

## D Soorten brandstofcellen

In deze bijlage worden de verschillende brandstofceltypes en de eigenschappen daarvan beschreven. Brandstofcellen worden onderverdeeld naar de elektrolyt die het inwendige ladingstransport verzorgt. De volgende brandstofceltypes worden besproken:

1. Alkaline Fuel Cell (AFC);
2. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (ook bekend onder Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC));
3. Direct Methanol Fuel Cell (DMFC);
4. Phosphoric Acid-Fuel Cell (PAFC);
5. Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC);
6. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).

In de onderstaande tekst worden de brandstofcellen aangeduid met hun afkortingen.

---

### 1 Inleiding

Het werkingsprincipe van de diverse typen brandstofcellen heeft onderling sterke gelijkenis. Toepassing van uiteenlopende elektrolyten leidt echter tot grote verschillen in uitvoering en werking van de verschillende brandstofceltypes. In figuur D.1 staat hiervan een overzicht.

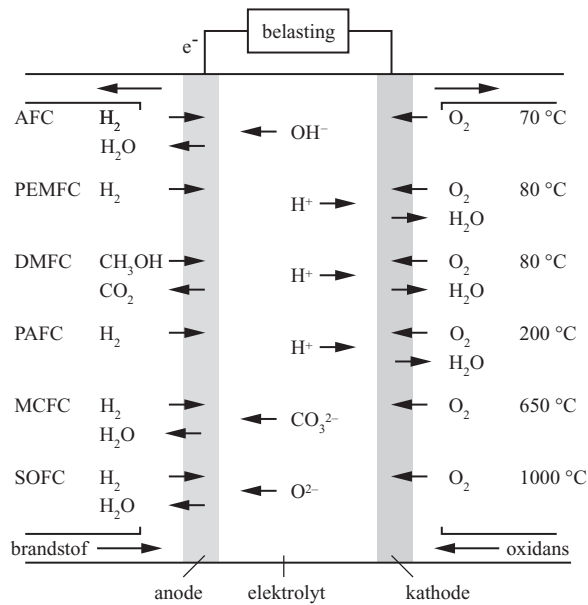
De alkalische brandstofcel (AFC) heeft vloeibaar kaliumhydroxide als elektrolyt en werkt bij een temperatuur van 60 °C tot 90 °C.

De brandstofcel met het membraan voor protonuitwisseling (PEMFC) maakt gebruik van een vast polymeer als elektrolyt en werkt bij 50 °C tot 80 °C. De PEMFC wordt om die reden ook wel aangeduid met de afkorting PEFC (polymer electrolyte fuel cell) of SPFC (solid polymer fuel cell).

De direct methanol brandstofcel (DMFC) gebruikt dezelfde vaste elektrolyt als de PEMFC, maar zet als brandstof methanol om in plaats van waterstof. De werkingstemperatuur bedraagt 80 °C tot 130 °C.

De AFC, PEMFC en DMFC beschouwen we verder als lage-temperatuur-brandstofcellen. De fosforzuur-brandstofcel (PAFC) gebruikt geconcentreerd fosforzuur als elektrolyt en werkt bij temperaturen van 160 °C tot 220 °C.

De carbonaat-brandstofcel (MCFC), die werkt bij temperaturen van 620 °C tot 660 °C, maakt gebruik van een mengsel van gesmolten lithium- en kaliumcarbonaten als elektrolyt.



FIGUUR D.1  
Werkingsprincipe en  
werkingstemperatuur  
van de verschillende  
brandstofceltypes

De vaste oxidebrandstofcel (SOFC) heeft een werkingstemperatuur van 800 tot 1000 °C en gebruikt een vaste, keramische elektrolyt, bijvoorbeeld zirkoniumoxide, gestabiliseerd met yttriumoxide.

De MCFC en SOFC noemen we hoge-temperatuur-brandstofcellen.

In figuur D.1 is te zien dat ook de ladingdragers verschillen voor de diverse elektrolyten. De PEFC, DMFC en PAFC hebben een elektrolyt dat waterstofionen ( $H^+$ -ionen) geleidt; in de AFC, de MCFC en de SOFC vindt geleiding plaats door middel van respectievelijk  $OH^-$ -ionen respectievelijk carbonaationen ( $CO_3^{2-}$ ) en zuurstofionen ( $O_2^{2-}$ ) (tabel D.1).

In tabel D.1 zien we eveneens dat enkele typen hoge-temperatuur-brandstofcellen van meer dan één soort brandstof kunnen gebruikmaken en dat de aanwezigheid van  $CO_2$  geen bezwaar meer is.

TABEL D.1 Overzicht van de belangrijkste brandstofcellen met enkele fysisch/chemische eigenschappen

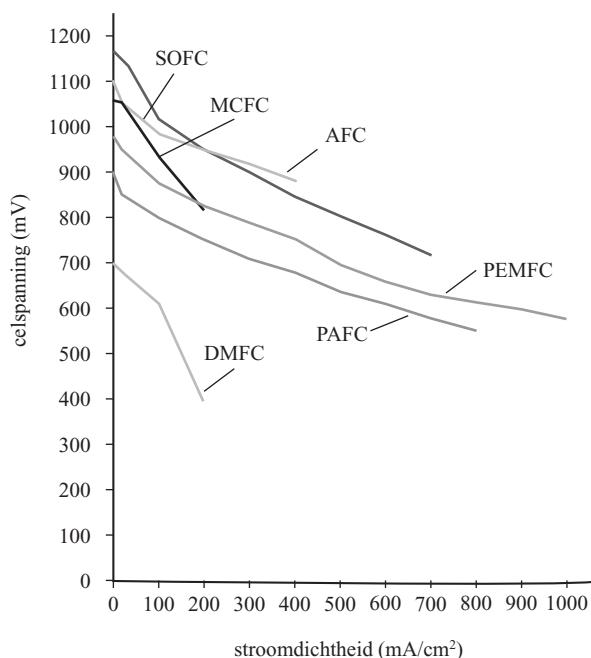
Type cel	Brandstof	Oxidant	Soort elektrolyt	Ionentransport door de elektrolyt	Bedrijfs-temperatuur
AFC	$H_2$ (zuiver)	lucht + $H_2$ (zonder $CO_2$ )	Vast	$OH^-$	70 °C
PE(M)FC	$H_2$ (zuiver)	lucht (zonder $CO_2$ )	Vast	$H^+$	80 °C
PAFC	$H_2$	Lucht (zonder $CO_2$ )	Vloeibaar in matrix	$H^+$	200 °C
MCFC	$CH_4^*$ , $H_2$	Lucht + $CO_2$	Molten	$CO_3^{2-}$	650 °C
SOFC	$CH_4^*$ , $H_2$	Lucht	Vast	$O^{2-}$	700-1000 °C

\* reforming vereist

De werkingstemperatuur bepaalt het temperatuurniveau van de restwarmte en daarmee ook de mogelijkheden voor toepassing daarvan. Bij hoge-temperatuur-brandstofcellen is het mogelijk om processtoom te maken, terwijl dit bij lage-temperatuur-brandstofcellen onmogelijk is.

## 2 Prestaties

De spanning/stroom-karakteristieken van de bovenstaande brandstofceltypes worden weergegeven in figuur D.2. Deze figuur geeft de stand van zaken weer voor 1999. Inmiddels is er wel verdere vooruitgang. De AFC heeft het hoogste rendement



FIGUUR D.2  
Overzicht van de spanning/stroom-karakteristiek van de verschillende brandstofceltypes

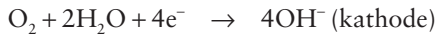
als de stroomdichtheid groter is dan  $200 \text{ mA/cm}^2$ . De SOFC scoort bijna even goed als de AFC, maar kan een nog hogere stroomdichtheid verdragen, waardoor ook een hogere vermogensdichtheid haalbaar is. De MCFC verdraagt echter slechts kleine celstromen.

Zoals de figuur te zien geeft, bereikt de PEMFC veruit de hoogste stroom- en vermogensdichtheid en is daarom alleen al om die reden erg veelbelovend. De PAFC heeft van alle brandstofcellen met waterstof als anodegas het laagste rendement. Uit de figuur blijkt ook dat de prestaties van de DMFC nog sterk moeten verbeteren voordat dit type kan concurreren met de andere.

### 3 Korte bespreking van de soorten brandstofcellen

#### Alkaline Fuel Cell (AFC)-systeem

De AFC dateert van de jaren dertig en is verder ontwikkeld in de jaren zestig in het kader van het Apollo-project. De werking berust op het feit dat de reductie van  $O_2$  het best kan worden verkregen in een alkalisch milieu. Een schema van deze brandstofcel staat in figuur D.3. De halfreacties van de cel zijn welbekend:



hetgeen resulteert in:



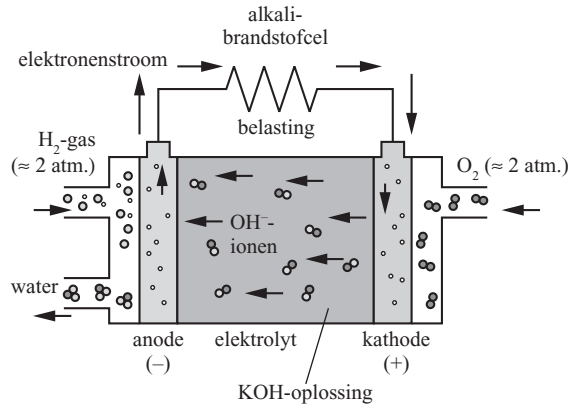
Voor de werking van de AFC omvat het systeem naast de stack ook nog voorzieningen voor de toevoer van  $H_2$  en  $O_2$  of lucht, voor onttrekking van reactiewater uit elektrolyt, voor koeling, reiniging van de gassen na de volledige migratie door de stack, een  $CO_2$ -scrubber bij werking met lucht als oxidator en de nodige regelapparatuur. Dit laatste is onvermijdelijk vanwege de reactie tussen kooldioxide en kaliumhydroxide tot kaliumcarbonaat, die al bij zeer geringe hoeveelheden koolzuur optreedt.

In de huidige situatie treffen we AFC's nog aan met een reformer, waarin zoals aangegeven waterstof wordt gevormd.

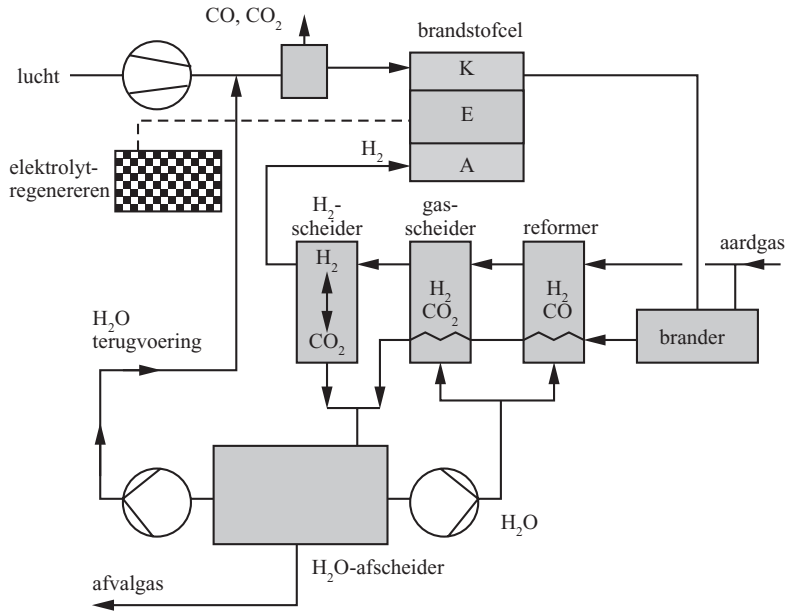
In figuur D.4 staan de verschillende componenten van een AFC-installatie aangegeven. Zoals te zien, is dus zowel brandstof ( $H_2$ -)generatie (reformer) als luchtvoorbereiding ( $CO_2$  eruit) nodig. Dat maakt dat toepassing minder gemakkelijk ingang vindt. Op de werking van de reformer wordt onderstaand nog ingegaan.

De AFC is de brandstofcel met het hoogste celrendement (60 tot 70%). Het elektrische rendement van het systeem kan oplopen tot 62%. Het vermogensbereik loopt uiteen van 1 tot 100 kW.

De beschikbare warmte is uitsluitend afkomstig van de luchtkoeling van de elektrolytkring. Bovendien wordt in veel ontwerpen warmteafvoer gerealiseerd door waterverdamper. De warmterugwinning bij een AFC is om die reden zeer beperkt.



FIGUUR D.3  
 Weringsprincipe van  
 een Alkaline  
 brandstofcel



FIGUUR D.4  
 Belangrijkste  
 onderdelen van een  
 AFC-installatie. Links  
 van de brandstofcel  
 staat de  
 luchtbehandelings-  
 unit, midden/onder  
 de reformer  
 (H<sub>2</sub>-generatie)

AFC-systemen hebben de volgende sterke punten.

- De AFC heeft het hoogste celrendement van alle brandstofcellen. Dat komt omdat de kathodereactie, die altijd de traagste is van alle reacties in de cel, in de alkalische omgeving naar verhouding snel verloopt.
- De opstarttijd is dankzij de lage werkingstemperatuur beperkt tot slechts enkele minuten.
- Een ander voordeel van de lage werkingstemperaturen, in combinatie met de weinig corrosieve elektrolyt, is dat men relatief goedkope materialen kan gebruiken voor de celcomponenten.

Zwakke punten zijn er echter ook.

- Kaliumhydroxide is zeer gevoelig is voor  $\text{CO}_2$ -vergiftiging. In de praktijk moet de  $\text{CO}_2$ -concentratie kleiner zijn dan 3 ppm. Dit maakt een werking met lucht onmogelijk zonder voorafgaande  $\text{CO}_2$ -onttrekking.
- De  $\text{CO}_2$ -scrubbing is waarschijnlijk het grootste nadeel van de AFC. Een andere mogelijkheid is om met zuivere zuurstof als kathodegas te werken. Ook dat is echter kostbaar.
- De elektroden worden aangetast door CO.
- Een nadeel van de lage temperatuur is dat de AFC praktisch niet als WKK kan gebruikt worden. Mogelijk is benutting van restwarmte door bijvoorbeeld een warmtepomp.
- Aangezien kaliumhydroxide bij de werkingstemperatuur een vloeistof is die in de meeste gevallen constant gecirculeerd wordt, moet gezorgd worden voor een goede afdichting.
- Met de introductie van de gasdiffusie-elektroden lijkt men in grote mate te kunnen afstappen van dure edelmetalen katalysatoren zoals platina, die vroeger sterk doorwogen in de kosten van de AFC. Toch lijkt een verdere reductie van de katalysatorkosten noodzakelijk voor een grootschalige introductie van de AFC.
- De AFC is duur in vergelijking met andere brandstofcellen.

### De PEMFC

De PEMFC, soms ook SPFC (Solid Polymer Fuel Cell) of PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) genoemd, is zoals gezegd een lage-temperatuur-brandstofcel die gebruikmaakt van een vast, protonengeleidend polymeer als elektrolyt. De werkingstemperatuur bedraagt ongeveer 70 tot 80 °C.

FIGUUR D.5

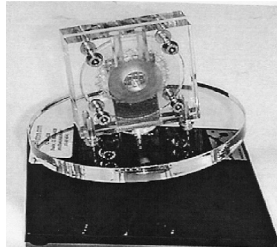
a) Experimentele PEM fuel cell.

Het vermogen bedraagt 50 mW

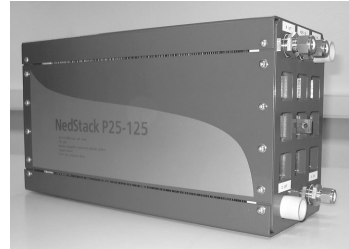
b) PEM fuel cell stack, 25 kWe,

opgebouwd uit 125 cellen

(foto © NedStack fuel cell technology BV)



(a)

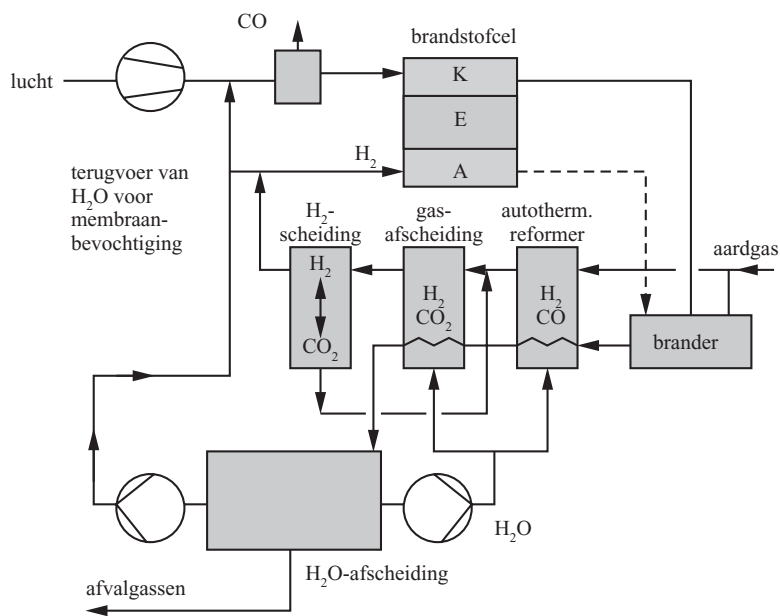


(b)

Een volledig PEM-systeem bevat naast de stack als belangrijkste onderdelen:

- (net als de AFC) een aparte unit voor de brandstofvoorbehandeling (reformer, uiteraard als een andere brandstof gebruikt wordt waaruit  $\text{H}_2$  moet worden gemaakt);
- een voorziening voor de luchtbehandeling;
- regelapparatuur voor de waterhuishouding;
- een koelingsunit van de stack en een inverter (indien wisselspanning gewenst is).

In figuur D.6 is het schema voor de PEMFC weergegeven; de overeenkomsten (maar ook enkele belangrijke verschillen!) met de AFC vallen op.



FIGUUR D.6  
Opbouw van een  
PEMFC-eenheid:  
opnieuw reformer en  
CO<sub>2</sub>-onttrekking

De reformer, waterhuishouding en koeling worden hieronder kort toegelicht.

#### *De reformer*

Een reformer is nodig voor het PEMFC-systeem als waterstof niet beschikbaar is en uit een andere primaire energiedrager moet worden verkregen. Met reformer bieden de PEMFC's echter goede perspectieven voor mobiele toepassingen. Een veilige en compacte opslag van waterstof blijkt tot nu toe namelijk moeilijk te realiseren; daarom gebruikt men andere energiedragers zoals methanol of benzine, die dan 'on board' worden omgezet tot waterstof.

Het gebruikelijke omzettingsproces bij mobiele toepassingen is enerzijds zogeheten stoomreforming van methanol bij 200 °C, waarbij H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO en H<sub>2</sub>O gevormd worden en anderzijds partiële oxidatie van benzine. De reactieproducten worden dan door een hulpreactor, eventueel een voorgestelde oxidatiereactor geleid om het CO praktisch volledig om te zetten in CO<sub>2</sub>. Het uiteindelijke gasmengsel bevat 70% H<sub>2</sub>, 24% CO<sub>2</sub>, 6% N<sub>2</sub> en sporen van CO.

Reforming van CH<sub>4</sub> is ook goed mogelijk, maar lijkt geschikter voor stationaire toepassingen (vanwege het grotere volume bij opslag).

Het is evident dat de brandstofcellen veel gemakkelijker ingang zullen vinden als waterstof eenvoudig kan worden gegenereerd en opgeslagen. De reformer zal dan verdwijnen, het rendement wordt hoger en de waterstofeconomie zoals Jules Verne al beschreef (1874!) zou dan werkelijkheid kunnen worden.

#### **Waterhuishouding**

De regeling van de waterhuishouding is van groot belang voor de PEM-cel. Het membraan moet voldoende vochtig zijn voor een goede protonenleiding en dus voor een hoog rendement. Water wordt door het membraan heen getransporteerd

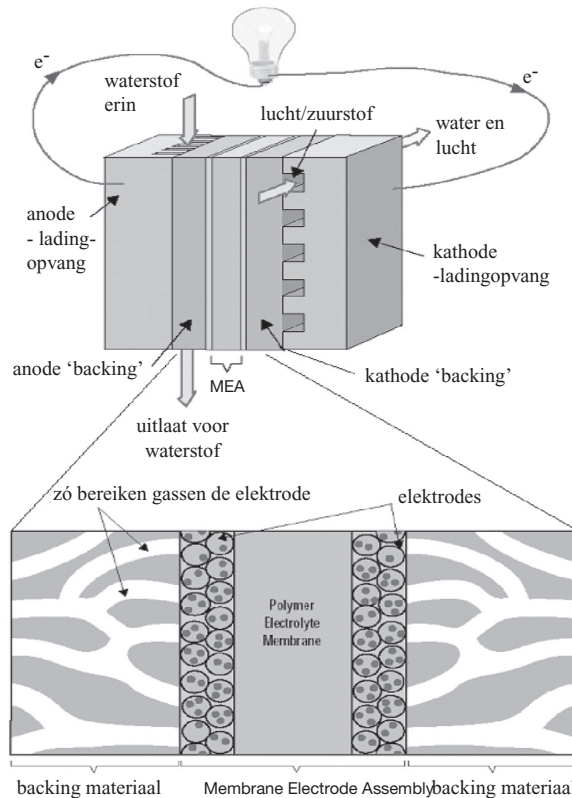
omdat de protonen altijd in gehydrateerde vorm, dus als  $H+(H_2O)_n$ , migreren<sup>1</sup> van de anode naar de kathode.

Door het dunne membraan treedt ook omgekeerde diffusie op van water van de kathode naar de anode; die maakt het netto transport ongeveer nul. Er moet echter ook weer op worden toegezien dat het geheel van membraan en elektroden niet té vochtig wordt. Dit belemmert namelijk de diffusie van waterstof en zuurstof door de elektroden weer te veel.

Vanwege het bovenstaande moet er meting en bijregeling plaatsvinden om de optimale vochtigheidsgraad van het membraan constant op peil te houden. De belangrijkste membraaneigenschappen zijn het geleidingsvermogen en de levensduur. Inmiddels is 50000 uur of iets meer al haalbaar; het XUS-membraan van Dow Chemical heeft het beste geleidingsvermogen en de hoogste stroomdichtheid.

### Elektroden

Een schematische voorstelling van de brandstofcel staat in figuur D.7. Te zien zijn links en rechts de zuurstof- en waterstoftoevoer; koeling (waarover later meer) is aangegeven en Pt-kathode en -anode staan links en rechts van het membraan.



FIGUUR D.7  
Schematische  
voorstelling van een  
PEM-brandstofcel

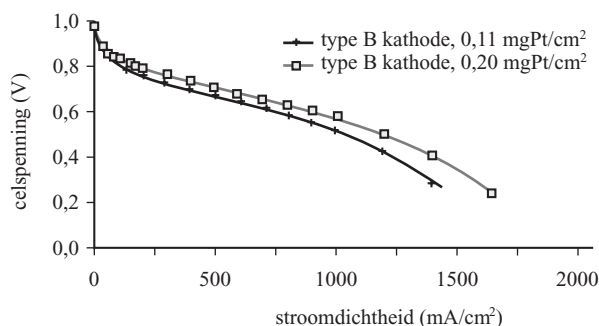
1. De ionen nemen dus water mee naar de kathode. De hoeveelheid getransporteerd water neemt toe bij toenemende stroomdichtheid.



De hoeveelheden Pt bedragen ongeveer 4 tot 8 mg/cm<sup>2</sup>. Vanwege de kosten probeert men de hoeveelheid actief platina te beperken; inmiddels werkt een cel met een 0,6 mg Pt/cm<sup>2</sup> kathode en 0,25 Pt + 0,12 Ru-anode al bijna even goed. Stroomdichtheden komen in de buurt van 0,5 A/cm<sup>2</sup> bij 0,7 V. Stabiël producerende eenheden (4000 tot 8000 uur) leveren tot 600 mA/cm<sup>2</sup> bij 0,55 V. Een grafisch overzicht van de prestaties van de met low-platina-elektrode uitgeruste brandstofcellen is te zien in figuur D.8.

FIGUUR D.8

Spanning versus stroomsterkte van de PEM-cel met een laag gehalte platina op de elektrode



### Koeling

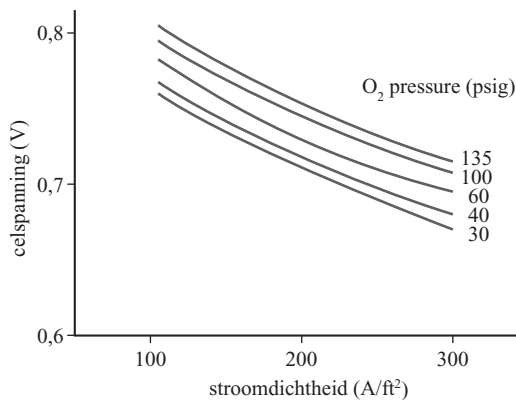
Koeling is in de PEM-cel nodig om een constante werkingstemperatuur van ongeveer 80 °C vast te houden. De verschillende soorten PEM-cellen hebben een rendement dat ligt tussen 50 tot 68%. Het elektrisch rendement van het volledige systeem (dus inclusief reformer) is in de orde van 35 tot 45%.

Opvallend is de hoge stroomdichtheid, die ook een hoge vermogensdichtheid inhoudt. Een compacte PEM-stack kan een relatief groot vermogen produceren.

De restwarmte van de PEM-cel is lage temperatuurwarmte (70 °C). Warmte van dit temperatuurniveau kan alleen gebruikt worden voor toepassingen zoals sanitair warm water, vloerverwarming of voertuigverwarming; productie van stoom is onmogelijk.

Temperatuur en druk zijn van invloed op de werking van de cel. Een hogere temperatuur veroorzaakt een weerstandsafname en een lagere CO-resorptie (gunstig), maar de migratiesnelheid van de componenten door het membraan heen bereikt eerder zijn maximum, wat de werking weer negatief beïnvloedt. Dit laatste maakt operationele temperaturen boven ongeveer 95° onmogelijk.

De cellen werken bij hogere druk ook effectiever. Een toename van de zuurstofdruk van 3 naar ongeveer 10 atmosfeer (30 tot 135 psi) verbetert de werking met zo'n 30% (figuur D.9). De operatie onder hogere druk brengt echter ook kosten met zich mee en lijkt voorbehouden aan stationaire toepassingen. Voor kleinere systemen is dit commercieel gezien niet rendabel.



FIGUUR D.9

Effect van een toename van de zuurstofdruk van 3 atm. (30 psi) naar 10 atm. (135 psi) op spanning en stroom (vermogen)

Samenvattend zien we voor een PEM-brandstofcelsysteem de volgende voordelen.

- Van alle brandstofcellen bereikt de PEM de hoogste stroom- en vermogensdichtheid, wat een compacte bouw van de cel mogelijk maakt.
- De lage werkingstemperatuur van de PEM heeft een gunstige invloed op de opstarttijd, die enkele minuten bedraagt.
- De vaste elektrolyt biedt het voordeel van een eenvoudige constructie van de brandstofcel. De elektrolyt zorgt voor een goede scheiding tussen de twee inkomende gastromen en maakt eveneens werking onder druk mogelijk. Dit komt de prestaties van de cel duidelijk ten goede.

Nadelen zijn er echter ook.

- De elektroden voor de PEM-cel worden voorzien van platina als katalysator. De elektroden zijn zeer gevoelig voor CO vergiftiging, aangezien CO bij de werkingstemperatuur van de PEM zeer gemakkelijk bindt aan de Pt-katalysator. Daarom moet de concentratie aan CO in de voedingsgassen kleiner zijn dan 10 ppm.
- Een ander nadeel van platina is de prijs van dit materiaal, waarvan het gebruik zo veel mogelijk beperkt moet worden om de kostprijs van de cel te drukken. Tegenwoordig bereikt men waarden van 0,1 mg Pt/cm<sup>2</sup>.
- Door het lage temperatuurniveau zijn de toepassingen als WKK-eenheid eerder beperkt; voor verwarming zijn er wel mogelijkheden.

Het mechanisme van de achteruitgang van de brandstofcellen in de loop van de tijd is nog niet volledig begrepen. Vermoedelijk gaat de activerende werking van het katalyserende Pt in de loop van de tijd achteruit; nemen de ohmse verliezen mogelijk toe en gaat de transportcapaciteit van het membraan op den duur achteruit.



### Voorbeeld D.1

In het Rotterdamse Botlekgebied draait sinds 2012 's werelds grootste brandstofcelcentrale, een PEM-brandstofcelcentrale van 50 MW. Als eerste stap hiertoe had het in Arnhem gevestigde NedStack eind 2004 een eerste brandstofcel-stack gekoppeld aan de elektrolyse-pilot-plant van Akzo Nobel Research, eveneens in Arnhem. De proefnemering was positief, en in 2005 en 2006 volgde uitbreiding van de modules tot

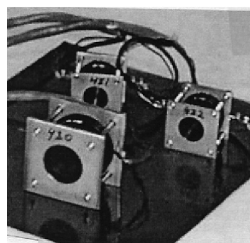
basiseenheden van bijvoorbeeld 5 MW. Op deze wijze kwam men tot een brandstofcelcentrale van 50 MWe (piekvermogen 200 MWe) in het Botlekgebied die in principe voldoende elektriciteit kan opleveren voor alle huishoudens van Rotterdam. De grootste stroomafnemer is overigens Akzo-Nobels elektrolyse-chloorfabriek, waarnaast de centrale is gebouwd. De PEM-centrale krijgt veel van zijn waterstof aangeleverd door dezelfde chloorfabriek, waar het gas als bijproduct bij de elektrolyse van de keukenzoutoplossing ontstaat.

### Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) systeem

De PEMFC lijkt zeer geschikt voor mobiele toepassingen, al is de opslag van waterstof niet gemakkelijk. Methanol biedt als opgeslagen energiedrager in het voertuig echter grote voordelen ten opzichte van de 'on board' opslag van waterstof:

- voor dezelfde actieradius is het opslagvolume voor methanol zes maal kleiner dan voor waterstof;
- methanol is vloeibaar bij omgevingsdruk, terwijl waterstof bij zeer hoge drukken (tot 300 bar) of bij zeer lage temperaturen (20K) moet worden opgeslagen;
- methanol zou gebruik kunnen maken van de bestaande infrastructuur (leidingen en tankstations), terwijl waterstof de uitbouw van een volledig nieuwe infrastructuur vereist.

Met de voordelen van het gebruik van methanol in gedachten is gezocht naar de directe elektrochemische oxidatie van methanol. De DMFC (figuur D.10) maakt gebruik van dezelfde vaste elektrolyt als de PEMFC. In tegenstelling echter tot andere brandstofceltypes ondergaat niet waterstof maar methanol de elektrochemische oxidatie met water tot  $\text{CO}_2$ . Daarbij komen protonen vrij die door de elektrolyt migreren naar de kathode, waar ze met zuurstof reageren tot water.



FIGUUR D.10  
Een drietal kleine  
methanol fuel cells  
(DMFC's)

Een DMFC-systeem bevat naast de stack nog voorzieningen voor de aan- en afvoer van de reagentia, voor de  $\text{CO}_2$ -afscheiding uit het methanol-watmengsel na de migratie langs de anode, voor de koeling van de stack, voor de regeling van de waterhuishouding en een inverter indien wisselspanning gewenst is.

De methanol wordt in waterige oplossing (concentratie: ongeveer 1 Molair) aan de brandstofcel toegevoerd. De oplossing is ofwel in vloeibare (ca 80 °C), ofwel in gasvormige toestand (120 tot 130 °C). In de gasvormige toestand kan een hogere vermogensdichtheid gerealiseerd worden, maar het systeem wordt complexer, aangezien de  $\text{CO}_2$ -afscheiding veel eenvoudiger is als de methanol in vloeibare toestand aanwezig is.

De ideale celspanning voor de oxidatie van methanol is 1,215 V; deze waarde ligt dus zeer dicht in de buurt van de waarde voor waterstof (1,228 V).

Men is tot nu toe nog niet gekomen tot een volledig functionerend DMFC-systeem; voorlopig heeft men proeven uitgevoerd op afzonderlijke cellen, waarbij elektrische rendementen van 20 tot 30% behaald werden. De vermogensdichtheden zijn echter aanmerkelijk slechter dan bij PEM-cellen: typische waarden zijn 200 mA/cm<sup>2</sup> bij een spanning van 0,4 V.

Voor de DMFC kunnen we de volgende voor- en nadelen aangeven.

#### *Voordelen*

- Het grootste voordeel van de DMFC is het ontbreken van een reformer in het systeem, waardoor veel ruimte en kosten kunnen bespaard worden.
- De relatief lage temperatuur maakt een snelle opstart (binnen enkele minuten) mogelijk. Afhankelijk van de temperatuur van de brandstofcel (typisch 80 °C voor vloeibaar methanol en 130 °C voor gasvormig methanol) komen verschillende WKK-toepassingen in aanmerking.
- De vaste elektrolyt biedt dezelfde voordelen als voor de PEMFC. Wel merken we op dat de migratie van methanol door de elektrolyt heen beter moet worden tegengehouden om tot voldoende celspanningen en stroomdichtheden te komen. Mogelijk moeten daarvoor nieuwe, selectieve elektrolyten worden ontwikkeld.

#### *Nadelen*

- Ook voor deze lage-temperatuur-brandstofcel zijn vrij grote hoeveelheden aan kostbaar katalysatormaterialen (Pt, Ru) nodig vanwege de trage anodereactie. Dit heeft een sterke invloed op de materiaalprijs.
- De vermogensdichtheden van de DMFC's zijn voorlopig nog laag in vergelijking met de PEM's. Er wordt nu gestreefd naar waarden voor de vermogensdichtheid van 200 mW/cm<sup>2</sup> bij celspanningen van 500 tot 600 mV.
- De DMFC kan uitsluitend op methanol werken (geen fuel flexibility).

#### **Phosphoric-Acid-Fuel-Cell (PAFC) systeem**

De PAFC is een brandstofcel die als elektrolyt geconcentreerd fosforzuur bevat. De werkingstemperatuur bedraagt ongeveer 200 °C.

Van alle brandstofceltypes is de PAFC als enige reeds commercieel beschikbaar in de vorm van de 200 kWe-PC25 brandstofcel. De meeste generatoren lopen van 50 tot 200 kW. Inmiddels heeft men ook eenheden van 1 tot 11 MW gemaakt; deze zijn nog experimenteel. Producenten zijn de Fuel Cells Corporation (US) en Toshiba (in combinatie met Fuji) en Mitsubishi Electric Corporation in Japan.

De PC25 wordt hier beschouwd als standaarduitvoering voor de PAFC en aan de hand daarvan zullen we de PAFC verder bespreken.

Tabel D.2 geeft een beknopt overzicht van de materialen die voor de PAFC-cel worden toegepast. In historisch perspectief valt de enorme Pt-reductie op die men heeft weten te realiseren.

TABEL D.2 Celonderdelen van de fosforzuur-brandstofcel en de ontwikkelingen in de laatste 40 jaar

Component	Ca. 1965	Ca. 1975	Thans
Anode	PTFE-gebonden Pt 9 mg Pt/cm <sup>2</sup>	PTFE-gebonden Pt/C Vulcan 72 <sup>a</sup> 0,25 mg Pt/cm <sup>2</sup>	PTFE-gebonden Pt/C Vulcan 72 <sup>a</sup> 0,1 mg Pt/cm <sup>2</sup>
Kathode	PTFE-gebonden Pt 9 mg Pt/cm <sup>2</sup>	PTFE-gebonden Pt/C Vulcan 72 <sup>a</sup> 0,5 mg Pt/cm <sup>2</sup>	PTFE-gebonden Pt/C Vulcan 72 <sup>a</sup> 0,5 mg Pt/cm <sup>2</sup>
Elektrodedrager	Ta-bevattende stof	Koolstofpapier	Koolstofpapier
Elektrolytdrager	Glasvezel	Koolstofpapier	Koolstofpapier
Elektrolyt	85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	99,7% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Een PAFC-systeem bestaat uit de PAFC-stack, een voorziening voor gasbereiding met reformer, CO-shiftreactor en ontzwaveling, koelapparatuur, regelapparatuur en wisselspannings-elektronica.

De bereiding van de waterstof vindt net als bij de andere types plaats in een klassieke reformer; bij stationaire toepassingen is de temperatuur veel hoger dan bij mobiele: namelijk ongeveer 900 °C. Daarin wordt methaan met stoom omgezet tot H<sub>2</sub> en CO. Aangezien het rendement sterk terugvalt bij CO-concentraties hoger dan 2 vol%, volgt na de reforming een omzetting van CO naar CO<sub>2</sub> in een shiftreactor bij een temperatuur van ongeveer 400 °C.

De waterstof reageert in de brandstofcel met zuurstof tot waterdamp. Deze waterdamp wordt constant afgevoerd, na opvang opnieuw gedemineraliseerd en toegevoerd aan de reformer en aan de shiftreactor. De warmte wordt via een warmtewisselaar afgegeven aan een secundair circuit.

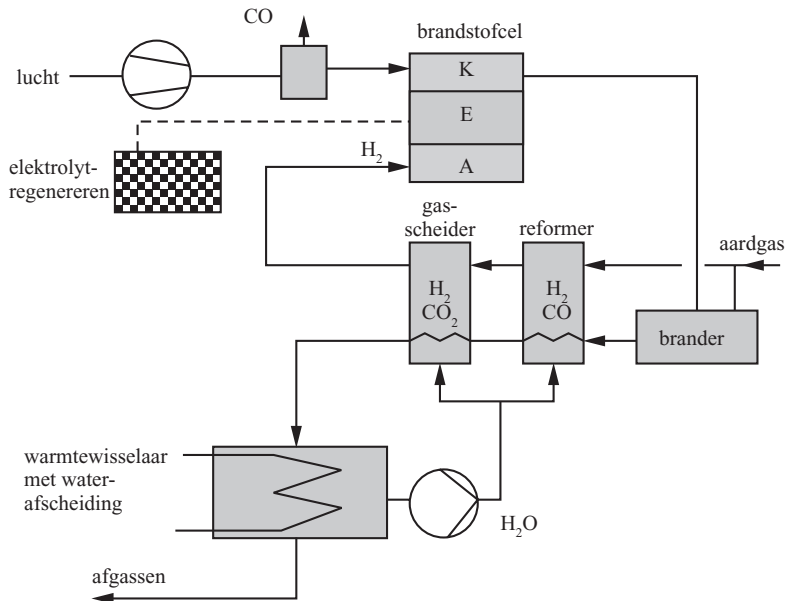
De PAFC haalt een elektrisch celrendement van 55%. Het elektrisch systeemrendement bedraagt 40% en ligt daarmee tamelijk laag in vergelijking met andere brandstofceltypes.

Door de werkingstemperatuur van 200 °C biedt de PAFC echter ook een aanzienlijk warmtepotentieel, hetgeen we verderop bespreken.

In figuur D.11 staat een overzicht van de componenten van een PAFC-opstelling.

Naast voordelen en positieve aspecten van PAFC die hierboven reeds werden besproken (commercieel beschikbaar en goede mogelijkheden voor cogeneratie) moeten we de volgende nadelen vermelden.

- De anode is gevoelig voor CO-vergiftiging; om die reden moet de CO-concentratie in het anodegas beperkt blijven tot 2 vol%.
- De anode wordt ook vervuild door zwavel in de vorm van COS of H<sub>2</sub>S. Daarom mag het anodegas hoogstens 50 ppm aan COS en H<sub>2</sub>S samen bevatten of 20 ppmv H<sub>2</sub>S.
- De PAFC-elektroden maken gebruik van Pt als katalysator, hetgeen de kostprijs hoger maakt.



FIGUUR D.11

De componenten van de PAFC-opstelling

- De werkingstemperatuur is aanzienlijk hoger dan die van de lage-temperatuur-brandstofcellen (AFC, PEM, DMFC). Dit impliceert langere opstarttijden (3 tot 4 uur bij koude start).
- De vermogensdichtheid van de PAFC is relatief laag; de hoge stroomdichtheid uit figuur D.2 werd alleen bereikt op laboratoriumschaal. In praktijk is de stroomdichtheid beperkt tot  $300 \text{ mA/cm}^2$ .

De PAFC lijkt het meest aangewezen als WKK-installatie en in mindere mate als installatie voor kleinschalige vermogenopwekking. Mobile toepassingen lijken slechts een kleine kans te maken.

De nu al verkrijgbare PC25 is de eerste brandstofcel op de markt. De PC25 werd ontwikkeld door de Amerikaanse firma ONSI, die eigendom is van Toshiba en United Technologies. In Europa ligt de distributie bij het Italiaanse bedrijf Ansaldo-CLC. Tabel D.3 vat de belangrijkste kenmerken van de PC25 samen.

Zoals blijkt uit tabel D.3 kunnen bij WKK zeer hoge totale opbrengsten bereikt worden, bij een kracht/warmte-verhouding van ongeveer 1. Hierbij moet opgemerkt worden dat het geleverde warmtevermogen afhankelijk is van de temperatuur waarop de warmte moet geleverd worden en van het elektrisch vermogen.

De spanning neemt toe bij hogere druk volgens:

$$\Delta V = K \cdot \log P \quad (\text{constante } K = \text{ongeveer } 140 \text{ mV}; P \text{ in Pa})$$

De temperatuurafhankelijkheid is veel geringer:

$$\Delta V = L \cdot \log T \quad (\text{constante } L = \text{ongeveer } 1,15 \text{ mV}; T \text{ in K})$$

TABEL D.3 Kengetallen van de PC25C

Brandstof	Aardgas, stortgas, methaan
Temperatuur	200 °C
Druk	1 atm
Elektrisch vermogen	200 kW
Thermisch vermogen	max. 220 kW
Elektrisch rendement	40%
Totale energetische opbrengst	max. 85%
Maten	5,5m · 3m · 3m
Gewicht	ca. 18 ton
Werking	Eilandbedrijf of netgekoppeld

In een aantal landen is het verder ontwikkelen van deze brandstofcel op een laag pitje gezet omdat men er niet in slaagde de kosten omlaag te brengen. Alleen in Japan vindt nog verdere ontwikkeling plaats.

### Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) systeem

De MCFC is een hoge-temperatuur-brandstofcel die gesmolten alkalicarbonaten als elektrolyt bevat (meest kaliumcarbonaat). De bedrijfstemperatuur bedraagt ongeveer 650 °C. Deze temperatuur is nodig voor het geleidingsvermogen van de cel. De MCFC wordt soms de 'tweede generatie' brandstofcel genoemd, omdat men verwacht dat ze als eerste na de PAFC het stadium van de commercialisering zal bereiken.

De belangrijkste onderdelen van een MCFC-systeem zijn: de MCFC-stack, koelapparatuur, een regeling en wisselspanningselektronica.

Het meest opvallende is dat er geen uitwendige reformer meer nodig is; door de hoge werkingstemperatuur vindt omzetting van brandstof naar waterstof in het inwendige van de brandstofcel zelf plaats. De reforming vergt in dit geval dus geen extra brandstof, dit heeft een verhoging van het systeemrendement tot gevolg.

De inwendige reforming heeft een tweede voordeel. Omdat de brandstofcelreactie exotherm is en de reformingsreactie endotherm, wordt de brandstofcel-stack chemisch gekoeld door de reforming. Daardoor is de koelbehoefte en bijgevolg het eigen verbruik aan elektriciteit van het systeem lager en het rendement navenant hoger.

Daarbij komt nog dat door de werking van de cel constant waterstof verbruikt wordt met als gevolg dat het evenwicht van de reformingsreactie naar rechts verschuift. Daardoor vindt de omzetting van aardgas (meest gebruikt als brandstof) naar waterstof praktisch volledig plaats. Het aardgas mag geen contaminanten bevatten; het voorkomen van bijvoorbeeld  $C_2H_6$  en  $C_3H_8$  in het aardgas geeft geen problemen. Door de hoge temperatuur is er geen noodzaak tot het gebruik van edelmetalen katalysatoren (Pt) voor de electrochemische oxidatie en reductie.

Bij de interne reforming onderscheidt men indirecte interne reforming (IIR) en directe interne reforming (DIR). Bij indirecte interne reforming is de brandstofomzetting ruimtelijk gescheiden van de anode, bij de directe interne reforming niet. Directe interne reforming levert een betere omzetting tot waterstof, omdat het evenwicht van de reforming zoals boven aangegeven constant naar rechts verschoven wordt, maar het maakt de constructie van de cel ingewikkelder.

In figuur D.12 staat een schematisch overzicht van een MCFC-opstelling. Figuur D.13 toont een principeschets van een MCFC die een directe en een indirecte reforming combineert; de uitlaatgassen van de indirecte reformer worden toegevoerd aan de directe reformer.

Op dit ogenblik is interne reforming bij de MCFC slechts mogelijk bij omgevingsdruk, terwijl externe reforming, die de werkingskarakteristiek van de brandstofcel verbetert, een druk tot 3 bar mogelijk maakt.

De gassen aan de uitlaat van de kathode worden in een warmtewisselaar gekoeld. De warmte die daarbij vrijkomt, kan gebruikt worden voor opwekking van stoom op een temperatuur tot 550 °C. Deze stoom kan dan geëxpandeerd worden in een stoomturbine voor een bijkomende productie van elektriciteit. De stoom aan de uitlaat van de turbine kan gebruikt worden als processtoom.

De MCFC bereikt een elektrisch celrendement van 65%. Het elektrisch systeemrendement bedraagt 55 tot 60%, respectievelijk bij externe en interne reforming.

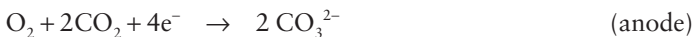
Dankzij de hoge temperaturen kan stoom tot bij temperaturen van 550 °C opgewekt worden. Daarbij dient opgemerkt dat elektrische rendementen tot 65% mogelijk zijn wanneer de vrijkomende warmte in een stoomcyclus voor bijkomende elektriciteitsproductie zorgt. De warmte kan overigens ook gebruikt worden voor de productie van processtoom.

In de VS, Duitsland, China en Japan zijn diverse bedrijven (Fuel Cell Corp, MTU/RWE, Ansaldo, IHI) bezig met de ontwikkeling van een commerciële unit; in eigen land is Brandstofcel Nederland BV (BCN) ermee bezig.

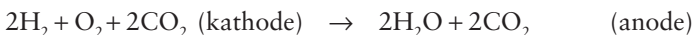
De halfreacties zijn:



en



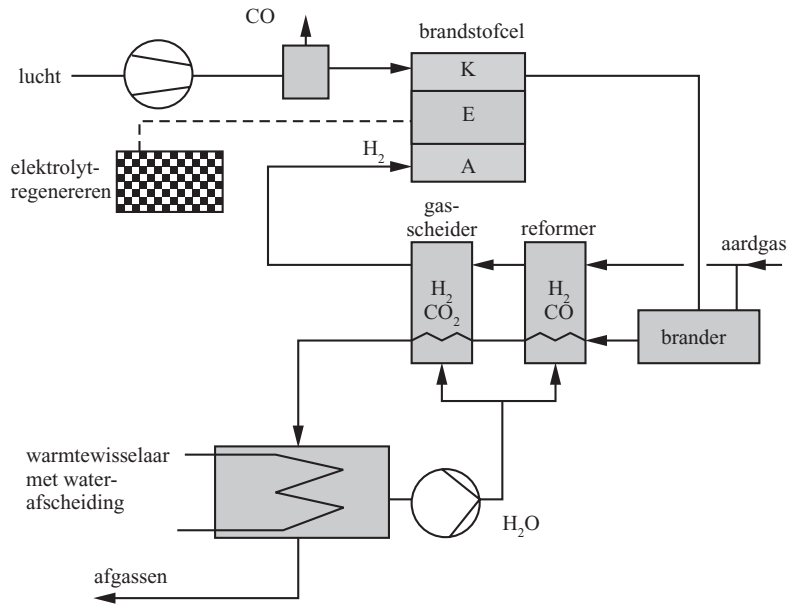
Met als resultaat:



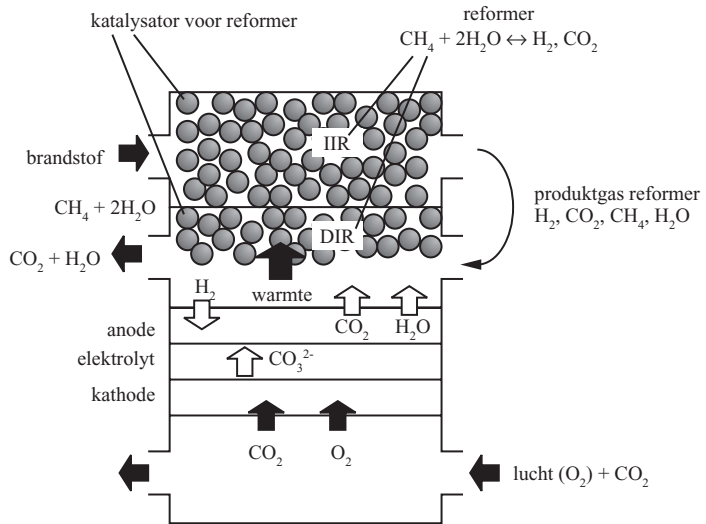
De voordelen van de MCFC zijn de volgende.

- De hoge werkingstemperatuur laat interne reforming toe, met hoge systeemrendementen.
- Er is restwarmte aanwezig op een hoog temperatuurniveau, wat een breed scala van toepassingen mogelijk maakt.





FIGUUR D.12  
Belangrijkste componenten van de MCFC. De reformer is in de meeste gevallen een zogeheten inwendige reformer



FIGUUR D.13  
Combinatie van directe en indirecte interne reforming bij een MCFC [HIRS-99]

- Men maakt praktisch uitsluitend gebruik van goedkope, niet-edelmetalen katalysatoren, voornamelijk nikkel. Dit is een wezenlijk voordeel ten opzichte van lage-temperatuur-brandstofcellen.
- In tegenstelling tot de andere hoge-temperatuur-brandstofcel, de SOFC (zie volgende paragraaf), is de werkingstemperatuur laag genoeg om gebruik te kunnen maken van klassieke materialen zoals roestvrij staal dat bestand is tegen de corrosieve werking van het elektrolyt. Bij SOFC's is men verplicht keramische materialen te gebruiken.

- De hoge temperatuur zorgt voor een gemakkelijke reforming en een grote variëteit aan brandstoffen komt in aanmerking.

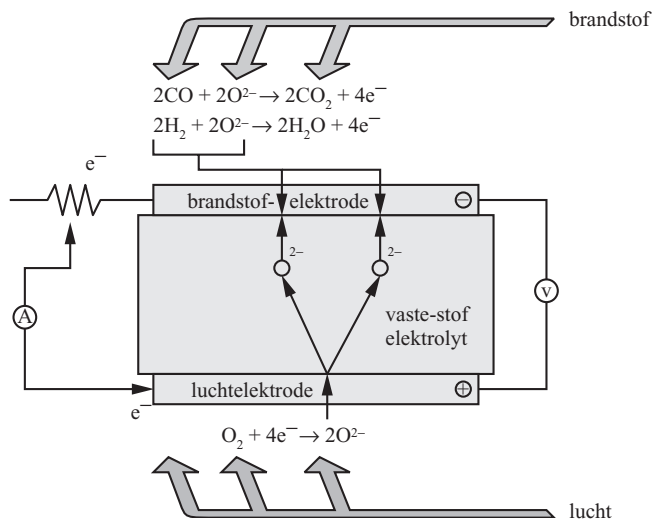
De MCFC heeft ook enkele nadelen.

- De hoge corrosiviteit van de elektrolyt zorgt voor een zware belasting van materialen waaruit de brandstof-stack is opgebouwd. Vooral de NiO-anode lost gemakkelijk op door de inwerking van de elektrolyt. Met het oog op een aanvaardbare levensduur moeten de materialen corrosiebestendiger worden.
- De opstarttijd bedraagt 10 uur vanwege van de hoge werkingstemperatuur.
- De stroomdichtheid is beperkt in vergelijking met andere brandstofcellen. Daaruit volgt een lage vermogendichtheid, en een relatief groot celoppervlak.

### Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) systeem

De SOFC is een hoge-temperatuur-brandstofcel die gebruikmaakt van een vaste elektrolyt. De werkingstemperatuur bedraagt normaal tussen 800 en 1000 °C, hoewel men tegenwoordig onderzoek doet naar lagere werkingstemperaturen (650 °C).

Naast de afzonderlijke cellen omvat een SOFC-systeem de volgende elementen: een koelvoorziening, regelapparatuur en wisselspanningselektronica. Een schematische voorstelling van de SOFC staat in figuur D.14.



FIGUUR D.14  
Werkingsprincipe van  
de zwaveloxide  
brandstofcel

Aangezien de SOFC, net als de MCFC, een voldoende hoge werkingstemperatuur heeft, is er geen noodzaak voor een uitwendige reformer; de reforming vindt plaats in de brandstofcel zelf (voorreforming is overigens in de huidige proefmodellen gebruikelijk). De reformingsreactie, die endotherm is, zorgt net als bij de MCFC voor een chemische koeling van de exotherme celreactie.

De hoge temperaturen hebben tot gevolg dat de reactieproducten en de overblijvende reagentia nog op verschillende wijzen gebruikt kunnen worden. Er zijn mogelijkheden voor stoomproductie en voor nageschakelde stoom- en gascycli om zo veel mogelijk elektriciteit<sup>2</sup> op te wekken.

2. Zogeheten bottoming cycles.

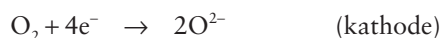
De SOFC haalt elektrische celrendementen van 60 tot 65% en elektrische systeemrendementen tot 55%.

Met een nageschakelde gascyclus (16%) en stoomcyclus (9%) kan het elektrisch rendement volgens [LEDJ-95] met 25% verhoogd worden, hetgeen in rendementen resulteert die met klassieke technologieën niet haalbaar zijn.

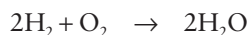
De electrochemische halfreacties zijn:



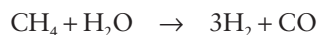
en



resultierend in



Als brandstof komen onder meer koolmonoxide (CO) en methaan in aanmerking. Een elegante optie is de productie van waterstof via de methaan-reformingreactie



De materialen in tabel D.4 en D.5 geven een indruk van het experimentele en high-tech karakter van de cel.

TABEL D.4 Anode- en kathodematerialen

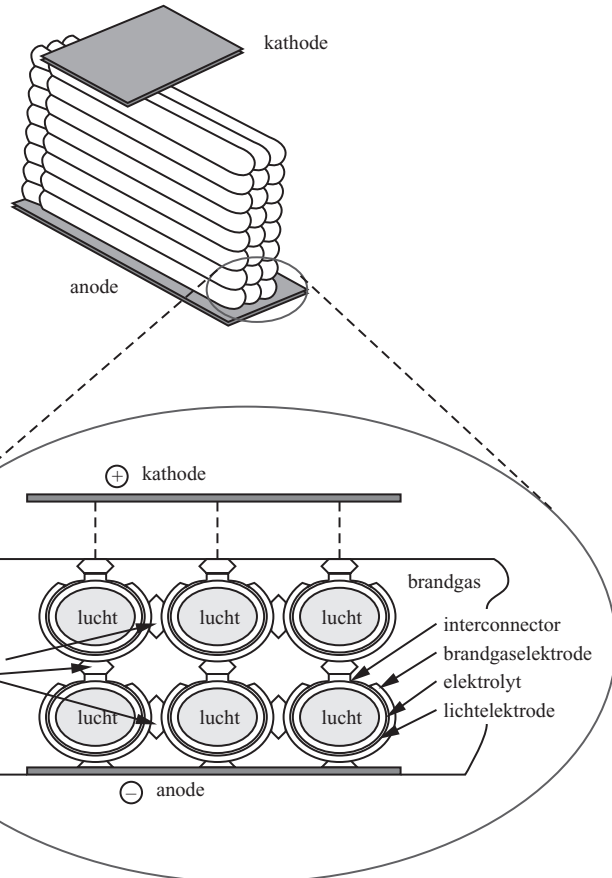
Component	Ca. 1965	Ca. 1975	Thans
Anode	Poreuze Pt	Ni/ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> gestabiliseerd met Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8 mol%) Lage uitzetting, 30-40 μm dik
Kathode	Poreuze Pt	ZrO <sub>2</sub> gestabiliseerd met presodium-oxide en bekleed met speciaal SnO	Gedoteerd lanthaan-manganiet, diverse behandelingen, 30-40% porositeit

TABEL D.5 Materialen voor electrolyt en randcomponenten

Component	Ca. 1965	Ca. 1975	Thans
Electrolyt	ZrO <sub>2</sub> gestabiliseerd met Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,5 mm dik	ZrO <sub>2</sub> gestabiliseerd met Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> gestabiliseerd met Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8 mol%) Lage uitzetting, 30-40 μm dik
Celverbindingen	Pt	Kobaltchromiet, mangaan gedoteerd	Gedoterd lanthaanchromiet; circa 100 μm dik

Vanwege de complexe warmtehuishouding heeft een vlakke-plaatconcept voor een SOFC-installatie bepaalde nadelen. In figuur D.15 staat een vereenvoudigd schema van het Siemens/Westinghouse buisconcept; proefnemingen (onder andere in Wester-

voort, EDB/ELSAM-project) zijn succesvol geweest; marktintroductie vindt naar verwachting over enkele jaren plaats.



FIGUUR D.15

Het buisconcept van Siemens/Westinghouse. Bij NUON in Westervoort heeft een van de testcycli plaatsgevonden (november 1998 – januari 2001), waarbij de machine 16500 uur heeft gedraaid

De SOFC heeft de volgende voordelen:

- de voordelen van de hoge werkingstemperatuur zijn dezelfde als bij de MCFC, namelijk de mogelijkheid tot interne reforming en een brede waaier van mogelijke toepassingen;
- de vaste elektrolyt heeft als voordeel dat de bouw van de cel eenvoudig is en laat relatief eenvoudig een werking onder druk toe;
- evenals bij de MCFC kunnen in de DMFC diverse mogelijke brandstoffen worden toegepast.

De elektrolyt vertoont het hoogste geleidingsvermogen bij hoge temperaturen. Dit verklaart de werkingstemperatuur van 1000 °C. Men probeert tegenwoordig ook de werkingstemperatuur te verlagen tot 650 °C zodat goedkopere materialen gebruikt kunnen worden voor de diverse celonderdelen.

De lagere geleidbaarheid van de elektrolyt bij 650 °C moet dan gecompenseerd worden door een dunnere elektrolytlaag.

Als nadelen vermelden we:

- de uitzettingscoëfficiënten van de diverse materialen zijn verschillend, zodat bij hoge temperaturen problemen ontstaan om de constructieve integriteit te bewaren;
- de hoge werkingstemperatuur resulteert in lange opstarttijden (10 tot 14 uur). Bij een werkingstemperatuur van 1000 °C is men gedwongen om keramische materialen te gebruiken, die zeer bros zijn;
- de grote thermische spanningen waaraan de onderdelen onderworpen zijn, beperken de levensduur van de cel.

In tabel D.6 zetten we de diverse eigenschappen van de behandelde brandstofceltypen nog eens naast elkaar.

TABEL D.6 Overzicht van eigenschappen van de belangrijkste brandstofceltypen

Celtype Tech- nologie	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	KOH	Vast polymeer	Vast polymeer	Fosforzuur	Gesmolten alkalicarbonaten	ZrO <sub>2</sub> gestabiliseerd
T (°C)	60-80 °C	60-80 °C	80-130 °C	ca. 200 °C	580-730 °C	700-1000 °C
Opstarttijd	2-10 min.	2-10 min.	2-10 min.	4-5 uur	9-12 uur	10-15 uur
Brandstof	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , LPG, CH <sub>3</sub> OH, enz.	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , LPG, enz.	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , LPG, CH <sub>3</sub> OH, enz.	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , LPG, CH <sub>3</sub> OH, enz.
Reformer bij aardgas	extern	extern	–	extern	intern	intern
Oxidans	O <sub>2</sub> , lucht (zuiver !)	O <sub>2</sub> , lucht	O <sub>2</sub> , lucht	O <sub>2</sub> , lucht	O <sub>2</sub> , lucht	O <sub>2</sub> , lucht
Elektrisch rendement	Cel:60-70% Sys:47-60%	Sys:30-40%	Cel:20-30%	Cel:50-60% Sys:35-45%	Cel:60-70% Sys:45-60%	Cel:60-67% Sys:35-60%
Stroomdichtheid (0,7 V)	1 .. 2 A/cm <sup>2</sup>	< 0,5 A/cm <sup>2</sup>	< 0,5 A/cm <sup>2</sup>	< 0,3 A/cm <sup>2</sup>	< 0,2 A/cm <sup>2</sup>	tot 1,4 A/cm <sup>2</sup>
Vermogensdichtheid	0,1 W/cm <sup>3</sup>	< 0,5 W/cm <sup>3</sup>	< 0,2 W/cm <sup>3</sup>	< 0,3 W/cm <sup>3</sup>	< 0,3 W/cm <sup>3</sup>	tot 1,0 W/cm <sup>3</sup>
Degradatie	niet bekend	ca. 1%/1000 h	niet bekend	< 5%/1000 h	ca. 1%/1000 h	< 0,1%/1000 h
Verhouding kracht/warmte	niet bekend	ca. 1 op 1	niet bekend	ca. 1 op 1	ca. 1 op 2	1 op 2 tot 1 op 4
Levensduur	tot ca. 15 000 uur	tot 40 000 uur	nog niet bekend	tot 70 000 uur	tot 40 000 uur	40 000 – 80 000 uur
Stand van zaken	prototypes	eenheden tot 200 MWe	lab-schaal	tot ca. 1 MWe	demo-eenheden tot 2,5 MWe	testeenheden tot 2,5 MWe

