

De computer heeft een tweeledige functie: enerzijds het instellen van een aantal parameters zoals de stroomdichtheid of de celspanning en eventueel de flows en anderzijds het uitvoeren en opslaan van metingen.

Bij elke meting worden de tijd, de stroomdichtheid, de celspanning, de flows, de celtemperatuur, de beide bevochtigingstemperaturen, de drukken en de eventuele detectie van waterdruppels opgeslagen. Op het gebruikte station worden de waterstroom en de drukken echter niet gemeten en moeten daarom vooraf handmatig worden ingevoerd.

Met het teststation kunnen twee soorten metingen worden uitgevoerd; een tijdsduurmeting en een meting van de Vj-curve. Bij een tijdsduurmeting wordt de stroomdichtheid gemeten bij een constante celspanning of andersom. Bij een Vj-meting wordt de stroomdichtheid in stappen opgevoerd, terwijl de celspanning wordt gemeten. Bij iedere instelling van de stroomdichtheid wordt de celspanning telkens opnieuw gemeten, totdat het verschil tussen twee metingen kleiner is dan een bepaalde in te stellen waarde (meestal 1 mV). Omdat de celspanning soms vrij langzaam naar de eindwaarde toegaat, kan het zijn dat het verschil al snel kleiner is dan de ingestelde waarde, terwijl de stationaire situatie nog niet is bereikt. Er is daarom een mogelijkheid in het programma ingebouwd om een tijdsvertraging in te stellen tussen twee spanningsmetingen. De stroomdichtheid wordt net zo lang opgevoerd tot de celspanning beneden een bepaalde waarde is gezakt (bijvoorbeeld 0.1 V). De stroomdichtheid wordt dan weer in stappen verlaagd. Op die manier krijgen we een zogeheten heen- en teruggaande polarisatiecurve. Als beide curves nagenoeg gelijk liggen is blijkbaar de stationaire toestand gemeten.

De communicatie van de PC met het teststation vindt plaats via een GPIB-interface en een AD-kaart. Het GPIB-interface wordt gebruikt om de stroom uit te lezen en de load, die een constante celspanning of stroom instelt, aan te sturen. De spanningen worden gemeten met de AD-kaart.

8. RESULTATEN & DISCUSSIE

8.1 Metingen bij verschillende O₂-fracties

Om te kunnen meten hoe de celprestatie eruit ziet bij verschillende zuurstof-fracties is de meetopstelling zodanig aangepast dat een in te stellen flow van zuivere zuurstof en een van zuivere stikstof gemengd worden, waardoor elke gewenste verhouding kan worden gemaakt. In figuur 8.1 staan de metingen van de Vj-curves voor verschillende zuurstoffracties.

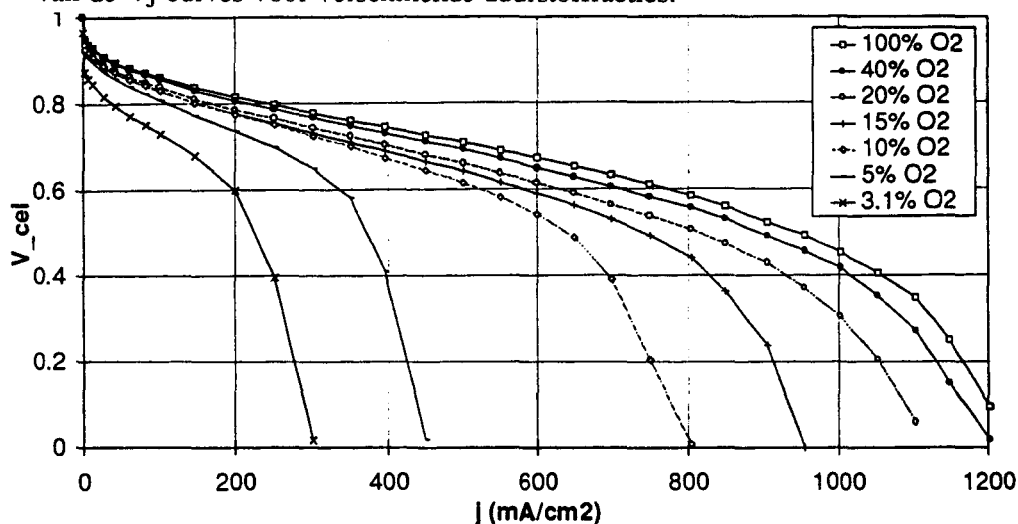


Fig 8.1: Gemeten Vj-curves bij verschillende O₂-fracties aan de cathode.

Een verschijnsel waarvoor nog geen goede verklaring is gegeven, is dat de gemeten curve in het lineaire deel een grotere helling vertoont bij lagere zuurstoffracties. Dit heeft dus al een merkbaar effect in het normale werkgebied van de cel tussen de 0.5 en 0.6 volt. Om dit effect duidelijker zichtbaar te maken is in figuur 8.2 het verschil weergegeven tussen de gemeten celspanning bij 100% zuurstof en die bij een lagere zuurstoffractie. De offset in de celspanning (bij $j=0$) komt redelijk overeen met de daling van de Nernst-potentiaal (zie fig. 8.3 a). Voor de helling is met het model vooralsnog geen verklaring gegeven. Dit duidt erop dat de diffusie van de zuurstof niet volledig gemodelleerd is (zie §§3.4.1 en 3.4.2).

Wellicht wordt de extra helling veroorzaakt door de zuurstofdiffusie in de actieve laag. De extra helling gedraagt zich dus als een extra ohmse weerstand ($r_{O_2, diff}$). Het blijkt dat deze 'weerstand', voor zuurstoffracties van 50% of lager, benaderd kan worden met (zie fig 8.3 b):

$$r_{O_2, diff} = \frac{1.28 \cdot 10^{-2}}{y_{O_2}^{droog}} \quad [\Omega \text{ cm}^2] \quad (8.1)$$

Bij 20% zuurstof is de extra 'weerstand' dus $0.064 [\Omega \text{ cm}^2]$, ofwel een kwart van de werkelijke weerstand. Voor hogere zuurstoffracties is de helling te klein en daardoor de meting te onnauwkeurig. Als het in de toekomst mogelijk is om de zuurstofdiffusie in de actieve laag te modelleren en als dit inderdaad de oorzaak is van de extra helling, dan zal de constante term in de vergelijking 8.1 waarschijnlijk afhangen van de structuur van de actieve laag.

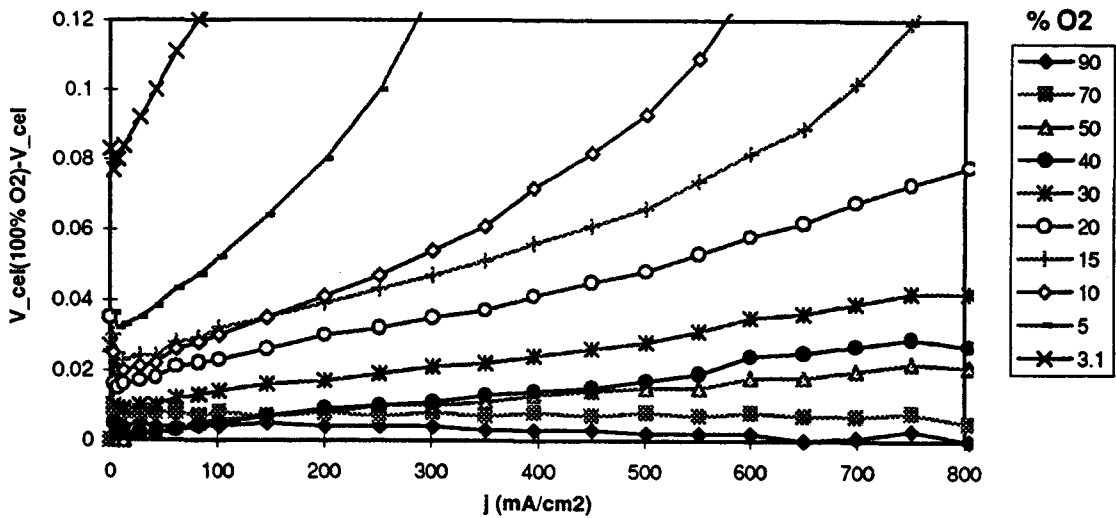


Fig 8.2: Het verschil tussen de gemeten celspanning bij 100% zuurstof en een lagere zuurstoffractie. De offset kan redelijkerwijs worden toegeschreven aan een daling van de Nernstpotentiaal. Voor de helling bestaat voorsnog geen goed model.

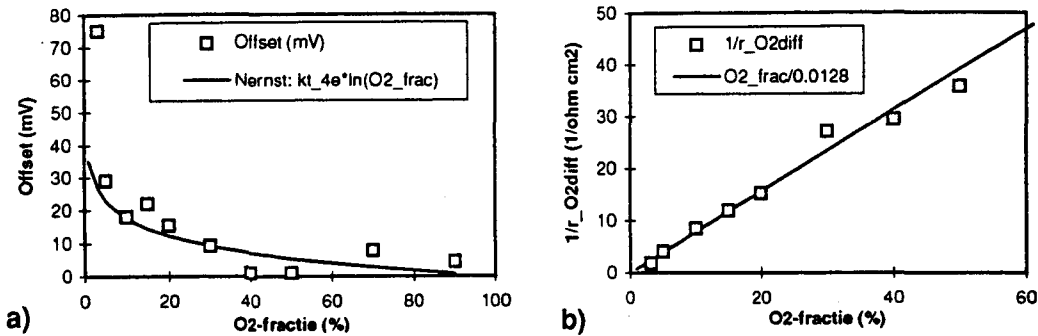


Fig 8.3: a) Offset in de Vj-curve t.o.v. 100% zuurstof, vergeleken met de offset volgens Nernst.
 b) $r_{O_2\ diff}$ als functie van $y_{O_2}^{droog}$.

8.2 Modelresultaten

Aanpassing van de drag-coëfficiënt

Het model zoals dat in het vorige hoofdstuk is beschreven is eerst gebruikt voor een vergelijking met een meting waarbij 100% zuurstof is gebruikt. Dit is gedaan om de invloed van diffusieverliezen te minimaliseren, zodat de invloed van de waterhuishouding duidelijk wordt (zie figuur 8.4). Voor de modellering zijn de parameters die niet vermeld zijn, Base Case (Bijlage F).

De coëfficiënten voor de drag (r_a en r_b) zijn zodanig aangepast dat het model een goede fit geeft. De beste fit wordt verkregen voor $r_a=0.345$, $r_b=-0.013$. Als we de drag constant veronderstellen is het resultaat bijna even goed ($r_a=0.245$, $r_b=0$). Als we daarentegen de drag rechtevenredig met λ veronderstellen ($r_a=0$, $r_b=0.035$) is de overeenkomst beduidend slechter. In Bijlage E wordt iets dieper ingegaan op het mechanisme van protontransport in het polymeer.

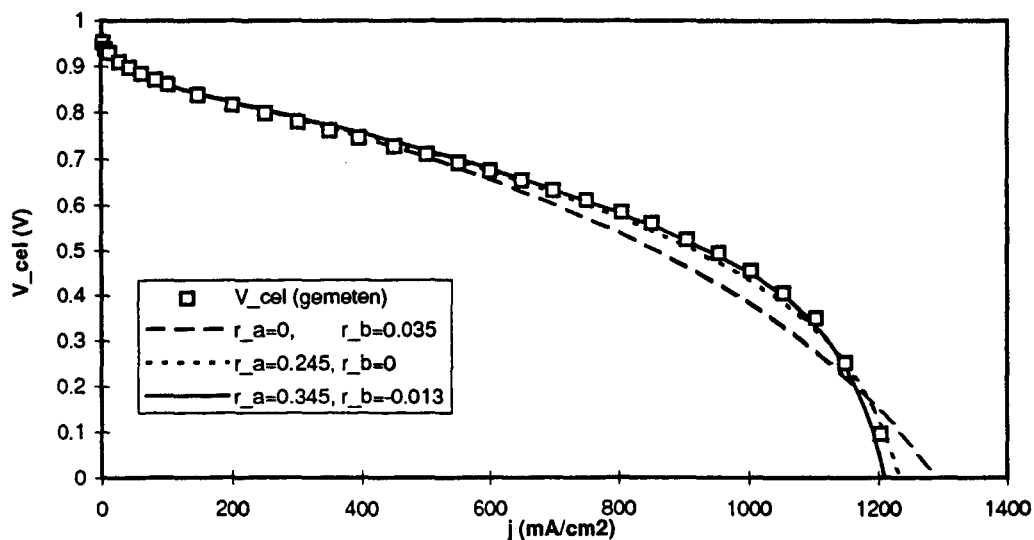


Fig 8.4: de resultaten van het model vergeleken met een meting met zuivere zuurstof als oxidant. Meting: $P_A=33$, $p_C=30$ psi. Model: $r_d = r_a + r_b\lambda$. Verder Base Case.

Voor de verdere modellering worden de eerstgenoemde coëfficiënten voor de drag gebruikt ($r_a=0.345$ en $r_b=-0.013$). Volgens dit model worden in een droger polymeer dus iets meer watermoleculen meegevoerd. De overall drag-coëfficiënt heeft dan voor het hele bereik van j een waarde van circa 0.14. Deze waarde is echter vrij sterk afhankelijk van de anodeflow en -druk.

Het 'instorten' bij hoge j bij 100% zuurstof blijkt niet te worden veroorzaakt door zuurstofdiffusie, maar door een toename van de oppervlakteweerstand van het polymeer in de loop van het gaskanaal, t.g.v. uitdroging aan de anode.

Variatie van j_{lok} en r over de cel

Om een indruk te krijgen van de variatie van de celprestatie over de cel, is gekeken hoe de stroomdichtheid volgens het model varieert als functie van de plaats langs het gaskanaal (zie figuur 8.5). In figuur 8.6 is de bijbehorende oppervlakteweerstand als functie van de plaats uitgezet. Door het netto watertransport van anode naar cathode kan het anodegas in de loop van het kanaal uitdrogen. De relatieve vochtigheid neemt af, waardoor het watergehalte aan de rand van het membraan aan de anode λ_A lager wordt. Hierdoor neemt de plaatselijke oppervlakteweerstand in de loop van het kanaal toe en wordt de lokale stroomdichtheid lager.

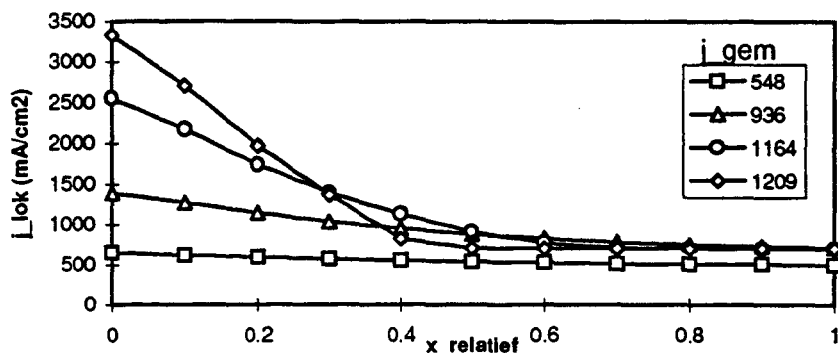


Fig 8.5: Verdeling van de stroomdichtheid over het gaskanaal voor verschillende gemiddelde stroomdichtheden.

Voor hoge stroomdichtheden van de cel blijkt de stroomdichtheid vrij sterk te kunnen variëren als functie van de plaats. Dit betekent dat sommige delen van de cel een relatief hoge stroomdichtheid leveren. Dit kan misschien een nadelige invloed hebben op de degradatie van de cel. Daarnaast kan dit nadelig zijn voor een cel-stack, omdat een verschil in stroomdichtheidsverdeling van twee opeenvolgende cellen aanleiding geeft tot elektrische stromen evenwijdig aan de separatorplaat, hetgeen extra verliezen kan betekenen. Bij normaal bedrijf van de cel is de variatie in stroomdichtheid echter vrij beperkt. Bovendien zal deze variatie nog afnemen als in het model rekening wordt gehouden met het feit dat de vochtigheid aan de anode niet in evenwicht is met het gas.

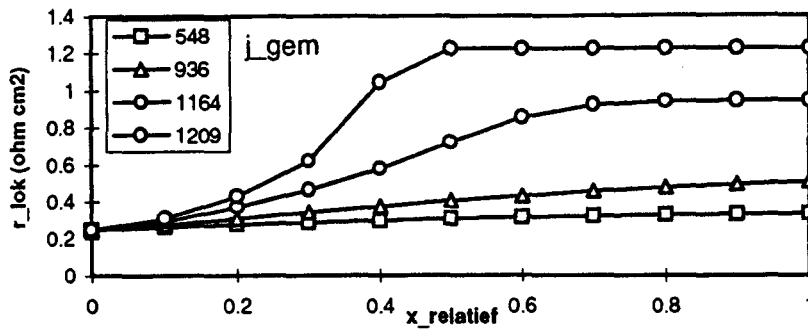


Fig 8.6: Oppervlakteweerstand als functie van de plaats.

Invloed van de zuurstoffractie

Het model is vervolgens gebruikt om de Vj-curve te bepalen bij verschillende zuurstoffracties (fig 8.7). De resultaten zijn vergeleken met metingen (fig 8.1). Bij de verschillende metingen is de totale flow aan de cathode niet steeds hetzelfde, omdat bij gebruik van zuivere zuurstof minder flow nodig is dan bij een lagere zuurstoffractie. Bij de berekeningen is telkens dezelfde flow gehanteerd als tijdens de meting.

We zien dat de toename van de helling van het lineaire deel van de curve bij lagere zuurstoffracties niet of nauwelijks in de modelresultaten is terug te vinden. Verder blijken de gemodelleerde curves, voor lagere zuurstoffracties, veel abrupter in te storten dan de gemeten curves.

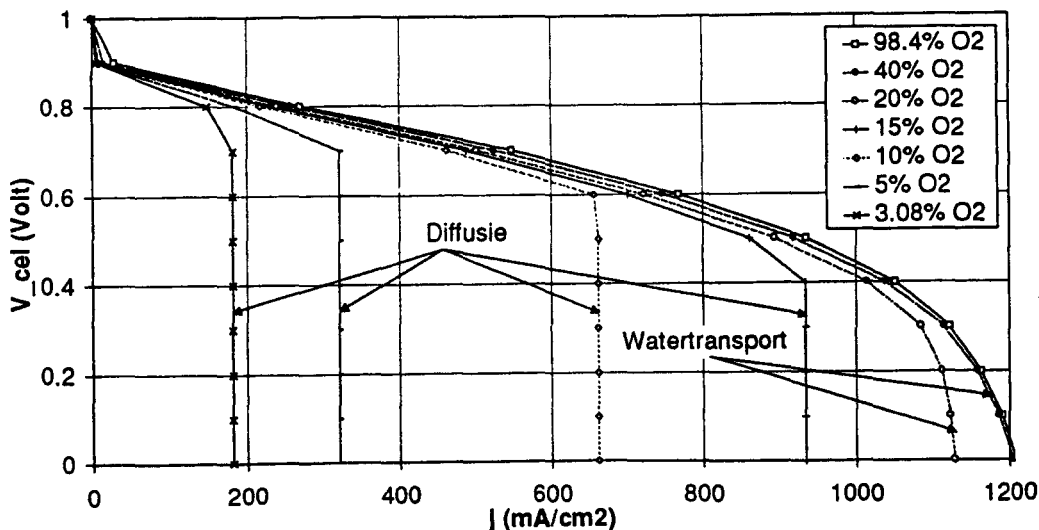


Fig 8.7: Berekende Vj-curves bij verschillende zuurstoffracties aan de cathode.

Het abrupte instorten wordt veroorzaakt door de aanname dat de zuurstofdiffusie alleen bestaat uit gasdiffusie in de poriën van de electrodemat. De geleidelijke afname kan ook een effect zijn, veroorzaakt door zuurstofdiffusie in de actieve laag.

Een belangrijke parameter voor het 'instorten' van de celspanning is de maximale stroomdichtheid (j_{\max} , bij $V_{\text{cel}}=0$). Deze is in figuur 8.8 uitgezet als functie van de zuurstoffractie, zowel voor de gemeten als de berekende curves. De waarde van j_{\max} is vergelijkbaar met de limiting current (j_L). Tijdens de metingen loopt de celspanning meestal niet helemaal tot nul. Als de celspanning tijdens de Vj-meting namelijk beneden een bepaalde in te stellen waarde E_{cut} zakt, wordt de stroom weer verlaagd (zodat V_{cel} weer hoger wordt). De waarde van j_{\max} wordt daarom d.m.v. extrapolatie bepaald.

Uit de figuur blijkt dat de maximale stroomdichtheid in het model en uit de metingen redelijk tot goed overeenkomen. Voor lage zuurstoffracties ligt de waarde van het model iets te laag. Blijkbaar is waarde van j_L iets hoger dan was aangenomen ($j_L = 8.6 \cdot 10^4 \cdot (1 - y_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \ln(1 - y_{\text{O}_2}^{\text{droog}})^{-1}$ [A m^{-2}]). Door een hogere j_L zal de grafiek voor lage O_2 -fracties wat hoger komen te liggen, terwijl het voor hoge O_2 -fracties geen gevolgen heeft, omdat de stroomdichtheid dan begrensd wordt door de waterhuishouding.

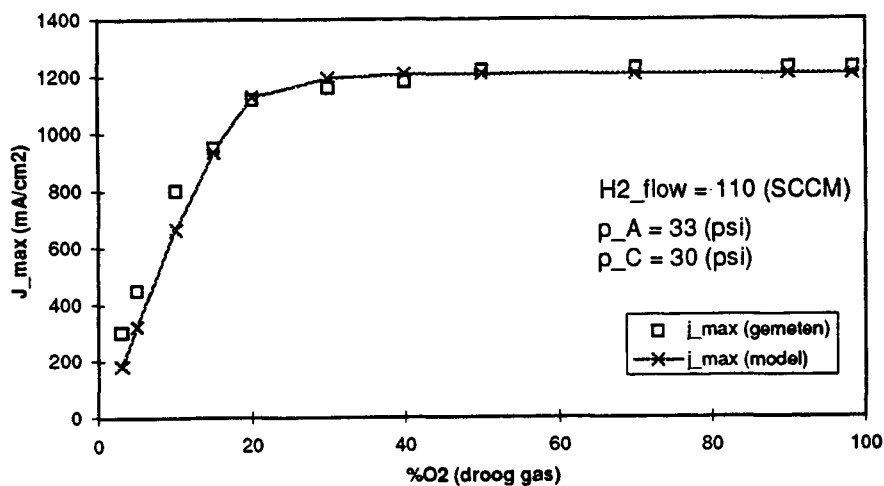


Fig 8.8: j_{\max} als functie van de zuurstoffractie aan de cathode, zowel voor het model (fig 8.7) als voor de meting (fig 8.1).

Invloed van de cathodeflow bij 20% zuurstof

In figuur 8.9 staat de berekende j_{\max} uit als functie van de cathodeflow bij 20% zuurstof. Dit is gedaan voor twee verschillende anodeflows. Voor 20% zuurstof heeft j_L volgens de aanname een waarde van 1623 [mA/cm^2]. Deze waarde wordt in de praktijk echter niet gehaald, omdat de zuurstoffractie afneemt (en dus ook j_L) in de loop van het kanaal. Afhankelijk van de flow en druk aan de anode is de stroom beperkt door diffusie of door watertransport.

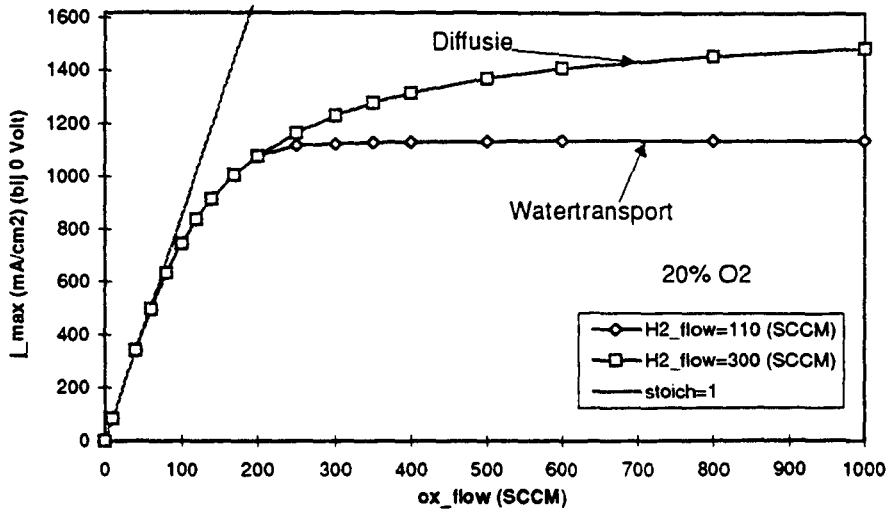


Fig 8.9: gemodelleerde j_{max} als functie van de cathodeflow bij 20% zuurstof.

Invloed van druk en flow aan de anode (100% zuurstof)

Als de anodedruk wordt verlaagd, zal het waterstofgas relatief meer water bevatten, omdat de partiële waterdruk bij verzadiging gelijk blijft. Het anodegas zal hierdoor minder snel uitdrogen. Een verhoging van de anodeflow heeft een soortgelijk effect. In beide gevallen valt daarom te verwachten dat de celprestatie verbetert. In figuur 8.10 staan zowel de berekende als de gemeten j_{max} uitgezet tegen de anodeflow, bij twee verschillende drukken. Tijdens de metingen is de cathodedruk steeds gelijk gehouden aan de anodedruk, omdat het watertransport anders beïnvloed kan worden door het drukverschil over het membraan. Dit effect is nog niet in het model meegenomen (als de anodedruk lager is dan de cathodedruk, kan dit uitdroging tegengaan). De verlaging van de cathodedruk heeft weinig invloed op de gasdiffusie in electrodemat, omdat het product $p \cdot D_{O_2-N_2}$ constant is. Omdat het gas bij een lagere druk relatief meer water bevat, zal de zuurstoffractie van het verzadigde gas wel iets lager zijn, zodat de Nernstpotentiaal iets lager is en er iets meer diffusieverliezen zijn. Deze effecten zijn echter marginaal.

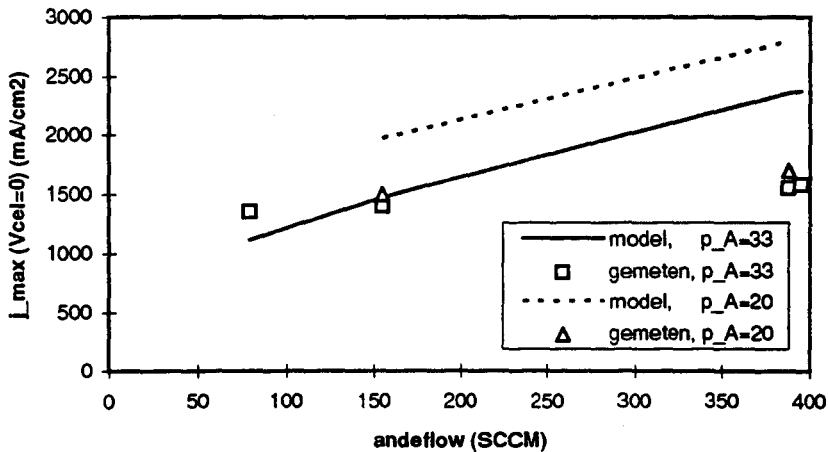


Fig 8.10: j_{max} als functie van de anodeflow, bij twee verschillende drukken. De cathodedruk is steeds gelijk aan de anodedruk. De metingen en modellering zijn uitgevoerd met zuivere zuurstof.

De gemeten celprestatie hangt veel minder sterk af van de flow en druk aan de anode dan het model het model voorspelt (zie figuur 8.10). De meest aannemelijke verklaring hiervoor is dat de aannames, voor de watergehalten aan de randen van het membraan (λ_A en λ_C) niet realistisch zijn (zie §6.2). Wellicht kan de invloed van de druk en flow in de toekomst met betere aannames wel goed gemodelleerd worden.

Invloed van de membraandikte

Tenslotte is het model toegepast voor verschillende membraandiktes d_m (fig 8.11). Er zijn vooralsnog geen metingen om de resultaten mee te vergelijken. In figuur 8.12 is het elektrisch vermogen van de cel uitgezet als functie van de membraandikte.

Als een dunner membraan gebruikt wordt, zal de oppervlakteweerstand van het membraan afnemen, zoals in figuur 8.11 te zien is. Een bijkomend voordeel is dat er minder snel problemen met het watertransport optreden. Dit is een gevolg van het feit dat bij een gelijke uitdroging aan de anode (ofwel gelijke λ_A en λ_C) een grotere concentratiegradiënt van water in het membraan ontstaat. Dit geeft een grotere teruggdiffusie van water naar de anode, zodat het netto watertransport kleiner is en het anodegas minder snel uitdroogt.

De celprestatie bij gebruik van andere membranen zoals het Nafion 105 en het experimentele DOW membraan, is nog niet gemodelleerd, omdat de waarden van λ , r_d , D_{H_2O} , en σ er voor deze membranen heel anders uit kunnen zien, vanwege de andere polymeerstructuur.

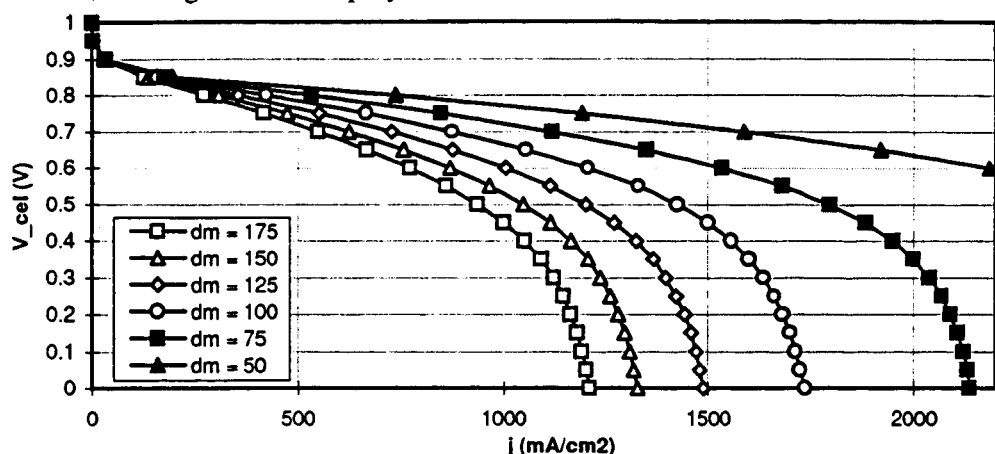


Fig 8.11: De V_j -curves voor verschillende membraandiktes.

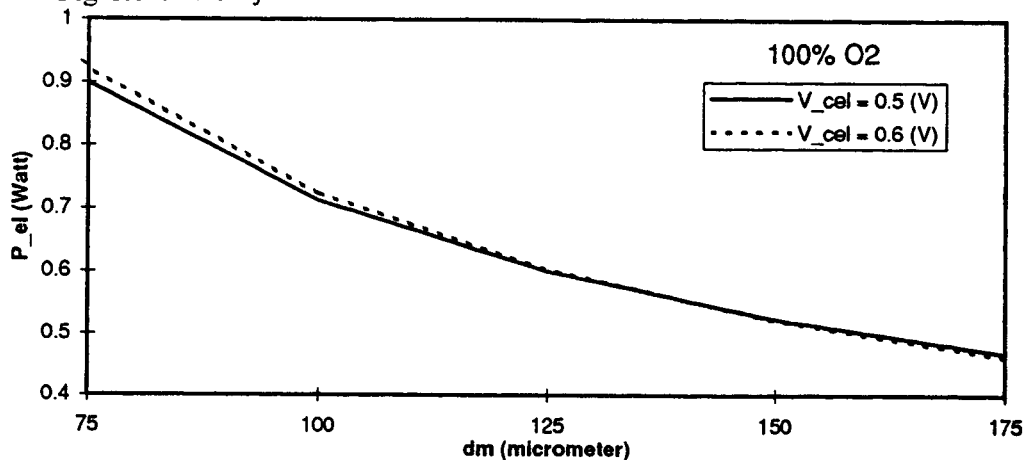


Fig 8.12: Het elektrisch vermogen als functie van de membraandikte.

In Bijlage H worden metingen gepresenteerd met een cel die gedurende een korte periode een zeer hoge stroomdichtheid heeft geleverd. Deze metingen zijn niet interessant voor een vergelijking met het huidige model, maar kunnen wellicht meer inzicht geven in de invloed van de structuur van de actieve laag aan de cathode.

9. CONCLUSIES & AANBEVELINGEN

De protonverdeling nabij het platina aan de cathode is op twee verschillende manieren berekend. De tweede methode, waarbij een evenwichtsverdeling wordt verondersteld, lijkt de beste omdat de eerste methode een veel te lage celspanning oplevert (tenzij V_A een waarde heeft van enkele tienden van een volt).

Uit de theorie blijkt dat de activeringsverliezen worden veroorzaakt door de hogere H^+ -concentratie die nodig is voor hogere reactiesnelheid. De vorm van de activeringsverliezen die met deze theorie gevonden wordt, komt precies overeen met hetgeen in de praktijk wordt gemeten. De enige parameter die niet uit de theorie kan worden afgeleid is de uitwisselingsstroombichtheid j_0 . De transfer coëfficiënt α hangt samen met reactiekinetiek ($0.5 \leq \alpha \leq 1$). Om de precieze waarde van α uit de theorie af te kunnen leiden, is meer kennis nodig van de verschillende deelreacties en de bijbehorende reactiesnelheden. De fysische oorzaak van de diffusieverliezen is gelegen in het feit dat, bij dezelfde stroomdichtheid, een hogere H^+ -concentratie aan het platina-oppervlak nodig is bij lagere zuurstofconcentratie. De aard van diffusieverliezen is daarom hetzelfde als die van activeringsverliezen. De geproduceerde warmte t.g.v. diffusieverliezen komt dus ook vrij in de actieve laag aan de cathode.

Uit metingen is gebleken dat de waterhuishouding bepalend kan zijn voor het celgedrag bij hoge stroomdichtheid. Met het model kan de Vj-curve bij 100% zuurstof goed gemodelleerd worden. Om het model verder te verfijnen zal echter bekend moeten zijn hoe de wateroverdracht van de gasfase naar het membraan afhangt van de relatieve vochtigheid van het gas en λ aan de rand van het membraan. Als dit verband kan worden gemeten, is dit vrij eenvoudig in het model te verwerken. Mogelijk kan dan de invloed van de flow en druk aan de anode goed worden verklaard. Verder is de invloed van een verschil-druk over anode en cathode niet in het model verwerkt. Als de cathodedruk hoger is, vindt er namelijk t.g.v. het drukverschil extra watertransport van cathode naar anode plaats, waardoor de anode minder snel uitdroogt.

Het deel van de MEA dat het lastigst te modelleren is, is de actieve laag. Omdat het bestaat uit een mengsel van platina op koolstof, Nafion, water en eventuele verontreinigingen op het platina, kan er niet een eenduidige diffusiecoëfficiënt voor zuurstof en geleidbaarheid voor protonen aan verbonden worden. Het lijkt er nochtans wel op dat de actieve laag, behalve voor de activeringsverliezen, ook bepalend is voor diffusieverliezen. Het is in dit verband de moeite waard om metingen te doen met cellen met verschillende dikten van de actieve laag.

Een ander punt dat de aandacht verdient is de temperatuurhuishouding in de cel. Het grootste deel van de geproduceerde warmte (het verschil tussen energie-inhoud per proton voor de totaalreactie en E_r (1.48-1.2 V), de activerings- en diffusieverliezen) komt namelijk vrij in de dunne actieve laag. Hierdoor kan de plaatselijke temperatuur flink stijgen, hetgeen van invloed kan zijn op de celprestatie en -degradatie, met name als er geen zuivere zuurstof wordt gebruikt.

10. BIJLAGEN

BIJLAGE A: Afleiding van de Nernstpotentiaal

De Nernstpotentiaal is de (theoretische) celspanning als er geen stroom loopt. De halfreacties zijn daarbij in evenwicht, maar de totaalreactie niet (als E_r niet gelijk is aan nul). Dit is mogelijk omdat de protonconcentraties aan het platina-oppervlak van anode en cathode niet aan elkaar gelijk zijn.

De vergelijking voor de Nernstpotentiaal kan rechtstreeks worden afgeleid uit de Boltzmann-factor voor thermisch evenwicht [9]:

$$n_i = n_i^0 e^{\left(\frac{-z_i eV}{kT}\right)}$$

Dit betekent dat de concentratie van ionsoort i met ladingsgetal z_i afneemt met toenemende elektrische energie ($E_{el} = z_i eV$). Dit kunnen we ook betrekken op de protonen in het electrolyt. Als we de potentiaal V in de bulk op nul stellen, krijgen we:

$$H = H_0 e^{\left(\frac{-eV}{kT}\right)}$$

waarbij H de protonconcentratie voorstelt en H_0 de protonconcentratie in de bulk. In de bulk is de protonconcentratie gelijk aan de SO_3^- -concentratie (electrisch neutraal, zie Hoofdstuk 4) en deze is in Nafion 117 gelijk aan $1200 \text{ [mol m}^{-3}\text{]}$. Als we nu de protonconcentraties aan het platina op de anode (H_A) resp. de cathode (H_C) bekijken, dan volgt voor de halfcelspanningen:

$$V_A = -\frac{kT}{e} \ln\left(\frac{H_A}{H_0}\right) \quad V_C = -\frac{kT}{e} \ln\left(\frac{H_C}{H_0}\right)$$

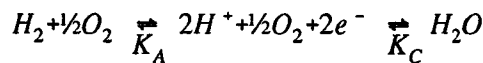
De halfcelspanning is de spanning over de bulk van het electrolyt en het platina aan de anode resp. cathode. Voor de totale reversibele celspanning geldt dan:

$$E_r = V_C - V_A = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{H_A}{H_0}\right) - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{H_C}{H_0}\right)$$

$$E_r = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{H_A}{H_C}\right) \quad (\text{A.1})$$

De totale celspanning wordt dus bepaald door de verhouding van de protonconcentraties op de anode resp. cathode. Deze verhouding wordt op zijn beurt bepaald door de evenwichtsreacties aan anode en cathode. Omdat er geen stroom loopt zullen de protonconcentraties aan de anode en cathode zich namelijk zo instellen dat de halfreacties in evenwicht zijn. Als bijvoorbeeld V_C te laag is zal de protonconcentratie aan het platina te hoog zijn voor het even-

wicht, waardoor er water uit protonen en zuurstof gevormd zal worden. Hierdoor worden protonen aan het electrolyt en electronen aan het platina onttrokken. Hierdoor wordt de halfcelspanning over de dubbellaag hoger, totdat de evenwichts-protonconcentratie aan het platina bereikt is (en daarmee volgens de Boltzmann-factor ook de halfcelspanning). De oxidatie van waterstofgas ziet er, opgesplitst in de halfreacties, als volgt uit:



Hierin zijn K_A en K_C de evenwichtsconstanten voor de halfreacties:

$$K_A = \frac{H_A^2}{[H_2]_a}, \quad K_C = \frac{[H_2O]_a}{H_C^2 [O_2]_a^{1/2}}$$

De index a geeft aan dat het hier om de werkelijke concentraties van de gasen en het water aan het platina-oppervlak gaat en niet om de evenwichtsconcentraties. Als er geen stroom loopt zijn de gasconcentraties gelijk aan de concentraties in de gaskanalen (geen diffusieverliezen). Voor de evenwichtsconstante van de totaalreactie geldt $K_{eq} = K_A \cdot K_C$, zodat:

$$K_{eq} = \frac{[H_2O]_{eq}}{[H_2]_{eq} [O_2]_{eq}^{1/2}} = K_A \cdot K_C = \frac{[H_2O]_a}{[H_2]_a [O_2]_a^{1/2}} \cdot \frac{H_A^2}{H_C^2} \Rightarrow \frac{H_A}{H_C} = \sqrt{K_{eq} \frac{[H_2]_a [O_2]_a^{1/2}}{[H_2O]_a}}$$

Hieruit blijkt dat als de totaalreactie in evenwicht is, de verhouding H_A/H_C gelijk is aan 1, zodat de celspanning volgens vgl. A.1 nul wordt. De fysische oorzaak van de celspanning is dus dat de totaalreactie niet in evenwicht is.

We kunnen de vgl. voor H_A/H_C nu invullen in vgl. A.1:

$$E_r = \frac{kT}{e} \ln \left(\sqrt{K_{eq} \frac{[H_2]_a [O_2]_a^{1/2}}{[H_2O]_a}} \right)$$

$$E_r = \frac{kT}{2e} \ln \left(K_{eq} \frac{[H_2]_a}{p_{H_2}} \sqrt{\frac{[O_2]_a}{p_{O_2}}} \frac{1}{[H_2O]_a} \right) + \frac{kT}{2e} \ln \left(p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}} \right)$$

Als we standaard drukken kiezen voor p_{H_2} en p_{O_2} , dan wordt de tweede term in het rechterlid nul, zodat de eerste term blijkbaar E_{po} is. Omdat K_{eq} temperatuursafhankelijk is, is E_{po} dat ook. Het verband tussen E_{po} en T is in §3.1 afgeleid. Hoe het precies zit met de temperatuur- en drukafhankelijkheid van $[H_2]/p_{H_2}$ en $[O_2]/p_{O_2}$ is niet helemaal duidelijk. Verder wordt E_{po} gewoonlijk gemeten in waterige oplossingen, zodat $[H_2O]$ altijd hetzelfde is. Het Nafion is weliswaar vochtig, maar toch niet echt te vergelijken met een waterige oplossing. De invloed hiervan op E_r is niet helemaal duidelijk. De invloed op de celprestatie als er een stroom loopt is echter verwaarloosbaar, omdat de teruggaande halfreactie dan vele malen kleiner is dan de heengaande.

Uiteindelijk krijgen we dus de Nernstpotentiaal uit de Boltzmann-factor en de evenwichts-vergelijkingen voor de halfreacties:

$$E_r = E_{p_0} + \frac{kT}{2e} \ln \left(p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}} \right)$$

BIJLAGE B: Gasdiffusie in de electrodemat

In de literatuur [7] wordt een formule gegeven, afgeleid uit onder andere kinetische theorie, voor de diffusiecoëfficiënt van een binair gasmengsel, bestaande uit gassen A en B.

$$pD_{AB} = (p_{cA}p_{cB})^{1/3} (T_{cA}T_{cB})^{5/12} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA}T_{cB}}} \right)^b$$

Hierin zijn p_c en T_c de kritische druk en temperatuur en M is de molmassa. Verder is D_{AB} in $[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$, p in $[\text{atm}]$ en T in $[\text{°K}]$. We zien dat de diffusiecoëfficiënt omgekeerd evenredig is met de druk. Dit geldt in voor zuurstof en stikstof zeer goed voor drukken lager dan 10 $[\text{atm}]$, dus voor de toepassing in de SPFC. Dit betekent dat een verhoging van de cathode druk weliswaar een hogere zuurstofconcentratie oplevert, maar dat de diffusiecoëfficiënt evenredig daalt, zodat j_L gelijk blijft! De waarden van a en b zijn experimenteel bepaald [7]:

voor twee niet polaire gassen geldt: $a = 2.645 \cdot 10^{-4}$
 $b = 1.823$
 voor H_2O met een niet polair gas: $a = 3.640 \cdot 10^{-4}$
 $b = 2.334$

Tabel C.1: data voor de bepaling van de diffusiecoëfficiënt

| | M | T_c [K] | p_c [atm] |
|----------------------|----|-----------|-------------|
| N_2 | 28 | 126.2 | 33.5 |
| O_2 | 32 | 154.4 | 49.7 |
| H_2O | 18 | 647.2 | 217.7 |

De gegevens voor de berekening staan in tabel C.1. Hieruit volgt het product van druk en diffusiecoëfficiënt bij 80 $[\text{°C}]$:

$$\begin{aligned} p \cdot D_{\text{O}_2\text{-N}_2} &= 0.280 [\text{atm cm}^2 \text{s}^{-1}] \\ p \cdot D_{\text{H}_2\text{O-N}_2} &= 0.389 [\text{atm cm}^2 \text{s}^{-1}] \\ p \cdot D_{\text{H}_2\text{O-O}_2} &= 0.372 [\text{atm cm}^2 \text{s}^{-1}] \end{aligned}$$

In de literatuur [10] zijn gemeten waarden gevonden voor zuurstof in lucht en waterdamp in lucht, en deze waarden komen binnen 6% overeen met de bovenstaande waarden.

Omdat het grootste deel van het cathodegas uit stikstof en zuurstof bestaat (bij 3.5 bar en 80 $^\circ\text{C}$ bevat het gas bij verzadiging 14% waterdamp) worden alle drie de diffusiecoëfficiënten gelijk gesteld aan $D_{\text{O}_2\text{-N}_2}$. Op die manier kan het beschouwd worden als een binair systeem (twee gassen), waardoor het analytisch kan worden opgelost. De diffusievergelijking voor een binair systeem is [7]:

$$N_A = y_A(N_A + N_B) - cD\nabla y_A$$

In dit geval staat de index A voor O₂ en B voor zowel N₂ als H₂O. Merk op dat uit deze vergelijking voor lage concentraties van A, de wet van Fick volgt, omdat de eerste term aan de rechterkant verwaarloosbaar wordt.

Voordat we deze verder kunnen uitwerken, moeten we de molstroom van waterdamp bepalen. We gaan er hierbij vanuit dat het gas overal verzadigd is. Als er namelijk ergens een oververzadigd gas ontstaat, zal het overtollig water onmiddellijk condenseren vanwege het intensieve contact met het oppervlak van de koolstofvezels. Op die manier ontstaat dus een constant concentratieprofiel van water, en zal het water op zich dus niet diffunderen. Het wordt echter wel meegevoerd door de gemiddelde molstroom van zuurstof en stikstof (het zuurstof beweegt naar de cathode en het stikstof staat stil). De snelheid van de waterdamp is dus gelijk aan de gemiddelde snelheid van het zuurstof en stikstof:

$$v_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}}{N_{O_2} + N_{N_2}} = \frac{N_{O_2} + N_{N_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = \frac{N_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = \frac{N_{H_2O}}{n_{H_2O}} \Rightarrow$$

$$N_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{O_2} + n_{N_2}} N_{O_2} = \frac{p_{H_2O}}{p - p_{H_2O}} N_{O_2}$$

De diffusievergelijking wordt dan:

$$N_{O_2} = y_{O_2} \left(N_{O_2} + \frac{p_{H_2O}}{p - p_{H_2O}} N_{O_2} \right) - cD \frac{dy_{O_2}}{dz}$$

Als we dit verder uitwerken krijgen we:

$$N_{O_2} dz = -cD dy_{O_2} \left(1 - \frac{y_{O_2}}{1 - y_{H_2O}} \right)^{-1}$$

$$y_{O_2} = 1 - y_{H_2O} - (1 - y_{H_2O} - y_{O_2}^0) \exp\left(\frac{N_{O_2}}{cD(1 - y_{H_2O})} z \right)$$

waarbij als randvoorwaarde is gebruikt dat $y_{O_2} = y_{O_2}^0$ voor $z=0$. Als we hierin invullen dat $y_{O_2} = 0$ voor $z=d_e$ (d_e is de dikte van de electrodemat) en $N_{O_2} = N_{O_2}^{\max}$, dan krijgen we:

$$N_{O_2}^{\max} = \frac{cD(1 - y_{H_2O})}{d_e} \ln\left(\frac{1}{1 - y_{O_2}^{\text{droog}}} \right)$$

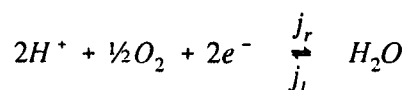
waarbij de zuurstoffractie in een droog gas wordt gebruikt.

De diffusie vindt echter niet plaats in een vrij gas, maar in de poreuze electrodemat. De effectieve diffusiecoëfficiënt zou in principe moeten worden gemeten [7], maar in de literatuur [8] wordt als benadering gegeven dat $D_{\text{eff}} = D_{\text{O}_2\text{-N}_2} \epsilon_{\text{gas}}^{1.5}$, waarbij ϵ_{gas} de porositeit voorstelt, ofwel het gedeelte van de mat dat in de gasfase is, rekening houdend met aanwezig vloeibaar water. Vooral dit laatste is nogal significant, omdat het vloeibaar watergehalte sterk afhangt van de eigenschappen van de electrode, de stroomdichtheid (waterproductie) en van de vochtigheid van het anodegas. Als richtwaarde voor ϵ wordt vaak 0.2 genomen. De totale gasconcentratie c in het kanaal, kan met de ideale gaswet geschreven worden als p/RT en voor de limiting current $j_L = 4FN_{\text{O}_2}^{\text{max}}$, zodat we kunnen schrijven:

$$j_L = \epsilon_{\text{gas}}^{1.5} (1 - y_{\text{H}_2\text{O}}) \frac{4FpD_{\text{O}_2\text{-N}_2}}{RTd_e} \ln(1 - y_{\text{O}_2}^{\text{droog}})^{-1}$$

BIJLAGE C: Reactiekinetiek aan de cathode

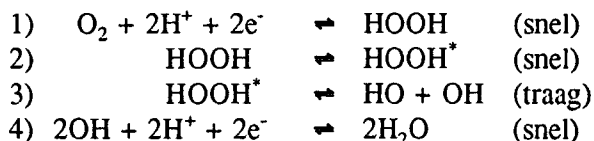
Om de protonconcentratie aan het platina-oppervlak van de cathode als functie van j te kunnen bepalen, moet de reactiekinetiek worden bestudeerd. Voor $j=0$ geldt dat de reactie aan de cathode even snel naar links (j_l) verloopt als naar rechts (j_r) en wel beiden met 'snelheid' j_0 . De concentratie aan het Pt-oppervlak ($[H_C]_0$) volgt dan uit de Boltzmann-factor (vgl. 4.4 met $V(z)=V_C=1.2$ [Volt], ofwel de halfcelspanning over de dubbellaag). Voor $T = 353$ [K] en $H_0 = 1200$ [mol/m³] is $[H_C]_0$ gelijk aan $8.85 \cdot 10^{-15}$ [mol/m³]. De halfreactie is:



Bij een constante zuurstofconcentratie kunnen we de reactiesnelheid naar rechts verhogen door de protonconcentratie te verhogen.

Het is mogelijk dat de reactieconstanten k_l en k_r voor de reacties naar links en rechts, veranderen als V_C verandert omdat de oppervlaktelading in het platina dan verandert. Dit kan invloed hebben op de werking van de katalysator. Dit effect laten we hier echter buiten beschouwing.

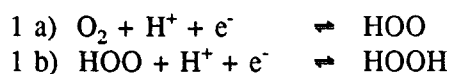
Bij een constante waterconcentratie zal j_l dan gelijk blijven ($j_l = k_l[H_2O]$), zodat we een netto stroom overhouden: $j = j_r - j_l = j_r - j_0$. Om te bepalen hoe j_r afhangt van H_C moeten we weten hoe snel de deelreacties verlopen. De deelreacties zien er als volgt uit [16]:



Waarschijnlijk is reactie 3 de traagste ofwel de 'rate determining step' (energiebarrière ≈ 2.2 [eV]). Als we aannemen dat de andere reacties vele malen sneller verlopen, dan zijn reactie 1, 2 en 4 dus in evenwicht. De totale reactiesnelheid is dan rechtevenredig met de hoeveelheid $HOOH^*$ op het platina-oppervlak. De enkele zuurstofbinding in het $HOOH^*$ moet namelijk door thermische beweging verbroken worden. Als er twee maal zoveel aanwezig zijn zullen er per tijdseenheid dus tweemaal zoveel verbroken worden. Omdat de eerste twee deelreacties snel verlopen kunnen we de evenwichtsconstanten gebruiken:

$$K_1 = \frac{[HOOH]}{[O_2][H_C]^2}, \quad K_2 = \frac{[HOOH]^*}{[HOOH]} \Rightarrow [HOOH]^* = K_1 K_2 [O_2][H_C]^2$$

De reactiesnelheid is dan dus evenredig met $[H_C]^2$. Het is echter mogelijk dat reactie 1 ook nog uit deelreacties bestaat, bijvoorbeeld:



Bij deelreactie 1a moet de dubbele binding van het zuurstof verbroken worden. De energiebarrière hiervoor zal afhangen van de werking van de katalysator. Als het zuurstof aan het platina geadsorbeerd is, is deze binding wellicht makkelijker te verbreken. Als we aannemen dat reactie 1a snelheidsbepalend is i.p.v. reactie 3, is de overall reactiesnelheid evenredig met de protonconcentratie aan het platina.

Bij reactie 4 worden geen bindingen verbroken. Bovendien is de reactie energetisch gunstig, zodat de reactie snel zal verlopen en zeker niet snelheidsbepalend is.

We definiëren nu 2α als de macht waarmee de reactiesnelheid naar rechts afhangt van de protonconcentratie aan het platina. De keuze van 2α wordt duidelijk in §4.3.2, waar blijkt dat α volgens die theorie de transfercoëfficiënt voorstelt. Omdat voor de totaalreactie slechts één zuurstofmolecuul nodig is, is j_r verder evenredig met de zuurstofconcentratie zodat voor j_r geldt:

$$j_r = k_r [O_2] [H_C]^{2\alpha}$$

waarbij we k_r onafhankelijk van V_C hebben veronderstelt. Als alleen reactie 3 snelheidsbepalend is, heeft 2α de waarde 2 (kwadratisch verband tussen j_r en H_C) dus $\alpha=1$. Als alleen reactie 1a snelheidsbepalend is (lineair verband) heeft 2α de waarde 1 ($\alpha=0.5$). Als beide deelreacties gezamenlijk snelheidsbepalend zijn ligt α tussen 0.5 en 1.

Voor $j=0$ hebben we de concentraties $[O_2]_0$ en $[H_C]_0$ aan het platina, zodat we met $j_r = j_0 = k_r [O_2]_0 [H_C]_0^{2\alpha}$ voor j_r kunnen schrijven:

$$j_r = j_0 \frac{[O_2]}{[O_2]_0} \left(\frac{[H_C]}{[H_C]_0} \right)^{2\alpha}$$

Verder hebben we aangenomen dat $j_i = j_0$ zodat met $j = j_r - j_i$ geldt:

$$j = j_0 \frac{[O_2]}{[O_2]_0} \left(\frac{[H_C]}{[H_C]_0} \right)^{2\alpha} - j_0 \quad (C.1)$$

Voor $j>0$ zijn er diffusieverliezen zodat $[O_2]$ kleiner is dan $[O_2]_0$. Uit vergelijking C.1 volgt dat de protonconcentratie aan het platina H_C verder moet worden verhoogd, om de verlaging van $[O_2]$ te compenseren. Dit resulteert weer in een lagere halfcelspanning. De aard van de diffusieverliezen is dus hetzelfde als van de activeringsverliezen. In §4.4 wordt aangetoond dat de warmte t.g.v. de activerings- en diffusieverliezen vrij komt in de actieve laag van de cathode.

BIJLAGE D: Afschatting tijdsschaal van diverse processen

Voor de afschatting van de tijdsschalen worden de volgende parameters gebruikt:

$$p_{\text{ox}} = 3.5 \text{ bara} = 3.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.14 \cdot p$$

$$y_{\text{O}_2} = 0.17$$

$$T = 353 \text{ K}$$

$$j = 1 \text{ A/cm}^2 = 10^4 \text{ A/m}^2$$

$$d_e = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\epsilon_{\text{gas}} = 0.2$$

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4$$

$$\epsilon_{\text{vast}} = 0.4$$

$$dm = 175 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 10^6 \text{ g/m}^3$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$

$$\phi = 350 \text{ SCCM}$$

$$A_{\text{kanaal}} = 1 \cdot 1 \text{ mm}^2 = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ (oppervlak van de doorsnede v/h gaskanaal)}$$

tijd om de aanwezige zuurstof in de electrodemat te verbruiken:

$$\text{verbruik van protonen} = j/F \text{ [mol H}^+\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{]}$$

$$\text{verbruik van zuurstof} = j/4F \text{ [mol O}_2\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{]}$$

$$\text{aanwezige zuurstof} = (p/RT)d_e\epsilon_{\text{gas}}y_{\text{O}_2} \text{ [mol O}_2\text{m}^{-2}\text{]}$$

$$t_{\text{verbruik}} = 4pd_e\epsilon_{\text{gas}}y_{\text{O}_2}F/RTj = 0.04 \text{ [s]}$$

$$\text{(voor zuivere zuurstof: } t_{\text{verbruik}} = 0.2 \text{ [s])}$$

tijd om 10% van electrodemat te vullen met vloeibaar productwater (na onttrekking van enig water aan de cathode door een waterdruppel, waarbij ϵ_{gas} stijgt van 0.2 naar 0.3):

$$\text{productie van vloeibaar water} = j/2F \text{ [mol H}_2\text{Om}^{-2}\text{s}^{-1}\text{]}$$

$$= j \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}/2F\rho_{\text{H}_2\text{O}} \text{ [m/s]}$$

$$t_{10\%} = 0.1 \cdot \text{dikte/productie} = 0.2d_e \cdot F\rho_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}j = 27 \text{ [s]}$$

tijd dat een gasdeeltje (dat niet reageert) of een (kleine) waterdruppel in het gaskanaal verblijft:

$$V_{\text{kanaal}} = 0.1 \cdot 0.1 \cdot 24 \text{ [cm}^3\text{]} = 0.24 \text{ [ml]}$$

$$\phi = 350 \text{ SCCM} = 2.16 \text{ [ml/s]}$$

$$t_{\text{kanaal}} = V_{\text{kanaal}}/\phi = 0.11 \text{ [s]}$$

tijd dat een element van het gaskanaal gevuld is met water:

$$V_{\text{druppel}} \approx 0.13 \text{ [ml]} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ [m}^3\text{]}$$

$$\text{lengte van de druppel} = V/A_{\text{kanaal}} = 1.3 \cdot 10^{-7}/10^{-6} \text{ [m]} = 0.13 \text{ [m]}$$

$$V_{\text{kanaal}} = 0.24 \text{ ml}$$

(ongeveer de helft van het kanaal is gevuld met vloeibaar water)

$$\text{gassnelheid} = \phi/(60 \cdot p \cdot A_{\text{kanaal}}) = 350 \cdot 10^{-6}/(60 \cdot 3.5 \cdot 10^{-6}) = 1.7 \text{ [m/s]}$$

$$t_{\text{element}} = \text{lengte druppel/gassnelheid} = 0.13/1.7 = 0.08 \text{ [s]}$$

(dit is ruim twee maal de tijd die nodig is om de hoeveelheid zuurstof in de mat te verbruiken!)

BIJLAGE E: Theorie van protongeleiding in het membraan

Het principe van de geleiding van protonen in het membraan is niet alleen van belang voor de geleidbaarheid als functie van het watergehalte. Het mechanisme bepaalt tevens de dragcoëfficiënt r_d (het aantal watermoleculen dat per proton wordt meegevoerd van anode naar cathode).

Er bestaan in grote lijnen twee transportmechanismen voor protonen in het polymeer. Ten eerste is dat het zogeheten 'Grotthus hopping' mechanisme, waarbij een proton telkens van het ene watermolecuul naar het andere springt. Ten tweede is er het 'vehicle' mechanisme, waarbij een proton gebonden blijft aan H_2O en het H_3O^+ (met eventueel nog meer watermoleculen in de watermantel) als geheel door het polymeer beweegt. Het watergehalte in Nafion bepaalt in welke mate elk mechanisme voorkomt. Dat bepaalt op zijn beurt de geleidbaarheid van protonen en de drag-coëfficiënt.

In een waterige oplossing kunnen protonen zich makkelijk kunnen verplaatsen door het hopping'). Het hoeft daarbij zelfs niet elke keer hetzelfde proton te zijn dat overspringt, omdat de drie protonen in een hydronium-ion in principe gelijk zijn.

Het Nafion daarentegen bestaat slechts voor een deel uit water (zo'n 30 vol% bij $\lambda=15$). Hierdoor is de gemiddelde afstand tussen de protonen groter. Om een indruk te krijgen wat de invloed hiervan is, is de energiebarrière berekend die een proton moet overwinnen bij een 'sprong' van het ene watermolecuul naar het volgende. Het proton wordt aan een watermolecuul gebonden door de interactie tussen de dipool van het watermolecuul en de lading van het proton.

Volgens de literatuur [17] heeft het H_2O -molecuul een dipoolmoment (p_{H_2O}) van $6.2 \cdot 10^{-30}$ [Cm]. De dipool-interactie energie (E_{dip}) van een proton (lading e) in de buurt van een H_2O -dipool is:

$$E_{dip} = \frac{e p_{H_2O}}{4\pi\epsilon_0 d_0^2}$$

waarbij d_0 de afstand van het proton tot de dipool in het H_3O^+ voorstelt. Als we aannemen dat d_0 2 à 3 Å bedraagt, dan is de energie die een nodig is om een proton vrij te maken van een watermolecuul 1.4 à 0.62 eV. Een waarde die in de literatuur gegeven is, is 0.55 eV [4]. (Dit ligt overigens in de buurt van de verdampingswarmte van water.) De gemiddelde energie van een proton (kT) bedraagt echter slechts 0.0304 eV, zodat slechts een zéér klein gedeelte van de protonen vrij zal zijn van een watermolecuul.

Voor het 'Hopping mechanisme' hoeft een proton zich echter niet geheel vrij te maken van een watermolecuul, maar kan het naar een dichtbijzijnd molecuul springen. Hoe kleiner de afstand tot dit molecuul, hoe lager de energiebarrière. In een vochtig membraan kan een proton dus vaker hoppen, en hoeft dus minder 'gedragen' te worden door een H_2O . Protonen die het grootste deel van de afstand afleggen d.m.v. het 'vehicle' mechanisme (in een droog membraan), zullen gemiddeld bijna 1 molecuul water meevoeren ($r_d \approx 1$).

Protonen in een redelijk vochtig membraan kunnen vaker hoppen, zodat ze gemiddeld minder water meevoeren. In een membraan dat erg veel vocht bevat (bijvoorbeeld $\lambda=10$), kan een proton echter een grotere watermantel vormen, zodat zelfs meer dan een watermolecuul kan worden meegevoerd.

Volgens deze redenering wordt r_d in een relatief droog membraan kleiner naarmate het membraan vochtiger wordt, maar voor goed bevochtigde membraan kan r_d weer toenemen. Het eerste is in overeenstemming met het feit dat het model in dat geval het best voldoet als r_d afneemt met toenemende λ ($r_b < 0$). In het model moeten echter veel lagere waarden voor de drag gebruikt worden om realistische resultaten te verkrijgen ($r_d \approx 0.25$).

In de literatuur zijn alleen metingen vermeld voor hoge watergehalten bij 30°C [11] ($r_d=0.9$ bij $\lambda=11$ en $r_d=2.5$ à 2.9 bij $\lambda=22$). Het is niet uitgesloten dat r_d over het hele bereik van λ een vrij grillige afhankelijkheid vertoont.

De afstand tussen de watermoleculen (en daarmee de energiebarrière voor het hopping mechanisme) is niet alleen afhankelijk van het watergehalte, maar ook van de manier waarop het water en de SO_3^- -groepen in het membraan verdeeld zijn. In de literatuur [18,19,20,21] wordt vaak verondersteld dat de SO_3^- -groepen in clusters gegroepeerd zijn, terwijl de clusters onderling verbonden zijn door dunne kanalen met SO_3^- -groepen. Omdat de SO_3^- -groepen hydrofiel zijn en de polymeerketens hydrofoob zal de waterverdeling zich aan deze verdeling aanpassen. Het water is dan niet homogeen over het polymeer verdeeld, waardoor de onderlinge afstand tussen de watermoleculen kleiner is, dan op grond van een homogene verdeling veronderstelt mag worden. De invloed van de dipoolinteractie op het protontransport en -mechanisme wordt hierdoor ook anders. Deze effecten maken het moeilijk om een goed theoretisch model voor het protontransport en de drag-coëfficiënt te ontwikkelen.

BIJLAGE F: Base Case

De 'Base Case' instellingen en parameters zijn:

Membraan (Nafion 117)

| | |
|--------------------------|---|
| d_m | 175 [μm] |
| λ | $0.3 + 10.8 \cdot r_v - 16 \cdot r_v^2 + 14.1 \cdot r_v^3$ (r_v is de relatieve vochtigheid van het aangrenzende gas) |
| σ_a | $-3.55 [\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$ |
| σ_b | $1.15 [\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$ ($\sigma = \sigma_a + \sigma_b \cdot \lambda$) |
| r_a | 0.345 |
| r_b | -0.013 ($r_d = r_a + r_b \cdot \lambda$) |
| $D_{\text{H}_2\text{O}}$ | $4 \cdot 10^{-10} [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$ |

Electrode (E-tek)

| | |
|----------------------------|--|
| d_e | $0.25 \cdot 10^{-3}$ [m] (afh. van indrukking (pakking)) |
| ϵ_{gas} | 0.15 |
| $\epsilon_{\text{gas+vl}}$ | 0.8 à 0.85 (niet gebruikt) |

Actieve laag

| | |
|------------------------|--|
| $d_{\text{act. laag}}$ | 10 [μm] (niet gebruikt) |
| α | 0.87 |
| j_0 | $1.85 \cdot 10^{-5}$ [mA/cm ²] |

Celparameters (model)

| | |
|-------------------------|---|
| A_{cel} | 6.75 [cm ²] |
| T_{H_2} | 80 [°C] (90 [°C] tijdens meting) |
| T_{ox} | 80 [°C] (85 [°C] tijdens meting) |
| T_{cel} | 80 [°C] (80 [°C] tijdens meting) |
| ϕ_A | 110 [SCCM] |
| ϕ_C | 150 [SCCM] (350 [SCCM] bij 20% O ₂) |
| p_A | 3.28 [bar] (33 [psi] overdruk) |
| p_C | 3.28 [bar] |
| O ₂ -fractie | 1 of 0.2 (voor droog gas) |

Diffusie

$$j_L = -8.6 \cdot 10^4 \cdot (1 - y_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \ln(1 - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{droog}}) [\text{A/m}^2]$$

BIJLAGE G: Samenvatting van de aannames in het 2D-model

Samengevat zijn de aannames die in het model gedaan zijn:

Waterhuishouding:

- λ_A als functie van relatieve vochtigheid
- verband tussen r_d en λ
- D_{H_2O}
- σ
- $\lambda_C = 9.2$ (= λ bij relatieve vochtigheid van 1)
- λ_A is in equilibrium met de relatieve vochtigheid van het anodegas
- geen watertransport door drukverschil over anode en cathode

Diffusie:

- zuurstofdiffusie vindt alleen plaats als gasdiffusie in de poreuze electrode
- ϵ_{gas} is niet afhankelijk van j (dus niet van waterproductie en -aanvoer). Dit heeft te maken met mechanisme van waterafvoer aan cathode.

Algemene aannames:

- de cel langs het gaskanaal perfect homogeen wat betreft de dikte van de electrodes, de actieve lagen en het membraan, en wat betreft de eigenschappen daarvan.
- de gassen zijn aan het begin van het kanaal verzadigd bij 80°C
- er treedt geen condensatie van water op in het anodekanaal in geval van oververzadiging maar wel in de mat (intensief contact met de vaste stof)
- temperatuur en druk zijn over de hele cel constant ($T_{cel} = 80^\circ\text{C}$), ook de temperatuur aan actieve laag v/d cathode waar evenwel de meeste warmte wordt geproduceerd
- het membraan zet niet uit als het vocht opneemt
- het inklemmen van het membraan heeft geen invloed op eigenschappen als watergehalte, drag, diffusie en geleidbaarheid

BIJLAGE H: Beschadiging door hoge stroomdichtheid

In figuur F.1 staan gemeten V_j -curves bij 20 en 100% zuurstof. Nadat eerst een meting bij 100% en een bij 20% was uitgevoerd heeft de cel tijdens een tijdsduurmeting op een gegeven moment een zeer hoge stroomdichtheid geleverd. De tijdsduurmeting werd uitgevoerd bij 100% zuurstof waarbij een lage celspanning was ingesteld (0.02 V). Op het moment dat er een druppel door het anodekanaal passeerde liep de stroomdichtheid gedurende zo'n 15 seconde op tot boven de 3 A/cm^2 . Hierbij wordt bijna 4.5 Watt per cm^2 aan warmte geproduceerd in de cel. Dit heeft een negatief effect gehad op de celprestatie. De prestatie bij 20% zuurstof was veel slechter geworden, zoals in de figuur te zien is. De vermindering van de prestatie is treedt echter alleen op als er 20% zuurstof wordt gebruikt. Voor zuivere zuurstof is er nagenoeg geen verschil. De prestatie van de cel nam na verloop van tijd weer toe naar de oude waarde.

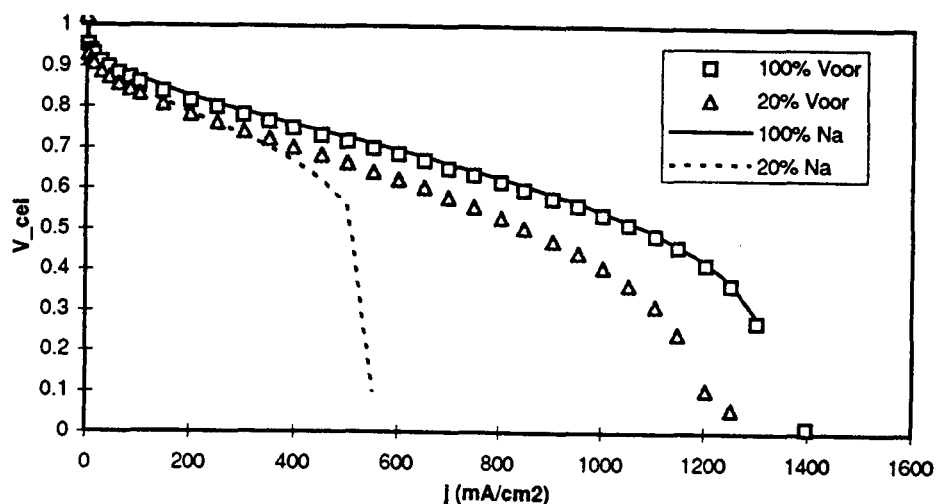


Fig F.1: *Gemeten V_j -curves bij 20 en 100% zuurstof, voor en na een tijdelijke hoge stroomdichtheid ($j=3.25 \text{ A/cm}^2$).*

Toen de cel een zeer hoge stroomdichtheid leverde is het polymeer niet beschadigd, evenmin als de anodezijde van de MEA. Dit zou namelijk ook de prestatie bij zuivere zuurstof beïnvloeden, hetgeen niet het geval is. Verder is het niet waarschijnlijk dat er iets met de electrode aan de cathode gebeurd is. Blijkbaar is dus de actieve laag aan de cathode zodanig veranderd, dat de zuurstofdiffusie in deze laag wordt bemoeilijkt. Hieruit blijkt weer dat de zuurstofdiffusie in de actieve laag een belangrijke rol kan spelen. In welke mate dit effect ook een rol speelt bij een 'onbeschadigde' cel geldt is niet te schatten. Het is goed mogelijk dat dit effect belangrijker is dan de gasdiffusie in de poreuze electrode. Bij toekomstige modellering dient hier terdege rekening mee gehouden te worden.

Verder is het interessant om te weten wat er precies met de actieve laag gebeurd is, omdat bij het gebruik van dünnere en beter geleidende membranen hogere stroomdichtheden worden behaald, zodat er meer warmte wordt geproduceerd. Wellicht heeft dit nog invloed op de degradatie van de cel. Het is

nuttig om in dit verband iets meer over de temperatuurhuishouding binnen de MEA te weten te komen.

Er zijn een aantal aanwijzingen voor een temperatuurstijging bij hoge j . Zo is ligt voor lage j , de teruggaande curve van een Vj -meting meestal iets hoger dan de heengaande. Dit duidt op een vermindering van de activeringsverliezen, wat alleen kan zijn veroorzaakt door een hogere temperatuur van de actieve laag (een hogere T betekent een hogere j_0). Bij de teruggaande curve heeft de cel een recente geschiedenis van hoge j achter de rug, hetgeen klaarblijkelijk de temperatuurstijging heeft veroorzaakt. Een andere aanwijzing voor een temperatuurstijging is het feit dat de cel tijdelijk $3.25 \text{ [A/cm}^2\text{]}$ heeft geleverd. Als we het lineaire deel van de Vj -curve in fig F.1 extrapoleren komen we echter slechts op zo'n $2800 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ bij nul volt. Dat de cel een nog hogere stroom leverde kan ook duiden op een vermindering van hetzij activerings- hetzij ohmse verliezen, in beide gevallen veroorzaakt door een hogere temperatuur.

Met het oog op de verslechterde celprestatie na de hoge stroomdichtheid, lijkt het verstandig om de cel op een zo hoog mogelijke celspanning te bedrijven (0.6 i.p.v. 0.5 V). Dit heeft, naast een verhoging van het rendement, het voordeel dat er minder warmte wordt geproduceerd, omdat de stroomdichtheid lager is en de netto celspanning hoger (dus een lagere 'verliesspanning'). Een bijkomend voordeel van een hogere celspanning en lagere stroom bij een vergelijkbaar vermogen, is dat het transport van de elektrische energie en het omzetten daarvan voor een electromotor eenvoudiger is.

LITERATUURLIJST

- [1] J.C. Amphlet, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, 'Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell'. *J. Electrochemical Society*, 142, No. 1, pp. 1-8 (1995)
- [2] T.E. Springer et. al., 'Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells'. *J. Electrochemical Society*, 140, No. 15, pp. 3513-3526 (1993)
- [3] R.K.A.M. Mallant, F.G.H. Koene, 'De Vaste Polymeer Brandstofcel', Petten Energieonderzoek Centrum Nederland, ECN-I-93-002, (januari 1993)
- [4] D.T. Kreuer et. al., 'Nafion Membranes: Molecular Diffusion, Proton Conductivity and Proton Conduction Mechanism'. *Materials Research Society Symposium Proc.*, 293, pp. 273-281 (1993)
- [5] Fuel Cells A Handbook (Revision 3), J.H. Hirschenhofer et. al., National Technical Information Service, U.S. Dept. of Commerce, Springfield, (1994)
- [6] Transport Phenomena Data Companion, L.P.B.M. Janssen and M.M.C.G. Warmoeskerken, Delftse Uitgevers Maatschappij, Delft, (1991)
- [7] Transport Phenomena, R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, J. Wiley & Sons, New York (1960)
- [8] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, 'Mathematical Model of a SPFC Cell'. *Physical Chemistry Dept. General Motors Research Laboratories Warren, Michigan 48090-9055* pp. 240-279
- [9] Electrochemical Methods, A.J. Bard and L.R. Faulkner, J. Wiley & Sons, New York, (1980)
- [10] Handbook of Chemistry and Physics, 53rd edition, CRC Press, (1972-1973)
- [11] T.E. Springer et. al., 'Polymer Electrolyte Fuel Cell Model'. *J. Electrochemical Society*, 138, No. 8, pp. 2334-2342 (1991)
- [12] A. Parthasarathy et. al., 'The Platinum Microelectrode/Nafion Interface: An Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Oxygen Reduction Kinetics and Nafion Characteristics'. *J. Electrochemical Society*, 139, No. 6, pp. 1634-1641 (1992)
- [13] J.T. Hinatsu et. al., 'Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid and Water Vapor'. *J. Electrochemical Society*, 141, No. 6, pp. 1493-1498 (1994)

- [14] J.T. Wang, R.F. Savinell, 'Simulation Studies on the Fuel Electrode of a H₂-O₂ Polymer Electrolyte Fuel Cell'. *Electrochimica Acta*, 37, No. 15, pp. 2737-2745 (1992)
- [15] T.A. Zawodzinsky et. al., 'Water Uptake and Transport Through Nafion 117 Membranes'. *J. Electrochemical Society*, 140, No. 4, pp. 1041-1047 (1993)
- [16] C.D. Andriess, Persoonlijke communicatie.
- [17] Binas, Wolters Noordhoff, Groningen, (1986)
- [18] J. Halim et. al., 'Characterization of Perfluorosulfonic Acid Membranes by Conductivity Measurements and Small-Angle X-ray Scattering'. *Electrochimica Acta*, (1993/1994)
- [19] M.W. Verbrugge, R.F. Hill, 'Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes'. *J. Electrochemical Society*, 137, No. 3, pp. 886-893 (1990)
- [20] M.W. Verbrugge, R.F. Hill, 'Analysis of Promising Acid Membranes for Fuel-Cell Electrolytes'. *J. Electrochemical Society*, 137, No. 12, pp. 3770-3777 (1990)
- [21] N. Berezina et. al., 'Water Electrotransport in Membrane Systems, Experiment and Model Description'. *J. Membrane Science*, 86, pp. 207-229 (1994)
- [22] T.F. Fuller, J. Newman, 'Water and Thermal Management in Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells'. *J. Electrochemical Society*, 140, No. 5, pp. 1218-1225 (1993)
- [23] D.M. Bernardi, 'Water-Balance Calculations for Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells'. *J. Electrochemical Society*, 137, No. 11, pp. 3344-3350 (1990)
- [24] T.A. Zawodzinski et. al., 'Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes'. *J. of Physical Chemistry*, 95, No. 15, pp. 6040-6044 (1991)
- [25] F. Opekar, D. Svozil, 'Electric Resistance in a Nafion Membrane exposed to Air after a Step Change in Relative Humidity'. *J. Electroanalytical Chemistry*, 385, pp. 269-271 (1995)
- [26] S. Srinivasan, 'Progress in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Technology at Texas A&M University'. *Proc. IECEC-93, August 8-13, Atlanta, Georgia*, 1, pp. 1.1195-1.1208 (1993)
- [27] F.N. Büchi, G.G. Sherrer, 'In Situ Resistance Measurements of Nafion 117 Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells'. *J. Electroanalytical Chemistry*, (1995)

NOMENCLATUUR

| | | |
|--|--|------------------------|
| C | concentratie | [mol/m ³] |
| c | waterconcentratie | [mol/m ³] |
| d _m | dikte van het membraan | [m] |
| d _e | dikte van de electrodemat | [m] |
| D _{H₂O} | diffusiecoëfficiënt van water in het polymeer | [m ² /s] |
| D _{eff} | effectieve diffusiecoëfficiënt | [m ² /s] |
| D _{O₂-N₂} | Diffusiecoëfficiënt van O ₂ in N ₂ | [m ² /s] |
| E | electrische veldsterkte | [V/m] |
| E _r | reversibele celspanning | [V] |
| d _e | dikte van de electrodemat | [m] |
| d _m | dikte van het membraan | [m] |
| e | elementaire lading | [C] |
| F | Faradayconstante (=N _A ·e) | [C/mol] |
| f | waterflux | [mol/m ² s] |
| G | Gibbs vrije energie | [J/mol] |
| H | enthalpie | [J/mol] |
| H | protonconcentratie | [mol/m ³] |
| H ₀ | protonconcentratie in de bulk (=n ₀) | [mol/m ³] |
| H _A | protonconcentratie aan platina-oppervlak van de anode | [mol/m ³] |
| H _C | protonconcentratie aan platina-oppervlak van de cathode | [mol/m ³] |
| j | stroomdichtheid | [A/m ²] |
| j ₀ | uitwisselingsstroomdichtheid | [A/m ²] |
| j _{Diff} | stroomdichtheid t.g.v. diffusie | [A/m ²] |
| j _{E-veld} | stroomdichtheid t.g.v. electrisch veld | [A/m ²] |
| j _L | limiting current t.g.v. diffusie | [A/m ²] |
| j _{lok} | lokale stroomdichtheid | [A/m ²] |
| K _{eq} | evenwichtsconstante | [afh. van situatie] |
| k | constante van Boltzmann | [J/K] |
| M | molmassa | [g/mol] |
| n ₀ | SO ₃ ⁻ -concentratie in polymeer | [mol/m ³] |
| n _i | concentratie van soort i | [mol/m ³] |
| N | molstroomdichtheid | [mol/m ² s] |
| N _A | constante van Avogadro | [1/mol] |
| p | (partiële) druk | [Pa] |
| p ₀ | standaard druk | [10 ⁵ Pa] |
| r | oppervlakteweerstand | [Ωm ²] |
| r _a , r _b | coëfficiënten voor r _d ; r _d (λ) = r _a +r _b ·λ | |
| r _d | inwendige drag-coëfficiënt | [-] |
| r _{d,ov} | overall drag-coëfficiënt | [-] |
| r _v | relatieve vochtigheid | [-] |
| R | gasconstante (=N _A ·k) | [J/mol K] |
| S | entropie | [J/mol K] |
| T | temperatuur | [K] |
| T ₀ | standaard temperatuur | [25 °C] |
| V | potentiaal | [V] |
| x | coördinaat evenwijdig aan het membraan | [m] |
| y _i | molfractie van soort i | [-] |

| | | |
|----------------------------|---|------------------------------------|
| z | coördinaat loodrecht op het membraan | [m] |
| α | transfer coëfficiënt | [-] |
| δ | dikte van de dubbellaag | [m] |
| ϵ | porositeit van electrodemat | [-] |
| ϵ_0 | diëlectrische constante | [C ² /Nm ²] |
| ϵ_{gas} | gasfractie in vochtige electrode | [-] |
| ϵ_r | relatieve diëlectrische constante | [-] |
| ϵ_{Carnot} | rendement van Carnot-cyclus | [-] |
| λ | # watermoleculen per SO ₃ ⁻ -groep | [-] |
| η_{act} | activeringspolarisatie | [V] |
| η_{dif} | diffusiepolarisatie | [V] |
| η_{ohm} | ohmse polarisatie | [V] |
| σ | geleidbaarheid | [1/Ωm] |
| σ_a, σ_b | coëfficiënten voor σ ; $\sigma(\lambda) = \sigma_a + \sigma_b \cdot \lambda$ | |
| ρ | ruimtelading | [C/m ³] |

superscripts

0 standaardcondities

subscripts

0 $j=0$, (voor H₀: de concentratie waarbij het polymeer geen netto ruimtelading heeft)

a werkelijke concentratie (actual)

A anode

C cathode

eq evenwichtsconcentratie (m.b.t. de totaalreactie)

l reactie naar links

p₀ standaarddruk

r reactie naar rechts